



HAL
open science

Accumulateur lithium-ion à cathode de fluorures de métaux de transition

Diane Delbegue

► **To cite this version:**

Diane Delbegue. Accumulateur lithium-ion à cathode de fluorures de métaux de transition. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2017. Français. NNT : 2017CLFAC046 . tel-01725828

HAL Id: tel-01725828

<https://theses.hal.science/tel-01725828>

Submitted on 7 Mar 2018

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

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

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 918

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par DELBEGUE Diane

Diplômée du Master Recherche et développement en matériaux pour l'énergie

Accumulateur lithium-ion à cathode de fluorures de métaux de transition

Soutenue publiquement le 25/09/2017, devant la commission d'examen.

Rapporteurs : M. Lorenzo STIEVANO, Professeur – Université de Montpellier
Mme Sandrine BERTHON-FABRY, Enseignante Chercheuse –MinesParitech
M. Marc LEBLANC, Professeur, Université du Mans
Mme Barbara LAIK, Maitre de conférences, Université Paris Est Créteil
M. Fabrice LEROUX, Directeur de Recherches CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Directrice de thèse : Mme Katia GUERIN, Maitre de conférences, Université Clermont Auvergne

Invités : M. Pierre BONNET, Maitre de conférences, Université Clermont Auvergne
M. Bernard SIMON, Ingénieur de recherche, SAFT Bordeaux
Mme Céline CENAC-MORTHE, Ingénieur de recherche, CNES Toulouse
Mme Stéphanie BELIN, Ingénieur de recherche, SYNCHROTRON Soleil, St Aubin

Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans différentes contributions, je souhaite tout d'abord remercier le Centre National d'Etudes Spatiales et plus particulièrement Céline Cenac-Morthé de m'avoir permis d'effectuer ce travail de thèse.

Je tiens également à présenter mes remerciements les plus sincères à l'ensemble des membres du jury. Je suis très honorée que M. Marc Leblanc, Professeur à l'université du Mans, ai accepté de présider ce jury de thèse.

Je remercie Mme Sandrine Berthon-Fabry, enseignante chercheuse des MinesParitech et M. Lorenzo Stievano, Professeur à l'université de Montpellier d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Je remercie M. Bernard Simon, ingénieur de recherche, pour s'être déplacé et pour son expertise lors de la soutenance.

Je voudrais aussi remercier M. Moulay Tahar Sougrati, ingénieur de recherche, pour son implication et sa disponibilité pour les mesures de spectroscopie Mössbauer, et Mme Barbara Laik, enseignante chercheuse à l'université Paris Est Créteil, pour les tests électrochimiques réalisés à l'ICMPE.

Je tiens particulièrement à remercier Mme Stéphanie Belin, ingénieur de recherche, pour son implication et sa disponibilité lors de ma venue au synchrotron SOLEIL et par la suite pour l'exploitation des résultats. Je remercie également M. Fabrice Leroux, Directeur de recherches CNRS et directeur de l'ICCF de nous avoir accompagné au synchrotron et de sa disponibilité lors de l'exploitation des résultats.

Je voudrais remercier très sincèrement Mme Katia Guérin Araujo Da Silva, directrice de cette thèse pour ses conseils toujours pertinents, son implication, et sa disponibilité tout au long de ces trois années.

Mes remerciements s'adressent également à M. Pierre Bonnet et Mme Malika El-ghozzi pour leur contribution dans l'encadrement de cette thèse et pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir.

Je voudrais également remercier M. Rodolphe Thirouard, technicien universitaire et M. Joël Cellier, assistant ingénieur CNRS, pour leur disponibilité et leur aide technique.

Je remercie l'ensemble des membres « permanents » de l'équipe fluor pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de ces trois années.

Je remercie Fabien et Quentin, les « stagiaires » pour leur aide et leur travail.

J'exprime toute ma sympathie aux différentes personnes que j'ai pu côtoyer au cours de cette thèse et dont j'ai partagé le bureau : Maï, Michaël, Ayoub, Anaïs, Yasser, Léa, Jérémy, Elodie mais aussi Martial, Barros, Tomy, Jean-Michel, Gustavo, Achour et bien-entendu Super Patate et Roger la Grenouille...

Table des abréviations

ATG: Analyse ThermoGravimétrique

BJH : Barrett, Joyner et Halenda

CNT : Nanotube(s) de carbone

DFT : Density Functional Theory Calculations

DMC : Diméthyl Carbonate

DRX : Diffraction des Rayons X

EC : Carbonate d'Éthylène

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure

GGA : Generalized Gradient Approximation

GITT : Galvanostatic Intermittent Titration Technique

HTB-FeF₃ : Structure Bronze Hexagonal de Tungstène

IR : Infrarouge

LTO : Li₄Ti₅O₁₂

MCR-ALS : Multivariable Curve Resolution - Alternating Least Squares

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

PC : Carbonate de Propylène

PDF : Fonction de Distribution de Paires

PVDF : fluorure de polyvinylidène

pyr-FeF₃ : Structure pyrochlore

r-FeF₃ : Structure rhomboédrique

SEI : Interface d'électrolyte solide

XAS : Spectroscopie d'absorption des rayons X

Sommaire

Sommaire

| | |
|---|-----|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : Etude bibliographique | 6 |
| 1. Introduction..... | 8 |
| 2. Accumulateurs Li-ion et cathodes actuelles | 9 |
| 3. Fluorures de fer et analogues : variétés et voies de synthèse..... | 16 |
| 4. Propriétés électrochimiques et mécanismes électrochimiques des composés précités | 27 |
| Chapitre II : Phases FeF_3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion..... | 42 |
| 1. Introduction..... | 44 |
| 2. Phase rhomboédrique : r- FeF_3 | 44 |
| 3. Phase Bronze Hexagonale de Tungstène : HTB- FeF_3 | 54 |
| 4. Phase pyrochlore : pyr- FeF_3 | 63 |
| 5. Phase hydratée $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 72 |
| 6. Conclusion | 77 |
| Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF_3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques..... | 79 |
| 1. Introduction..... | 81 |
| 2. Synthèse des matériaux | 81 |
| 3. Caractérisations structurales | 83 |
| 4. Caractérisations texturales..... | 91 |
| 5. Etude des performances électrochimiques | 94 |
| 6. Discussion et conclusion | 107 |
| Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées..... | 111 |
| 1. Introduction..... | 113 |
| 2. Synthèses des phases $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ selon trois voies de synthèse différentes..... | 114 |
| 3. Phases lithiées, synthèse par broyage mécanique | 124 |
| 4. Tests en batterie..... | 139 |
| 5. Discussion et conclusion | 143 |
| Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion | 145 |

Sommaire

| | |
|---|-----|
| 1. Etude du mécanisme : enjeux et premiers travaux | 147 |
| 2. Principe de la spectroscopie d'absorption X (XAS) | 148 |
| 3. Enregistrement des échantillons..... | 152 |
| 4. Tests électrochimiques préalables pour les échantillons ex-situ..... | 153 |
| 5. Résultats XAS : échantillons ex-situ..... | 157 |
| 6. Résultats XAS : cellule operando..... | 165 |
| 7. Conclusion | 180 |
| Conclusion générale | 182 |
| Références..... | 188 |
| Annexes | 198 |
| 1. Synthèse des échantillons | 201 |
| 2. Techniques de caractérisation des matériaux | 202 |
| 3. Tests Electrochimiques..... | 205 |
| 4. Chimométrie : techniques MCR-ALS | 207 |
| 5. Résultat des simulations de structure avec Artemis..... | 224 |
| 6. Electrode pyrochlore : | 225 |
| 7. Affinements de références..... | 226 |
| 8. Optimisation des conditions de tests électrochimiques..... | 228 |

Introduction générale

Introduction générale

Pour assurer son bon fonctionnement, l'engin spatial est dépendant de l'énergie électrique. Comme il est à la fois mobile et autonome, il est obligé de produire lui-même son électricité. En cela, il ressemble aux véhicules aéronautiques ou automobiles. De ce fait, le spatial n'hésite pas à mettre en commun avec ces secteurs, certaines techniques comme le stockage de l'énergie ou les architectures électriques. Cependant, ce sont les seuls points communs car l'autonomie de l'engin spatial doit pouvoir être totale. En effet, après son lancement, contrairement aux véhicules habités, il n'est jamais rechargé en combustible (ergols), l'autonomie doit donc être nécessaire pour toute la durée de la mission allant jusqu'à la désorbitation. Celle-ci peut être de plus de 15 ans pour un satellite géostationnaire ou pour une sonde d'exploration planétaire. Il faut également noter l'impossibilité de toute réparation ou entretien pendant cette période.

Les pannes liées à un problème d'alimentation électrique sur de tels engins sont toujours catastrophiques. Les contraintes et exigences auxquelles sont soumis les engins spatiaux interdisent généralement l'emploi d'équipements développés pour un usage terrestre ou aéronautique, notamment en raison de spécificités comme la gravité zéro, le vide, les variations de température (entre -100 °C et +70 °C) ou encore les contraintes mécaniques comme les vibrations et les chocs (notamment lors du lancement). Il est donc important de prendre en compte toutes ces contraintes lors de la conception de nouveaux systèmes de stockage électrochimique.

Dans la plupart des cas, le stockage d'énergie électrique est électrochimique. Actuellement, les technologies en concurrence sont les accumulateurs nickel-cadmium, nickel-hydrogène à haute pression et l'accumulateur lithium-ion. En plus des contraintes précédemment énoncées, l'accumulateur doit pouvoir également délivrer la même quantité d'énergie sur 1400 cycles (un cycle correspond à la décharge de la batterie suivie de sa recharge) pour un satellite géostationnaire (pour 15 ans de mission) et 25000 cycles pour une batterie d'un satellite d'observation (5 ans de mission). Pour connaître la fiabilité de ces systèmes, des essais sur plusieurs années sont faits en laboratoire dans des situations représentatives des conditions d'utilisation en vol afin d'étudier la quantité d'énergie délivrée en fonction du nombre de cycles.

Introduction générale

L'utilisation des batteries lithium-ion s'est généralisée dans le domaine spatial et vise à remplacer les batteries nickel-cadmium en raison de leur énergie massique très intéressante de l'ordre de 170 Wh/kg (contre 50 Wh/kg pour les accumulateurs nickel-cadmium). Cependant, en vue d'améliorer les performances des batteries lithium-ion du futur, de nouveaux matériaux d'électrodes positives ont besoin d'être trouvés étant donné qu'ils sont le facteur limitant à l'amélioration des durées d'utilisation des batteries Li-ion.

A l'heure actuelle, de nombreuses études sont en cours afin de développer de nouveaux matériaux d'électrodes positives. Un des paramètres utilisé pour classer ces matériaux est la capacité faradique, qui correspond à la quantité d'électricité que peut fournir une batterie (exprimée en Ampère-heure par kilogramme, Ah/kg) ou en d'autres termes sa durée d'utilisation. Les matériaux commerciaux utilisés jusqu'à présent pour les cathodes des batteries présentent des durées d'utilisation limitées. Dernièrement, de nouveaux matériaux sont à l'étude car ils pourraient permettre de doubler ces durées d'utilisation.

C'est dans ce contexte que se place cette étude qui tend à proposer de nouveaux matériaux d'électrodes positives en vue d'applications spatiales. Pour cela, ce travail est centré sur l'étude d'une famille de matériaux prometteurs pour une utilisation en batterie Li-ion. Cette famille correspond à des fluorures de métaux de transition et plus précisément des fluorures de fer comme le trifluorure de fer FeF_3 . Il s'agit d'une famille de matériaux qui pourrait être utilisée en matériaux d'électrodes positives et qui présenterait l'avantage de potentiellement pouvoir augmenter de 30% la durée d'utilisation des batteries Li-ion.

Afin de montrer l'intérêt de cette famille de composés, cette thèse est divisée en cinq chapitres. Le premier constituera une étude bibliographique orientée autour des fluorures de fer et de l'étude de leurs performances électrochimiques. Pour cela différents aspects seront évoqués comme la description structurale de ces matériaux ainsi que leurs différentes voies de synthèse. Enfin une partie de ce chapitre visera à résumer les différentes études des performances électrochimiques réalisées sur ces matériaux ainsi que les recherches menées sur les mécanismes électrochimiques associés.

Introduction générale

Ensuite, le deuxième chapitre présentera le travail réalisé sur trois structures différentes du trifluorure de fer : la phase rhomboédrique, la phase Bronze Hexagonale de Tungstène et la phase pyrochlore. La démarche de ce chapitre sera de synthétiser chacune de ces phases, d'en étudier les caractéristiques physicochimiques et enfin de tester et comparer leurs performances électrochimiques. Une étude poussée des caractéristiques physicochimiques a été menée à la fois d'un point de vue de la liaison à l'aide de techniques propres au laboratoire comme la spectroscopie infrarouge, ou encore à l'aide de techniques mises en œuvre dans le cadre de collaborations comme la spectroscopie Mössbauer avec le Dr Moulay Tahar SOUGRATI ou encore par Fonction de Distribution de Paires (PDF) avec le Pr Christine TAVIOT-GUEHO.

Ce chapitre posera les caractéristiques physicochimiques et électrochimiques des trois structures possibles pour le fluorure de fer et nous permettra dans les autres chapitres de positionner nos nouveaux matériaux par rapport à l'existant.

Le troisième chapitre sera dédié à la synthèse de fluorures de fer par des méthodes de synthèse inédites à savoir la fluoration sous fluor moléculaire gazeux de précurseurs ferreux ou ferriques non conventionnels. La forte réactivité du fluor moléculaire gazeux, spécificité et expertise reconnue internationalement de la thématique fluoration et matériaux fluorés de l'ICCF dans laquelle je suis accueillie durant mon doctorat, permet d'envisager la réactivité de précurseurs anhydres alliant le fer avec un hétéroatome qui lui est fortement lié comme le silicium, le soufre ou bien encore l'oxygène. Le choix de cet hétéroatome est piloté par son aptitude à former sous fluor un ou des fluorures inorganiques volatiles gazeux permettant à la fois l'obtention de fluorure de fer de haute pureté de même qu'un effet porogène favorable par la suite à la diffusion du lithium pour une application en batterie lithium-ion.

En outre, pour une application commerciale, les matériaux d'électrodes positives nécessitent de contenir du lithium. C'est dans cette optique que le chapitre quatre s'orientera vers l'étude de fluorures de fer lithiés. Le but de ce chapitre sera d'arriver à synthétiser des matériaux d'électrodes qui pourraient fonctionner avec des matériaux d'électrodes négatives classiques, tout en alliant performances et cyclabilité. Pour cela, ce

Introduction générale

chapitre sera dans un premier temps focalisé sur l'étude d'un composé : Li_3FeF_6 . Celui-ci, synthétisé suivant trois voies de synthèse, sera caractérisé principalement par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage afin de corréliser performances électrochimiques et méthode de synthèse. Ensuite une nouvelle méthode de synthèse adaptée à un transfert commercial et qui pourrait permettre d'obtenir de nouvelles phases lithiées sera présentée. Enfin le composé LiFe_2F_6 obtenu suivant cette voie de synthèse sera testé dans un système électrochimique dit « complet », chose jusque là inédite pour un matériau à base de fluorure de fer.

Enfin, le dernier chapitre de cette étude sera consacré à l'étude du mécanisme électrochimique des fluorures de fer par spectroscopie d'absorption des rayons X en mode « operando ». Cette étude a été possible suite à une demande de temps de faisceau au synchrotron SOLEIL en collaboration avec Stéphanie BELIN de SOLEIL et le Pr Fabrice LEROUX de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Ce travail nous a permis d'identifier des phases formées lors de la décharge et de la charge sur deux matériaux prometteurs d'un point de vue électrochimique. A terme cette étude pourrait être la clef pour découvrir de nouvelles phases formées durant le cyclage pouvant allier durée d'utilisation et cyclabilité.

Chapitre I : Etude

bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

| | |
|---|----|
| 1. Introduction..... | 8 |
| 2. Accumulateurs Li-ion et cathodes actuelles | 9 |
| 2.1. Généralités | 9 |
| 2.2. Matériaux d'électrode positive..... | 11 |
| 3. Fluorures de fer et analogues : variétés et voies de synthèse..... | 16 |
| 3.1. Les diverses variétés de FeF_3 – approche structurale..... | 16 |
| 3.2. Autres fluorures de fer..... | 19 |
| 3.3. Voies de synthèse des fluorures de fer..... | 21 |
| 4. Propriétés électrochimiques et mécanismes électrochimiques des composés précités 27 | |
| 4.1. Intérêt des fluorures de fer III comme matériaux de cathode | 27 |
| 4.2. Propriétés électrochimiques des phases de référence FeF_3 | 27 |
| 4.3. Propriétés électrochimiques des phases lithiées | 34 |
| 4.4. Etudes du mécanisme électrochimique du fluorure de fer III..... | 37 |

1. Introduction

Au cours de ces dernières années, l'accroissement de la mobilité humaine a impliqué le développement de systèmes portables tels que les ordinateurs portables, les téléphones mobiles, les appareils photo-numériques ainsi que la perspective d'un marché accru pour le véhicule hybride électrique, ce qui a nécessité de poser la question du stockage et de la restitution d'énergie. Face à l'épuisement des ressources pétrolières, qui pourrait se produire à l'horizon 2050, les recherches académiques et industrielles se tournent vers des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.

Actuellement, les batteries lithium-ion ont gagné des parts de marché au niveau mondial ; ce type de système est constitué d'une électrode positive (généralement un oxyde de métal de transition lithié tel que LiCoO_2) et d'une électrode négative à base de graphite avec pour électrolyte un sel de lithium dissout dans un mélange de carbonates organiques. Jusqu'à aujourd'hui, la possibilité pour les ions lithium Li^+ de s'intercaler et de se désintercaler au sein d'un composé constitue la base même de la technologie des matériaux d'électrode, qu'elles soient négatives ou positives. En termes d'innovation, l'amélioration des performances des accumulateurs passe par l'optimisation de chacun des composants pris séparément, c'est-à-dire les matériaux d'électrode (négative et positive) ainsi que leur mise en forme, les électrolytes et les membranes séparatrices perméables aux ions lithium.

De nombreuses études ont été menées principalement pour développer de nouveaux matériaux d'électrode positive. Un des paramètres utilisé pour classer ces matériaux est la capacité faradique, qui est la quantité d'électricité que peut fournir une batterie (exprimée en Ampère-heure par kilogramme, Ah/kg). Par exemple, les oxydes de métaux de transition lithiés possèdent des capacités de l'ordre de 200 Ah/kg pour des potentiels (vs Li^+/Li) entre 3 et 5 V. Le but principal de notre étude est d'explorer la synthèse de nouveaux matériaux d'électrode, à base de fluorures.

Dans le cadre de cette étude bibliographique nous allons chercher à comprendre les enjeux actuels et les objectifs des batteries lithium-ion et plus précisément des matériaux de cathode. Nous chercherons également à lister les fluorures de fer ainsi que leurs structures et voies de synthèse. Enfin une étude de la littérature nous permettra de comprendre l'intérêt de l'étude des fluorures de fer pour de telles applications.

2. Accumulateurs Li-ion et cathodes actuelles

2.1. Généralités

Le premier accumulateur (aussi appelé batterie secondaire) a été conçu en 1859 par Planté. Il met alors en jeu deux couples oxydo-réducteurs à base de plomb: $\text{PbSO}_4 (s)/\text{Pb}$ et $\text{PbO}_2 (s)/\text{PbSO}_4 (s)$. Cent cinquante ans plus tard ce système reste le plus utilisé même si ses performances sont faibles en comparaison avec des systèmes plus récents. Cependant, les exigences commerciales actuelles (durée d'autonomie importante, encombrement restreint...) ont conduit à l'apparition d'un nouveau type d'accumulateur : les accumulateurs Li-ion. Pour la première fois, J. Hajek en 1949 propose l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'anode.(1) A partir de là, les recherches se sont orientées vers l'utilisation du lithium comme matériau d'anode car il présente un fort intérêt pour ce type d'application en raison de son potentiel très réducteur (-3,04 V comparé à l'électrode normale à l'hydrogène) et de sa faible masse atomique (6,94 g.mol⁻¹). C'est dans les années 70 qu'apparaissent ensuite les accumulateurs au lithium métallique en raison de la découverte de composés qui permettent l'intercalation des ions Li⁺ côté électrode positive (comme TiS₂ et MoS₂). (2,3) Cependant, en raison de la croissance de dendrites de lithium au sein des accumulateurs, provoquant ainsi des explosions, cette technologie fut remplacée par la substitution de l'électrode négative métallique par un composé d'insertion contenant du lithium à bas potentiel afin d'éviter la formation de dendrites. Cela nécessita aussi de revoir le matériau d'électrode positive. Ainsi, une batterie LiCoO₂-graphite, où l'électrode positive était composée de LiCoO₂ et l'électrode négative de carbone vitreux, fut commercialisée pour la première fois en 1990 par Sony.(4) Elle permet notamment une amélioration en termes de densité d'énergie massique et volumique par rapport aux batteries existantes (Pb/acide, Ni/Cd, Ni/hydrure métallique...) se positionnant à 100 Wh/kg et 250 Wh/L.

Un accumulateur est composé d'une électrode positive et d'une électrode négative qui sont séparées par une membrane ioniquement conductrice mais électriquement isolante permettant ainsi d'éviter les courts-circuits électriques.(5,6) Pour faire le lien entre l'anode et la cathode, la membrane est imbibée d'une solution d'électrolyte qui permet la conductivité ionique.

Le principe de fonctionnement d'une batterie repose sur la conversion d'une énergie chimique en une énergie électrique au travers d'une réaction d'oxydoréduction. Cette réaction se fait entre l'électrode positive (cathode) et l'électrode négative (anode), ces deux électrodes contiennent des espèces électrochimiquement actives. La Figure 1 présente la lithiation du graphite, c'est-à-dire la la décharge de l'accumulateur.

Au cours de la décharge, le matériau d'électrode négative est oxydé et celui de l'électrode positive est réduit, autrement dit le lithium se désintercale de l'électrode

négative. L'électrolyte assure la conduction ionique entre les deux électrodes tout en empêchant le passage d'électrons afin que les ions lithium puissent ensuite s'intercaler dans une structure hôte comme un composé carboné (pour former par exemple Li_xC_6). Ainsi, les électrons sont de leur côté collectés et transmis d'une électrode à l'autre par un circuit externe. Le courant électrique est alors produit. Au cours de la charge, les phénomènes inverses s'opèrent avec l'application d'un courant extérieur.

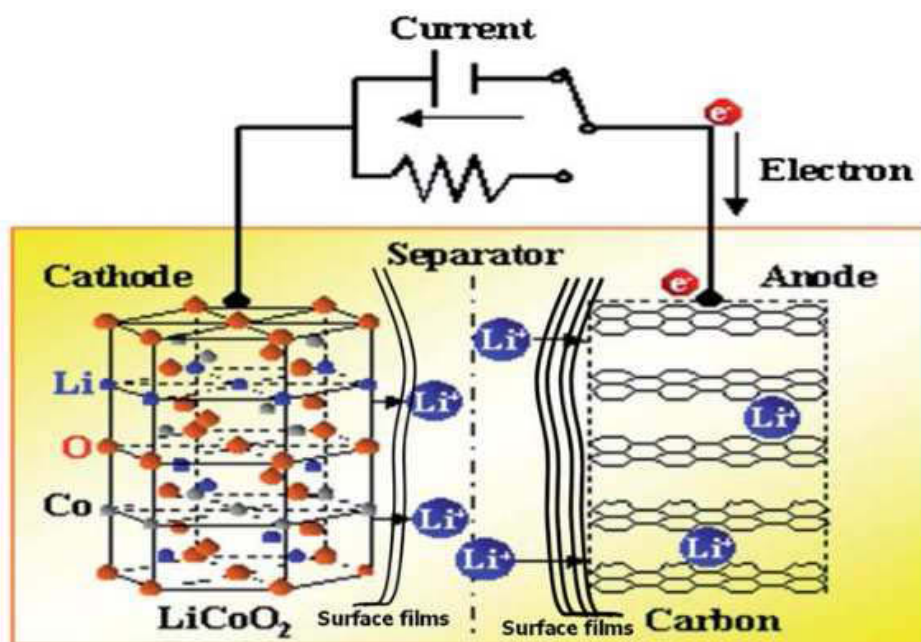


Figure 1 : Schéma d'une batterie secondaire(7)

Pour la suite nous préférons employer les termes « électrode positive » et « électrode négative » au lieu de cathode et anode car le mot « anode » se rapporte à la réaction d'oxydation et « cathode » à l'électrode subissant une réaction de réduction. Néanmoins dans le cas d'un accumulateur rechargeable, les électrodes subissent des réactions d'oxydation et de réduction en fonction de la charge ou de la décharge. Ainsi les termes électrode négative et électrode positive sont plus rigoureux.

De façon générale, une batterie est définie par trois critères : la tension, la capacité et la densité d'énergie. Ainsi, la tension, ou potentiel de l'accumulateur, correspond à la différence de potentiel entre les potentiels moyens des réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément à l'électrode positive et négative. La capacité massique (ou volumique) est exprimée en Ah/kg (ou en Ah/L) et correspond à la quantité d'électrons échangés lors des réactions électrochimiques ou autrement dit la quantité d'électricité fournie par le système. On distingue ainsi la capacité dite « théorique » et la capacité dite « expérimentale ». La capacité expérimentale correspond à la quantité d'électricité mesurée

Chapitre I : Etude bibliographique

lors du fonctionnement de l'accumulateur. En revanche, la capacité théorique correspond à une valeur théorique, calculée à partir de la masse molaire du matériau d'électrode et le nombre d'électrons redox échangés (voir calcul en annexe). Enfin, la densité d'énergie de l'accumulateur s'obtient par le produit du potentiel moyen et de la capacité. Cette valeur correspond à la quantité d'énergie que la cellule peut délivrer, elle s'exprime soit par unité de masse (Wh/kg), soit par unité de volume (Wh/L).

Pour une bonne réversibilité de la charge et décharge du système, il est important que les ions lithium puissent s'intercaler et se désintercaler facilement. Néanmoins, des changements structuraux peuvent se faire au cours de la charge et de la décharge, entraînant ainsi une détérioration du processus électrochimique. Afin d'éviter cela, les matériaux d'électrode doivent respecter un cahier des charges très strict et répondre aux critères suivants :

- une stabilité structurale
- une bonne capacité massique et volumique (150 Wh/kg)
- une bonne conductivité ionique et électronique
- être stable au contact de l'électrolyte
- une bonne cyclabilité : c'est-à-dire une stabilité de la capacité sur de nombreux cycles (par exemple 55000 cycles pour un satellite en orbite basse)
- une relative forte densité de puissance
- peu d'autodécharge
- pas de toxicité
- un faible coût

2.2. Matériaux d'électrode positive

La partie suivante a pour but de présenter différents matériaux d'électrode positive commercialisés ou encore à l'état de recherches afin de mieux comprendre les enjeux et problématiques de cette thèse. Néanmoins, cette liste présente les grandes familles de matériaux et reste non exhaustive.

Comme le montre la Figure 2, le choix de l'électrode positive dépend tout d'abord de si l'on s'intéresse à une batterie à ion lithium ou à une batterie contenant du lithium métallique. Ensuite, le choix du matériau dépend également de l'électrode négative qui ne contient pas d'ions lithium initialement. Dans ce cas, l'électrode positive doit donc être la source de lithium et nécessite d'être lithiée. (6)

Chapitre I : Etude bibliographique

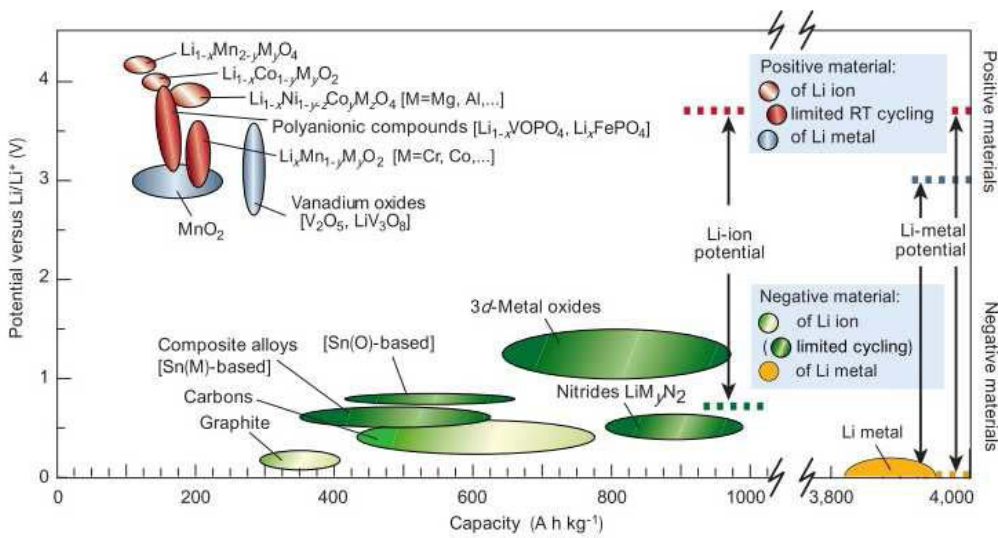


Figure 2 : Potentiel vs capacité des matériaux d'électrodes positives et négatives(6)

L'utilisation de LiCoO_2 (LCO) fut introduite par Goodenough (8) comme premier matériau commercialisable de cathode lamellaire à base d'oxydes de métaux de transition. Il fut commercialisé par SONY et il est toujours utilisé dans une majorité de batteries Li-ion. Le cobalt et le lithium sont localisés dans des sites octaédriques alternés de symétrie hexagonale. Ce type de matériau est très intéressant pour une utilisation en matériau d'électrode positive en raison de sa capacité théorique de 274 mAh/g qui en pratique est de 148 mAh/g (voir Figure 3), de sa capacité volumétrique de 1363 mAh/cm³, et de sa bonne tenue en cyclage. (9)

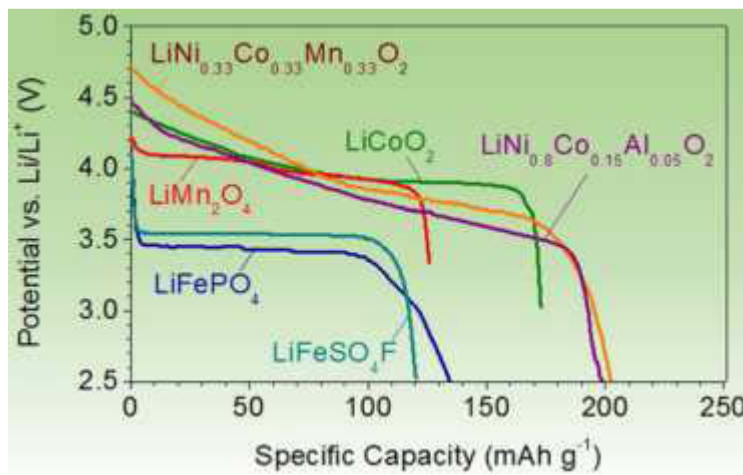


Figure 3 : Profils de décharge de différents matériaux de cathode(10)

Les limitations majeures de ce type de matériau sont son coût élevé, sa faible température de stabilité et sa perte importante de capacité lors de courants importants appliqués. La faible température de stabilité est due à la présence d'oxygène dans le matériau qui peut être libéré lorsque la batterie est chauffée, ce qui correspond à une

Chapitre I : Etude bibliographique

réaction exothermique pouvant entraîner la combustion de la batterie (11). Ce problème de stabilité thermique est commun à l'ensemble des oxydes de métaux de transition mais LCO est le matériau de cette famille présentant la plus basse température de stabilité. Ainsi, bien que la délithiation de LiCoO_2 supérieure à 0,5 Li soit possible, pour des raisons de sécurité la valeur limite de charge est de 4,2 V ce qui explique le fort écart entre capacité théorique et capacité expérimentale.

L'utilisation de LiNiO_2 fut également considérée(12). Ce matériau présente une capacité théorique similaire à celle de LiCoO_2 , une forte densité d'énergie et un faible cout de fabrication comparé à celui de LiCoO_2 . Cependant, l'utilisation de LiNiO_2 pur n'est pas favorable car les ions Ni^{2+} ont tendance à se substituer aux ions Li^+ lors de la synthèse et de la décharge, bloquant ainsi la diffusion du lithium(13). De plus, LiNiO_2 présente une température de stabilité encore plus faible que celle de LiCoO_2 . Il fut mis de côté pour des raisons de sécurité en raison de l'oxydation exothermique de l'électrolyte organique lors de la délithiation de LiNiO_2 . L'utilisation de LiCoO_2 comme matériau de cathode fut donc privilégiée car son équivalent délithié est beaucoup plus stable thermiquement. La substitution partielle du cobalt par le nickel dans le composé $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ fut également envisagée pour résoudre le problème d'oxydation exothermique du composé LiNiO_2 . Cependant, la commercialisation de ce type de matériau est impossible en raison de problèmes de synthèse et de maintien de la capacité.

En outre, de nombreuses recherches s'intéressent aux substitutions multiples du cobalt par des métaux de transition. Par exemple, le composé $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) fut commercialisé dans les batteries Panasonic pour Tesla (voir Tableau 1). Ce composé présente une importante capacité d'utilisation (environ 200 mAh/g) et peut être stocké longtemps sans utilisation comparé à des batteries composées d'oxyde de cobalt. Cependant, la perte en capacité peut être très importante lorsque la batterie est utilisée à des températures comprises entre 40 et 70 °C en raison de la croissance de SEI (solid electrolyte interface : couche de passivation présente à la surface de l'électrode)(14,15). Parmi les matériaux commercialisés actuellement, les composés $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ (NMC) sont également à citer (16). Parmi les NMC, le composé $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est l'un des matériaux en fort développement.

Certaines pistes furent envisagées pour palier à des problèmes de sécurité et de faible capacité théorique. Par exemple, l'utilisation de composés comme $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$ ne présentent aucun problème de sécurité et permettent d'obtenir une capacité massique supérieure à celle de LiCoO_2 (180 mAh/g contre 148 mAh/g pour LiCoO_2). (17) L'utilisation de phases lamellaires synthétisées par chimie douce comme LiFeO_2 ou LiMnO_2 fut également envisagée. En dépit de nombreuses voies de synthèse de ces composés, les tentatives pour préparer des phases LiFeO_2 électrochimiquement actives échouèrent.

Chapitre I : Etude bibliographique

En revanche, la recherche concernant LiMnO_2 est plus intéressante(18), le manganèse présentant un coût moins élevé et sa toxicité étant moins importante que celle du cobalt ou du nickel. Cependant les performances en cyclabilité de ce composé ne sont pas satisfaisantes, la structure lamellaire ayant tendance à se transformer en une structure spinelle lors de la décharge et le manganèse Mn^{2+} ayant tendance à être extrait de la structure.(19) Des recherches, pour bloquer le manganèse dans la structure, aboutirent à la substitution cationique par du chrome ($\text{LiMn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$). Ce matériau présente une capacité lors de processus redox expérimentale de 190 mAh/g (supérieure à celle obtenue par l'oxydation de Mn^{3+} en Mn^{4+} uniquement) et peu de perte de capacité lors du cyclage. Il semble que dans ces matériaux, le rôle du chrome est de stabiliser la structure lamellaire de l'oxyde de manganèse et que l'augmentation de la capacité est due à l'oxydation de Cr^{3+} en Cr^{6+} . Bien que prometteurs, ces matériaux sont toutefois limités par le prix et la toxicité du chrome.

Tableau 1 : Caractéristiques de matériaux d'électrodes positives(10)

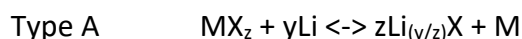
| Structure cristalline | Composé | Capacité théorique (mAh/g) | Capacité expérimentale (mAh/g) | Niveau de développement |
|-----------------------|---|----------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Lamellaire | LiCoO_2 | 274 | 148 | Commercialisé |
| | LiNiO_2 | 275 | 150 | Recherche |
| | LiMnO_2 | 285 | 140 | Recherche |
| | $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ | 279 | 199 | Commercialisé |
| Olivine | LiFePO_4 | 170 | 165 | Commercialisé |
| Orthorhombique | V_2O_5 | 147 | 140 | Recherche |

Dans la recherche de nouveaux matériaux de cathode, une nouvelle famille fut développée, composée de polyanions $(\text{XO}_4)^{3-}$ avec $\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$. LiFePO_4 est l'un des matériaux de cette famille, il présente une structure de type olivine, et est connu pour sa bonne stabilité thermique. Il présente une capacité théorique de 170 mAh/g et une capacité d'utilisation de 165 mAh/g.

Bien que de nombreux matériaux d'insertion furent synthétisés durant ces 20 dernières années, aucun gain notable de capacité ne fut obtenu. Une solution possible pour gagner en capacité est d'utiliser des matériaux dont le degré d'oxydation peut varier de deux unités ($\text{M}^{n+2}/\text{M}^n$), tout en préservant la structure et en ayant des masses molaires des oxydes de métaux 3d comme LiCoO_2 . Cela serait envisageable avec des matériaux contenant du W, Mo ou Nb (20), mais il n'y a pas de gain en énergie spécifique avec ces éléments lourds. Insérer plus d'un lithium serait également possible avec des oxydes de vanadium : V^{5+} peut être réduit à 3,5 V dans $\text{w-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ou à 3,67 V dans $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$. Ces matériaux sont appelés matériaux de conversion.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les électrodes positives constituées de matériaux de conversion subissent des réactions d'oxydoréduction lors de la lithiation et de la délithiation. Cela induit des changements dans la structure cristalline, accompagnés de rupture et de recombinaisons de liaisons chimiques. Les réactions électrochimiques pour ce type de matériau sont généralement les suivantes :



avec $M = Cu, Bi, Fe, Ag, \dots$ et $X = F, Cl, \dots$

Les matériaux de type A présentent les capacités théoriques les plus élevées. Parmi ces matériaux on retrouve par exemple FeF_2 . Dans ce cas, les ions F^- , en raison de leur importante mobilité, diffusent facilement pour former du LiF . En revanche, les matériaux contenant les éléments S, Se, Te ou encore I suivent la réaction de Type B. Parmi ces éléments, le soufre a été le plus étudié en raison de son importante capacité théorique spécifique (1675 mAh/g) (voir Figure 4), de son faible coût et de son abondance sur la planète. De la même façon, l'oxygène réagit également suivant la réaction de Type B lorsqu'il est utilisé comme matériau d'électrode positive dans un accumulateur lithium-air. Dans la famille des matériaux de conversion on retrouve également des matériaux comme $BiF_3(21)$, $CuF_2(22)$, $Li_2S(23)$, NiF_2 , $CoF_3 \dots$

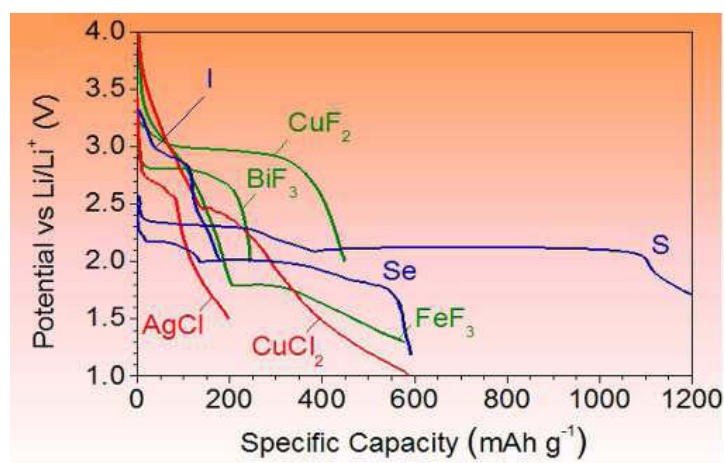


Figure 4 : Profils de décharge de matériaux de conversion(10)

La modulation de la morphologie et de la texture du matériau d'électrode dans le but d'obtenir de la porosité et de la surface spécifique afin de favoriser la diffusion du lithium, constitue une autre voie pour améliorer les performances des électrodes positives(24). Par

exemple, V_2O_5 mis en forme sous la forme d'aérogel, présente de la mésoporosité, une importante surface spécifique et des capacités augmentées de 100% par rapport à un V_2O_5 non poreux (25).

3. Fluorures de fer et analogues : variétés et voies de synthèse

3.1. Les diverses variétés de FeF_3 – approche structurale

Le fluorure de fer trivalent FeF_3 existe principalement sous trois formes cristallines appelées phases de référence et une forme amorphe. Ainsi, il existe le FeF_3 de structure pyrochlore (pyr- FeF_3), de structure bronze de tungstène hexagonal (HTB- FeF_3) et de structure rhomboédrique (r- FeF_3).

La structure rhomboédrique r- FeF_3 peut être décrite comme dérivant d'une structure pérovskite lacunaire de type ReO_3 . Dans cette structure les atomes de fer sont en coordinence 6 sous forme d'octaèdres reliés les uns aux autres par les sommets. Les distances Fe-F sont de 1,9223 Å. La structure rhomboédrique laisse entrevoir des canaux formant un arrangement tridimensionnel et permettant une bonne diffusion du lithium.

La phase HTB- FeF_3 adopte une symétrie orthorhombique apparentée au réseau HTB. L'arrangement des octaèdres $[MF_6]$ forme des canaux hexagonaux, et du fait de cette structure ouverte, la phase HTB présente une compacité plus faible que la phase r- FeF_3 (26–28). Dans ce cas, les polyèdres de fer sont reliés entre eux par les sommets. Cependant, ces polyèdres ne sont pas réguliers et présentent une très faible distorsion de 0,08 %. Cette phase est isostructurale des phases bronze de tungstène hexagonal HTB, et est souvent identifiée par l'acronyme HTB. Contrairement à la phase rhomboédrique, cette phase est référencée dans la littérature comme étant hydratée sous la forme $FeF_3 \cdot 0,33H_2O$ et est dite ouverte. Les canaux créés contiennent des molécules d'eau zéolitique qui peuvent être évacuées par un traitement à 120°C, pour obtenir un composé de formule FeF_3 . Théoriquement cette phase peut exister sous forme non hydratée, cependant, à notre connaissance, elle n'a jamais été référencée jusqu'à présent.

La structure pyrochlore(29) est très similaire à la structure HTB mais elle présente l'avantage d'être plus ouverte du fait de la présence d'une légère distorsion des canaux hexagonaux qui sont situés le long des six plans diagonaux de la maille cubique. Ces canaux sont dirigés selon les trois directions de l'espace. (voir Figure 5)

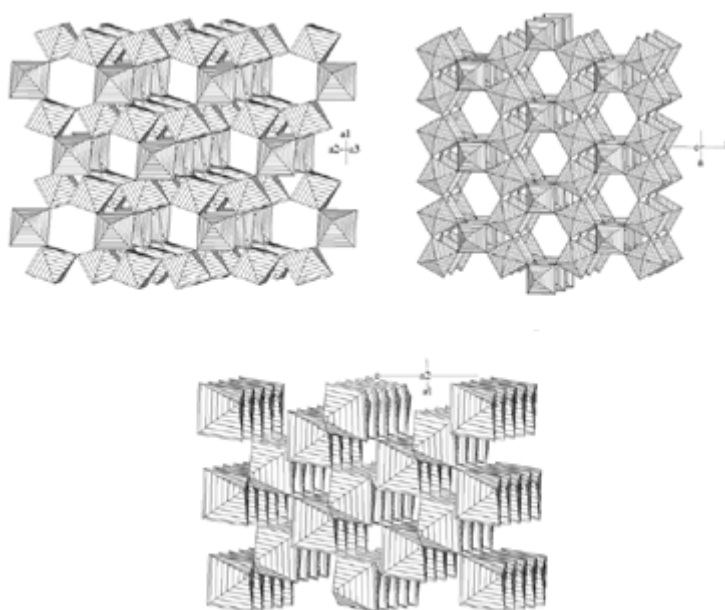


Figure 5 : Représentations de trois formes allotropiques de FeF_3 : en haut à gauche représentation de la phase pyrochlore, à droite de la phase HTB et en dessous de la phase rhomboédrique(30)

Ces trois variétés structurales découlent en fait l'une de l'autre : la structure de type pyrochlore peut être décrite comme une interpénétration de couches de type HTB reliées les unes aux autres par des octaèdres isolés. G. Férey et J. Pannetier ont proposé un mécanisme de transformation des phases pyrochlors en phases rhomboédriques. La structure rhomboédrique peut être obtenue à partir de la structure pyrochlore par déplacement des atomes dans les plans (001) aboutissant ainsi aux plans (111) de type $r\text{-FeF}_3$ noté ReO_3 (Tableau 2). Ces transformations structurales peuvent s'opérer en fonction de la température comme le montre la Figure 6.

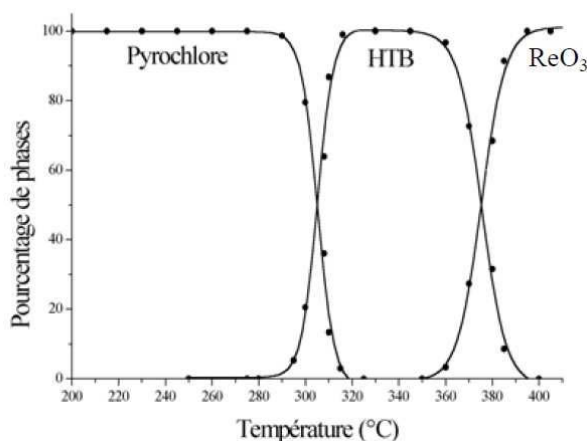


Figure 6 : Stabilité thermique des différentes variétés allotropiques de FeF_3 (29,30)

Chapitre I : Etude bibliographique

En plus de ces trois phases, il existe également d'autres variétés hydratées de trifluorure de fer dont les principales sont : $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.(31) La phase $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a fait l'objet de résolutions structurales et comporte deux variétés (α et β) et ces structures sont ainsi bien établies.(32,33) Néanmoins, la phase hydratée : $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'a fait l'objet d'aucune résolution structurale.(31)

Tableau 2 : Paramètres de maille et groupe d'espace de différentes variétés allotropiques de FeF_3 (34)

| Structure | Groupe d'espace | a (pm) | b (pm) | c (pm) | α (°) | β (°) | γ (°) | Z |
|---|-----------------|--------|--------|--------|--------------|-------------|--------------|----|
| $\alpha\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | R-3m | 951,4 | 951,4 | 478,8 | 90 | 90 | 120 | 3 |
| $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | P4/n | 784,6 | 784,6 | 387,7 | 90 | 90 | 90 | 2 |
| pyr- $\text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | Fd-3m | 104,1 | 104,1 | 104,1 | 90 | 90 | 90 | 4 |
| r- FeF_3 | R3-CH | 511,4 | 511,4 | 133,4 | 90 | 90 | 120 | 6 |
| HTB- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ | Cmcm | 742,3 | 1273,0 | 752,6 | 90 | 90 | 90 | 12 |

Dans la structure $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, les atomes de fer sont en coordination 6 avec deux atomes de fluor et 4 sites mixtes oxygène/fluor et sont reliés entre eux par les sommets en formant des chaînes polymériques orientées selon l'axe c.

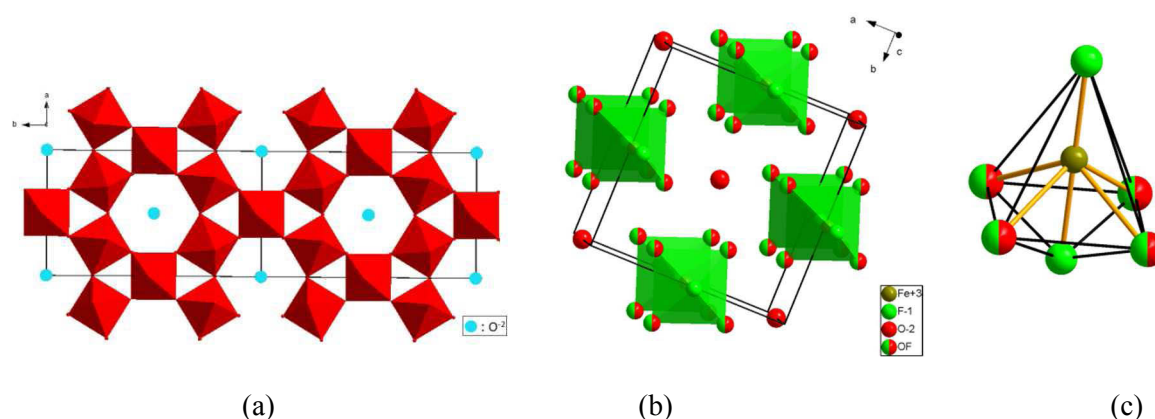


Figure 7: Structures des composés $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (a), $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) et un octaèdre de la structure $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Chapitre I : Etude bibliographique

3.2. Autres fluorures de fer

Parmi les fluorures de fer non lithiés, il peut par exemple être cité $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{F}_6$ et $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présentant une structure de type pyrochlore, ou encore FeF_2 et FeOF qui cristallisent dans une structure de type rutile. (28),(35)

Tableau 3 : Paramètres de maille et groupes d'espace de différents fluorures de fer

| Structure | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) | V(Å ³) |
|---|---------------------------|-------|--------|--------|--------------|-------------|--------------|--------------------|
| $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | <i>Imma</i> | 7,489 | 10,897 | 6,671 | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 544,4 |
| $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{F}_6$ | <i>Pnma</i> | 7,045 | 7,045 | 10,116 | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 531,23 |
| FeOF | <i>P4₂/mnm</i> | 4,654 | 4,654 | 3,058 | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 66,24 |
| FeF_2 | <i>P4₂/mnm</i> | 4,694 | 4,694 | 3,309 | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 72,94 |

Il existe de nombreuses phases lithiées théoriques, cependant peu ont pu être référencées expérimentalement.

La structure $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ correspond à la variété basse température et la structure $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ à la variété haute température dont le domaine de stabilité thermique est supérieur à 500°C.(36)

Comme la plupart des phases de formule $\text{M}_3\text{X}^{\text{III}}\text{F}_6$ (avec X correspondant à un métal de transition), Li_3FeF_6 dérive de la structure de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (Fm3m). Cette structure se compose d'un réseau cubique à faces centrées d'octaèdres $(\text{AlF}_6)^{3-}$ dont les ions monovalents occupent les lacunes : sites à 4 équivalents de coordinence 6 situés au milieu des arêtes et au centre de la maille et sites à 8 équivalents de coordinence 12. La variété haute température $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ présente une structure de symétrie orthorhombique et est isotope de $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ dont la structure a été déterminée en 1968 par Tressaud et al. (36). La variété basse température $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ présente une symétrie monoclinique dont le groupe d'espace est C2/c (37) (voir Figure 8).

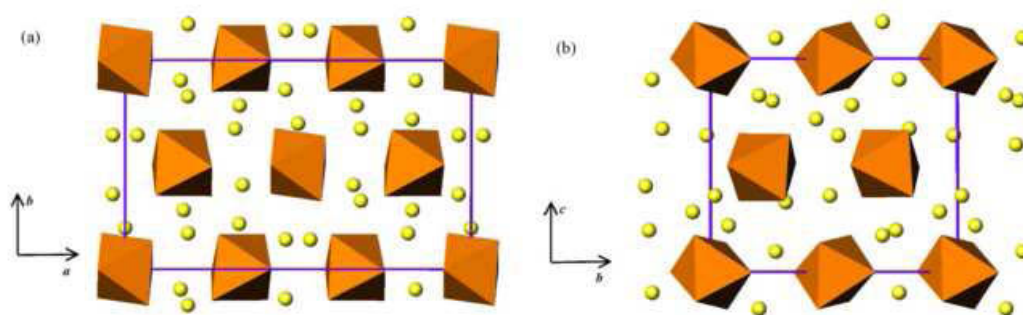


Figure 8 : Représentation de la structure α - Li_3FeF_6 projetée sur le plan a-b (à gauche), et sur le plan b-c (à droite)(38)

De plus de nombreuses phases comme $\text{Li}_{1/2}\text{FeF}_3$, $\text{Li}_{3/4}\text{Fe}_{3/4}\text{F}_3$, $\text{Li}_{1/4}\text{FeF}_3$ ou encore $\text{Li}_{3/2}\text{Fe}_{1/2}\text{F}_3$ ont été calculées par DFT (Density Functional Theory Calculations) mais ne sont pas encore définies expérimentalement. Ainsi des phases comme $\text{Li}_{1/2}\text{FeF}_3$, $\text{Li}_{3/4}\text{Fe}_{3/4}\text{F}_3$, $\text{LiFe}_{1/2}\text{F}_3$ cristalliseraient dans une structure rutile et des phases comme $\text{Li}_{1/4}\text{FeF}_3$ dans une structure perovskite ou encore dans une structure spinelle $\text{Li}_{15/8}\text{Fe}_{3/8}\text{F}_3$.(39) (Figure 9)

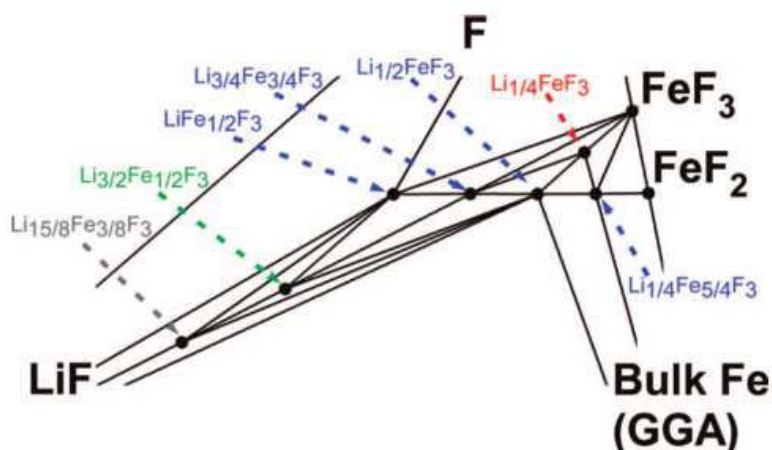


Figure 9 : Diagramme de phases calculé avec le modèle GGA, structure perovskite (rouge), rutile (bleu), ilmenite (vert) et spinelle (gris)(39)

Schroeder et al. ont également calculé par DFT et GGA (Generalized Gradient Approximation) les paramètres de maille de phases lithiées comme Li_3FeF_6 et Li_4FeF_6 .(40) Comme la synthèse de Li_4FeF_6 ou de Li_2FeF_6 n'a jamais été référencée expérimentalement, ils sont partis des phases Li_3FeF_6 (identifiées expérimentalement) et ont cherché à identifier tous les sites possibles pour l'insertion et l'extraction d'un maximum d'ions lithium. Par exemple, pour créer la structure Li_4FeF_6 , du lithium a été inséré sur les sites inoccupés 4d et 8f Wyckoff de la phase α - Li_3FeF_6 (voir Figure 10).

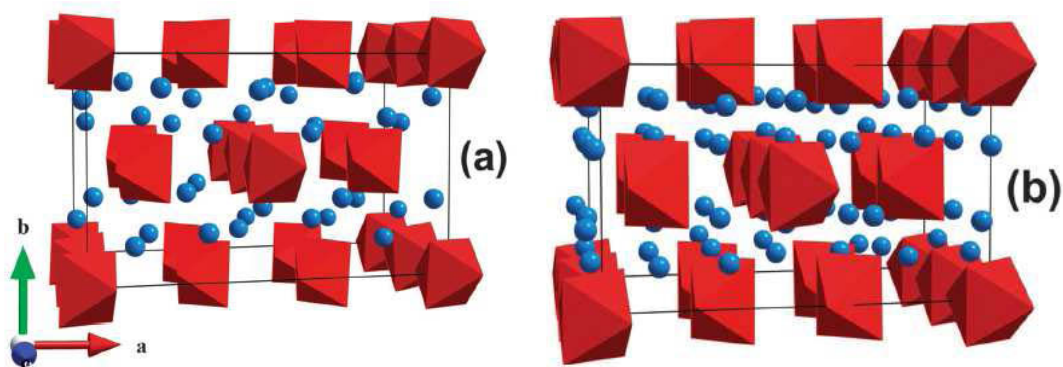


Figure 10 : Structures optimisées (groupe d'espace P1) dérivant de α - Li_3FeF_6 : Li_2FeF_6 (à gauche) et Li_4FeF_6 (à droite)(40)

D'autres équipes se sont aussi intéressées aux structures possibles des phases lithiées de type Li_xFeF_3 avec $x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ et $1,0$, comme Liao et al. qui ont démontré que les ions lithium peuvent facilement et de façon réversible être intercalés à travers des canaux dans la direction c de la phase Li_xFeF_3 avec $0,5 < x < 0,8$ (41). En revanche, Zheng et al. se sont intéressés aux calculs des paramètres de maille par DFT, des phases de structure trirutile Li_xFeF_3 avec $x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ et $1,0$ (42) (voir Figure 11).

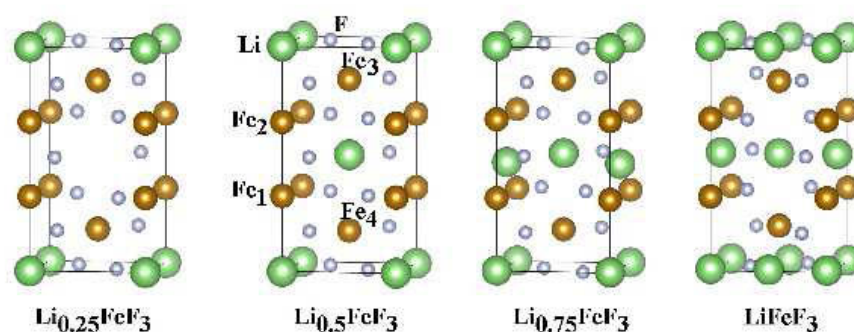


Figure 11 : Représentations des structures trirutiles Li_xFeF_3 ($x = 0,25, 0,5, 0,75$ et $1,0$)(42)

3.3. Voies de synthèse des fluorures de fer

➔ FeF_3

Les premières synthèses des variétés allotropiques de fluorures de fer référencées dans la littérature remontent aux années 70 avec G. Ferey et M. Leblanc (31). Dans ce premier travail, ils réalisent la synthèse de plusieurs variétés de fluorures de fer comme $r\text{-FeF}_3$ et $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par dissolution de Fe_2O_3 dans de l'acide fluorhydrique. De façon générale, pour la synthèse de fluorures de fer, on retrouve régulièrement les mêmes précurseurs dans la littérature, comme par exemple : le chlorure de fer (III) anhydre (FeCl_3)(43), le nitrate de fer

Chapitre I : Etude bibliographique

(III) nanohydraté $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ (44–46), le chlorure de fer (III) hexahydraté $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (47) et Fe_2O_3 (31).

Comme présenté auparavant, la stabilité des différentes phases de FeF_3 a été étudiée : la phase pyrochlore est transformée en phase HTB de façon irréversible sous l'effet de la température. Après cela, l'augmentation de la température permet l'obtention de la phase r- FeF_3 . (48) (voir Figure 6) La synthèse de la phase pyrochlore a été pour la première fois référencée par De Pape et al.(29) : la phase pyrochlore pyr- FeF_3 a été synthétisée par chimie douce, par oxydation d'un mélange de NH_4F , FeF_2 et FeF_3 dans un tube scellé en présence d'une solution de Br_2 dans de l'acétonitrile à une température de 81 °C. Li et al. ont présenté une autre voie de synthèse pour la phase pyrochlore $\text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. (49) Pour cela, ils ont utilisé $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur et un liquide ionique : BMMImBF₄ (1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium tétrafluoroborate) à une température de 100 °C. Contrairement à la méthode de synthèse précédente, celle-ci présente l'avantage de conduire à l'obtention d'une phase pyrochlore sans phase HTB- FeF_3 . En dehors de ces travaux, peu de synthèses de la phase pyrochlore sont référencées dans la littérature. Cependant, Jiang et al. présentent la synthèse d'une phase de structure pyrochlore $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (50) Pour cela ils ont fait réagir du nitrate de fer (III) nanohydraté $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ avec un liquide ionique, le BMMImBF₄ à 50 °C pendant 6 heures, puis chauffé à 90 °C afin d'éliminer les impuretés.

Avec la multiplication des recherches concernant l'utilisation de fluorures de fer pour les matériaux de cathode, de nombreuses voies de synthèse des différentes phases FeF_3 ont été référencées dans la littérature. Cependant les plus répandues sont les synthèses en solution avec l'utilisation de HF ou de NH_4F comme source de fluor ce qui conduit le plus souvent à l'obtention de HTB- FeF_3 .(46,51,52) Ainsi, Xu et al. ont fait réagir du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec du NH_4F afin d'obtenir la phase HTB- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ tout d'abord à température ambiante pendant 10 heures puis à 120 °C afin de décomposer le NH_4NO_3 contenu dans la solution. Louvain et al. proposent également une méthode de synthèse de la phase HTB- FeF_3 par fluoration sous F_2 moléculaire. (53) Dans ce cas, la fluoration dynamique utilise le fluor F_2 moléculaire pur comme agent fluorant, c'est une synthèse de haute technicité et efficace qui permet de maîtriser la variation de la température, le temps de réaction et le débit de fluor. Pour la synthèse des fluorures de fer, le précurseur est introduit dans le four puis un dégazage à l'azote est effectué afin d'éliminer les traces d'oxygène puis le difluor est introduit (Voir Figure 12). Enfin, pour éliminer le gaz F_2 et récupérer le matériau un deuxième balayage à l'azote est nécessaire. De plus, contrairement à une synthèse en solution, ce procédé présente l'avantage de favoriser la synthèse de composés non hydratés ce qui est beaucoup plus intéressant dans un second temps pour l'utilisation de ces matériaux comme matériaux d'électrodes positives.

Les synthèses en solution ne permettent pas d'obtenir directement certaines phases non hydratées comme la phase r- FeF_3 , mais seulement des phases hydratées. Pour

Chapitre I : Etude bibliographique

l'obtention de phases non hydratées, le composé doit donc être chauffé sous atmosphère inerte dans un second temps.(43) En raison des températures de stabilité des différentes phases, Myung et al. ont ainsi pu proposer la synthèse de la phase r-FeF₃ en deux étapes.(54) Pour cela, ils ont tout d'abord fait réagir Fe₂O₃ et HF à température ambiante puis chauffé à 80°C afin d'obtenir la variété β-FeF₃.3H₂O. Le composé a ensuite été porté dans des gammes de températures allant de 200 à 400 °C sous atmosphère inerte. Le diffractogramme X du produit montre la formation de la phase r-FeF₃ bien cristallisée après le recuit à 400 °C. Plus récemment, Torii et al. ont proposé une synthèse de r-FeF₃ plus originale en mélangeant du polytetrafluoroéthylène et du Fe₂O₃.(55) Après un recuit à 600 °C afin d'éliminer l'excès de PTFE, ils ont pu obtenir directement la phase r-FeF₃.

Tableau 4 : Voies de synthèses des phases de référence de FeF₃

| Phase | Précurseur | Température | Agent fluorant |
|----------------------|---|---------------|--|
| pyrochlore | - Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O - FeF ₂ , FeF ₃ | - 81-90°C | - BMMImBF ₄ - NH ₄ F |
| HTB-FeF ₃ | - Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O - FeCl ₃ .6H ₂ O - FeCl ₃ | - 120°C-200°C | - NH ₄ F - F ₂ - HF aqueux |
| rhomboédrique | - FeCl ₃ - Fe ₂ O ₃ | - 200-400°C | - HF aqueux - F ₂ |

En outre, on trouve également des études où les fluorures de fer sont synthétisés à partir d'oxyde de fer comme Fe₂O₃ en solution ou encore sous fluor moléculaire.(56) Dans ce travail, Zhou et al. proposent la fluoration de Fe₂O₃ sous un mélange d'azote et de fluor moléculaire sur lit fluidisé entre 175 °C et 275 °C. Avec cette méthode de synthèse, ils obtiennent un mélange de r-FeF₃, FeOF et Fe₂O₃.

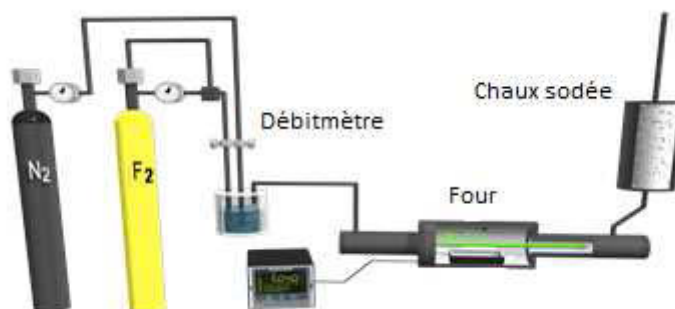


Figure 12 : Schéma du dispositif de fluoration dynamique disponible à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Chapitre I : Etude bibliographique

En vue d'obtenir des composés utilisables en tant que matériaux d'électrode positives et ayant pour objectif de favoriser la diffusion du lithium au sein des composés, des synthèses inédites sont proposées ayant pour objectif de moduler la texture et d'augmenter la surface spécifique des échantillons.(57–60) De cette façon, Long et al. ont proposé la synthèse de $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ avec une texture en microsphères et de $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ avec une texture cubique.(59) L'obtention d'une telle texture a pu être possible grâce à l'ajout d'un surfactant comme le chlorure de dodecyl trimethyl ammonium. (Figure 13)

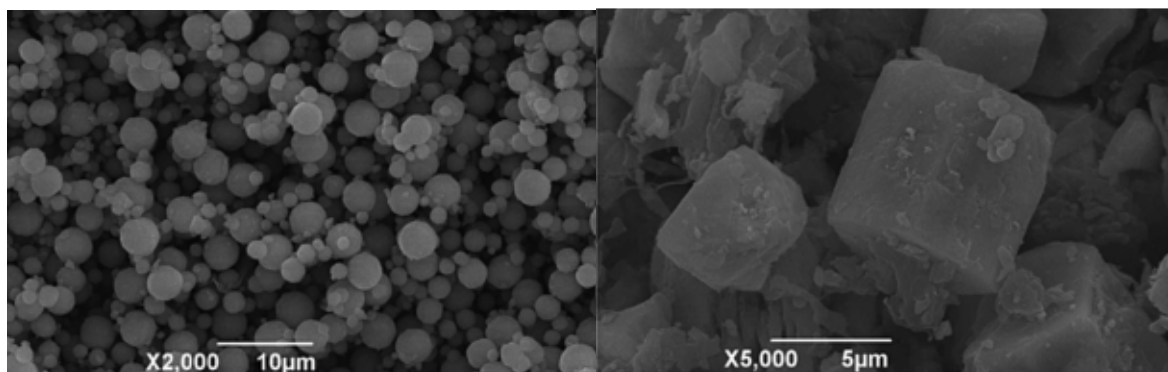


Figure 13 : Images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des échantillons obtenus par Long et al. : $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (à gauche) et $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (à droite)

Afin d'améliorer la conductivité des fluorures de fer, de nombreuses synthèses de matériaux composites ont été proposées ces dernières années.(61–63) Sung-Wook et al. ont présentés la synthèse d'un composite constitué de $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de nanotubes de carbone.(61) Dans le même ordre d'idée, Liu et al. ont proposé la croissance de fluorure de fer $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur des feuillets de graphène préalablement traités avec du HF afin de créer des défauts sur les feuillets pour favoriser la fonctionnalisation (64) (voir Figure 14).

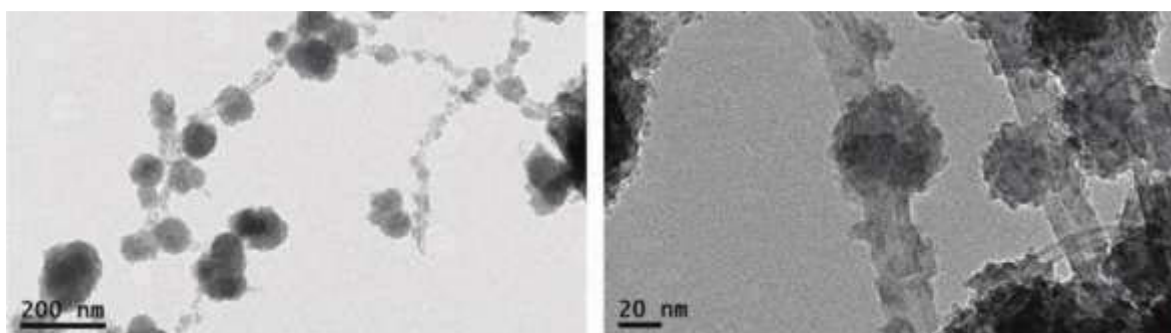


Figure 14 : Croissance des FeF_3 nanofleurs sur les nanotubes de carbone(61)

Fan et al. proposent la synthèse d'un nanocomposite constitué de $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ et de nanocornes de carbone dans le but d'améliorer la conductivité du matériau et de développer de la surface spécifique pour une meilleure diffusion du lithium.(65) Pour cette synthèse les nanocornes sont dispersées dans de l'éthanol et ils ajoutent ensuite du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et du

BMMImBF₄ comme agent fluorant, le mélange est ensuite chauffé à 80 °C afin d'obtenir le composite FeF₃.0,33H₂O/nanocornes.

→ Phases lithiées

Comme indiqué précédemment, parmi les quelques phases lithiées de fluorure de fer qui ont été référencées expérimentalement, on retrouve les phases (α et β)-Li₃FeF₆ : α -Li₃FeF₆ monoclinique obtenue par précipitation à température ambiante et β -Li₃FeF₆ orthorhombique obtenue par voie céramique à 700 °C. (38) Les deux polymorphes ont une structure de type cryolite (Na₃AlF₆). La variété basse température cristallise dans un système monoclinique et son groupe d'espace est C2/c alors que la variété haute température cristallise dans une maille orthorhombique et a pour groupe d'espace Pna2₁ (Figure 15).

Gonzalo et al. ont proposé une synthèse de la phase Li₃FeF₆ basse température : pour cela ils ont fait réagir du nitrate de fer (III) nanohydraté (Fe(NO₃)₃.9H₂O), du HF aqueux et du Li₂CO₃ en quantités stoechiométriques.(38) Le mélange est ainsi agité à température ambiante pendant plusieurs heures puis chauffé à une température comprise entre 50 et 60°C jusqu'à évaporation du solvant. Dans ce travail, ils ont aussi montré qu'il est généralement possible de faire varier la taille des particules en fonction de la voie de synthèse utilisée. En effet, les particules de la phase α -Li₃FeF₆ obtenues à basse température sont de l'ordre de la centaine de nanomètres alors que celles de la phase β -Li₃FeF₆ obtenue à haute température donnent des grains de l'ordre de la dizaine de microns.

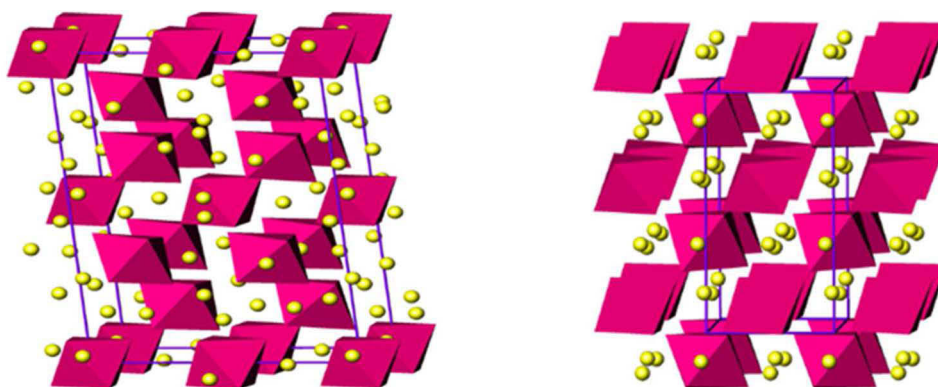


Figure 15 : Structure des 2 polymorphes de Li₃FeF₆ (à gauche α -Li₃FeF₆ et à droite β -Li₃FeF₆)

Cette variété haute température β -Li₃FeF₆, est obtenue par voie céramique par mélange en quantités stoechiométriques de LiF et FeF₃.(37) Le mélange est ensuite chauffé à 1 °C par minute jusqu'à 700 °C pendant deux jours sous atmosphère inerte.

Dans la synthèse des phases lithiées, on retrouve également la synthèse de la phase LiFe₂F₆. Cette synthèse plus originale a été proposée par Liao et al., elle a été mise en œuvre

par voie mécano-broyage c'est-à-dire que la réactivité entre les précurseurs se fait grâce à un broyage mécanique.(41) Pour cela FeF_2 , LiF et FeF_3 sont introduits dans un bol de broyeur à billes en quantités stœchiométriques sous atmosphère inerte. Puis ils ont effectué un broyage pendant 40 heures. A l'issue de cette étape, la diffraction des rayons X montre bien l'apparition de la phase LiFe_2F_6 . Cette méthode de synthèse a été réalisée pour obtenir la phase LiFe_2F_6 uniquement. Néanmoins, il pourrait être envisageable de l'appliquer et de la décliner pour l'obtention d'autres phases lithiées. De plus cette voie de synthèse présente l'avantage de pouvoir travailler sur des quantités de précurseurs importantes. Ici dans le travail de Liao, la masse totale de précurseurs est de 4 grammes.

→ Autres fluorures de fer

Dans la littérature, peu de synthèses concernant des fluorures de fer autres que FeF_3 sont évoquées. Cependant, quelques travaux présentent des méthodes de synthèses pour l'obtention de FeF_2 .(66–68) Par exemple, Dong et al. présentent une voie de synthèse utilisant un liquide ionique comme source de fluor (voir Figure 16). Dans ce cas, de l'acétylacétonate de fer(III) et un liquide ionique le : 1-méthyl-3-octylimidazolium tétrafluoroborate ($[\text{Omin}]\text{BF}_4$), sont mélangés dans de l'éther diphenyl dans un réacteur haute pression (0,5 MPa). Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 250 °C, puis après ajout d'éthanol et centrifugation, le FeF_2 peut être récupéré.(67) Gu et al. ont synthétisé un FeF_2 en mélangeant de la poudre de fer et de l'acide fluorosilicique afin d'obtenir FeSiF_6 . Après avoir filtré l'excès de fer, le composé est chauffé à 250 °C sous argon afin d'obtenir du FeF_2 (avec le dégagement de SiF_4 gazeux) (66).

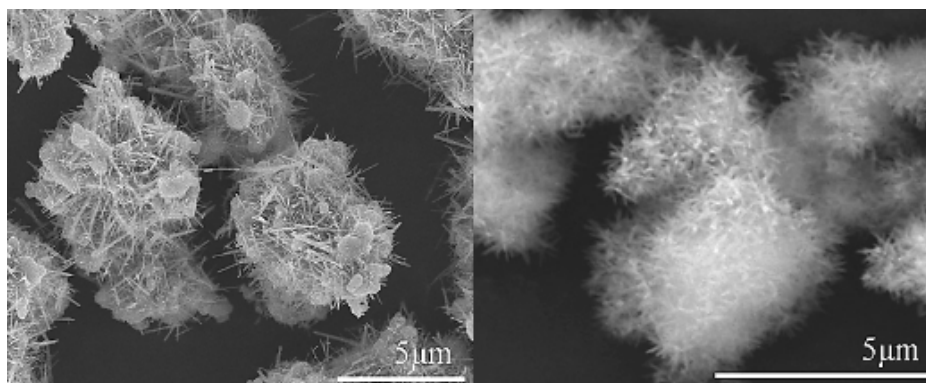


Figure 16 : Images MEB du FeF_2 préparé par Dong et al. à 200 °C (à gauche) et 250 °C (à droite)(67)

Il existe aussi quelques travaux sur les synthèses concernant $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{F}_6$ dans la littérature. La première synthèse référencée de ce composé remonte à 1986 (29): De Pape et al. ont synthétisé $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{F}_6$ en chauffant à 470 °C un mélange de NH_4F , FeF_2 et HTB-FeF_3 dans des tubes scellés en or. Ce protocole conduit bien à la synthèse de $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{F}_6$, cependant ils

ont pu remarquer que le mélange contient encore de la phase HTB-FeF₃. Pour obtenir la phase pure ils ont adapté le mélange de départ de la façon suivante : 1,12 NH₄F + 1,12 FeF₂ + 0,88 FeF₃.

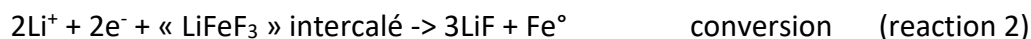
4. Propriétés électrochimiques et mécanismes électrochimiques des composés précités

4.1. Intérêt des fluorures de fer III comme matériaux de cathode

L'utilisation de FeF₃ comme matériau de cathode suscite un grand intérêt dans la mesure où sa capacité théorique, basée sur un électron, est de 237 mAh/g contre 140 mAh/g en moyenne pour les matériaux de cathode commercialisés actuellement (LiCoO₂ ou LiFePO₄). Le fluor, élément très électronégatif à fort pouvoir redox dispose des propriétés appropriées pour remplacer l'atome d'oxygène utilisé actuellement.

De plus le couple oxydoréducteur Fe³⁺/Fe²⁺ présente également l'avantage d'être respectueux de l'environnement, peu cher et présent en abondance.

Il existe deux types de réactions possibles au sein des électrodes, la réaction d'insertion (réaction 1) qui consiste ici à des intercalations et désintercalations réversibles d'ions lithium sans changement de la structure cristalline et seulement en une réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ et inversement, ainsi que la réaction de conversion (réaction 2), qui consiste en une réduction du Fe²⁺ en Fe⁰ et entraîne un changement de la structure des matériaux. De plus, si elle pouvait être stabilisée au cours du cyclage, la capacité de ce matériau pourrait permettre d'atteindre des durées d'utilisation beaucoup plus importantes car la capacité théorique de ce matériau pour l'échange de trois électrons est de l'ordre de 711 mAh/g. Pour ces raisons, FeF₃ constitue un matériau très intéressant et prometteur pour ce type d'applications.



4.2. Propriétés électrochimiques des phases de référence FeF₃

Les premiers travaux visant à utiliser FeF₃ comme matériau de cathode ont été publiés en 1997 par Arai et al. (69) Cette étude a été faite sur un r-FeF₃ commercial qui a été testé en demi-pile en mode galvanostatique entre 2 et 4,5 V à une densité de courant de 0,2 mA/cm². Les auteurs ont identifié l'insertion de seulement 118,5 mAh/g lors de la décharge, ce qu'ils expliquent par le manque de nanostructuration dans le matériau commercial.

Chapitre I : Etude bibliographique

Après cette étude, les matériaux fluorés pour ce type d'application furent laissés de côté au profit de matériaux émergents comme les oxydes ou les phosphates en raison de la faible conductivité électronique intrinsèque des fluorures ($1,4 \cdot 10^{-8}$ S/cm pour $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (58)) qui est due à la large bande interdite induite par le caractère très ionique de la liaison métal-halogène. Ensuite Badway et al. étudièrent le mécanisme de réaction de FeF_3 dans deux publications en 2003(70,71) puis dans une autre en 2007 (72). Encore une fois, ces études furent faites sur des FeF_3 commerciaux, cependant la taille des particules fut abaissée grâce à un broyage mécanique avec ajout de carbone pour une meilleure conductivité. Ainsi, la taille des particules fut abaissée entre 25 et 30 nm. Initialement, le matériau était déchargé entre 2 et 4,5 V, dans ce travail le potentiel est abaissé à 1,5 V afin d'avoir l'insertion complète d'un lithium.

La première étude correspondant à l'étude des performances électrochimiques d'un FeF_3 amélioré par une synthèse de laboratoire apparut en 2009 et fut publiée par Wu et al (73). Le $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ de structure HTB fut obtenu à partir de FeCl_3 par réaction avec HF à 70 °C et après précipitation avec NaOH. Le fluorure de fer obtenu a été mélangé mécaniquement avec du V_2O_5 ou MoS_2 dans le but d'obtenir une matrice conductrice pour améliorer le transport des électrons. Ainsi ces composites donnèrent des performances intéressantes : 160 mAh/g pour MoS_2 et 200 mAh/g pour V_2O_5 après 30 cycles entre 2 et 4,5 V.

Jusqu'à cette dernière étude, l'étude des performances électrochimiques de FeF_3 avait été uniquement réalisée sur la phase rhomboédrique. Mais dans une série de publications, le groupe de Maier étudia les performances électrochimiques des phases pyrochlore et HTB hydratées synthétisées avec un protocole utilisant un liquide ionique.(49,58,74–77) Ainsi dans ces travaux, ils montrèrent, par exemple, l'amélioration de la conductivité électronique grâce à l'ajout de nanotubes de carbone lors de la synthèse. Ou encore que dans la phase HTB- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ les molécules d'eau servent à stabiliser la structure lors de l'insertion de lithium pendant la décharge. Cette étude a permis de montrer l'amélioration de l'intercalation et la formation d'une solution solide entre 4,5 et 1,6 V permettant d'atteindre la capacité théorique de 150 mAh/g. Ils ont également montré que les vastes cavités de la phase HTB permettent une meilleure diffusion des ions Li^+ (58). La phase pyrochlore quant à elle présente de plus petites cavités hexagonales comparé à celles de la phase HTB. Elle présente également une structure plus instable qui a tendance à s'amorphiser à des potentiels inférieurs à 1,6 V. De plus, dans le cadre de ce travail nous nous focalisons uniquement sur les performances en batteries lithium, néanmoins, le groupe de Maier a également démontré les possibilités d'intercaler du sodium dans ces deux dernières phases avec des capacités à 140-150 mAh/g pour l'intercalation d'un Na^+ entre 4 et 1,2 V. (49,58)

Lu et al. ont repris la même méthode de synthèse basée sur l'utilisation d'un liquide ionique mais optimisée avec le chauffage de l'échantillon par micro-ondes (80 °C pendant 5 min). De cette façon, ils ont obtenu la phase pyrochlore $\text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.(78) A la différence de

Chapitre I : Etude bibliographique

la phase pyrochlore synthétisée par Maier, ce matériau présente une morphologie influencée par le liquide ionique notamment par la formation de sphères avec une surface poreuse. En revanche, les performances électrochimiques de ce matériau sont comparables à celles des phases hydratées avec une moyenne de 140 mAh/g après 100 cycles entre 4,5 et 1,6 V.

En dehors de l'ajout de carbone dans le matériau, un autre moyen d'améliorer la conductivité électronique des fluorures de fer est de les doper avec un autre métal de transition. Par exemple, la substitution par du cobalt permet d'abaisser la band gap de 4,49 eV pour FeF_3 à 1,46 eV pour $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{F}_3$. (79) Dans le travail de Liu et al. le FeF_3 dopé au cobalt a été préparé par précipitation dans l'eau de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOH . Le matériau obtenu est ensuite dissous dans du HF puis séché à 170 °C. Le composé présente la formule $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$. (80) Cependant, les meilleures performances électrochimiques furent obtenues pour la composition $\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{F}_3/\text{C}$ qui est capable de délivrer 160 mAh/g après 100 cycles entre 4,5 et 2 V. (80)

Dans une publication, Liu et al. ont choisi de comparer les performances électrochimiques de la phase HTB- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, de la phase $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et du FeF_3 non hydraté de structure rhomboédrique.(52) Ils ont montré que testés dans les mêmes conditions, ces matériaux présentent des comportements similaires entre 1 et 4,5 V avec l'apparition d'un plateau entre 2 et 3V correspondant à la réaction d'insertion et un deuxième plateau en dessous de 1,7 V. Les auteurs ont conclu que la phase HTB présente les meilleures performances électrochimiques lors du processus d'intercalation. Néanmoins, la perte d'ordre structural tend à augmenter la perte de performances lors de la réaction de conversion.

D'une façon générale, malgré des valeurs très importantes de capacité reportées par Amatucci et al. en utilisant ce système dans un processus de conversion sur 2 électrons (soit environ 500 mAh/g), de nombreux travaux soulignent la faible rechargeabilité et la durée de vie médiocre du système comparativement au processus d'insertion.(81) L'enjeu réside donc bien dans la mise en place de la seule réaction d'insertion du fluorure de fer sans aller sur le mécanisme de conversion.

De façon générale, dans la littérature deux structures hydratées sont largement étudiées : la phase $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et HTB- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, ensuite quelques études traitent de la phase r- FeF_3 .

En raison de la faible conductivité électronique des fluorures de fer, il est nécessaire de réaliser l'ajout d'un composé conducteur (généralement un composé carboné), cela est appelé le « coating ». Pour des matériaux comme LiFePO_4 , la carbonisation d'acide citrique ou de sucres est souvent utilisée. Mais ce type de procédé n'est pas utilisable sur des fluorures de fer en raison de la température élevée nécessaire à la carbonisation

Chapitre I : Etude bibliographique

(généralement supérieures à 650 °C)(34), or ces températures ne sont pas compatibles avec les fluorures de fer dont la température de décomposition est inférieure à 700 °C. Il est donc nécessaire de réaliser des revêtements basses températures. Par exemple, Liu et al. ont présenté l'addition d'oxyde de graphène lors de la synthèse de FeF_3 .(64) Le résultat avant et après traitement thermique est vraiment très proche de celui présenté par Kim et al.(61). En revanche, les propriétés électrochimiques sont, quant à elles plus proches d'un FeF_3 amorphe comme celui présenté par Li et al.(77) suggérant la présence d'eau au sein du matériau.

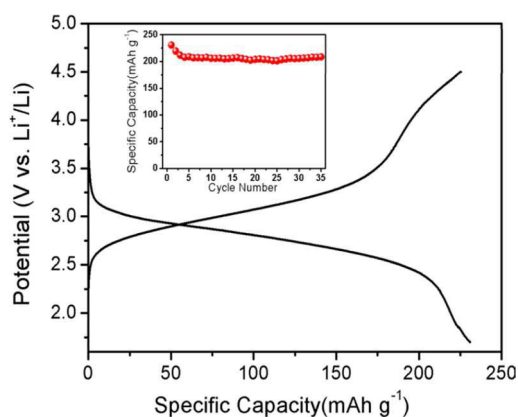


Figure 17 : Caractéristiques électrochimiques de $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ /graphène (en rouge : cyclabilité) préparé en liquide ionique(82)

Suivant une autre approche, Zhang et al. ont utilisé un oxyde comme revêtement : du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été synthétisé puis recouvert d'une fine épaisseur de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) par oxydation en température du FeF_3 , présentant ainsi une structure « core-shell », ce qui permet d'améliorer les performances électrochimiques sans ajout de carbone et broyage mécanique.(83) Le cyclage galvanostatique présenté entre 1,2 et 4,5 V à 50 mA/g montre des capacités de premier réduction de l'ordre de 300 mAh/g.

Cependant, il faut remarquer que même à faible régime et utilisé après co-broyage avec du noir d'acétylène, toutes les valeurs de capacité sont loin de la théorie avec à peine 100 mAh/g pour $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 170 mAh/g pour FeF_3 et 180 mAh/g pour $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ à C/10 pour le 1^{er} cycle de charge-décharge. Au vue des études faites jusqu'à présent, le fluorure de fer de formule $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ semble le meilleur candidat avec les performances résumées dans la Figure 18. Cela est également valable si l'on considère la tenue en cyclage et la tenue aux régimes de courant.

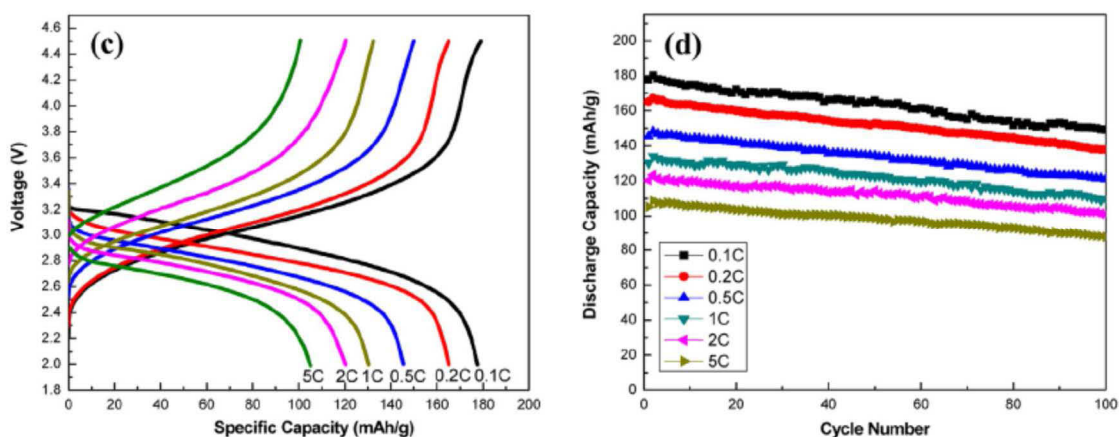


Figure 18 : Performances de $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la densité de courant et du nombre de cycles (52)

Néanmoins les valeurs de capacité restant très en dessous de celles attendues, plusieurs groupes de recherche tentent de résoudre le problème lié à la faible conductivité du matériau en proposant systématiquement des matériaux composites incluant une matrice carbonée de différentes natures. L'assemblage de particules nanométriques FeF_3 /carbone mésoporeux de morphologie tubulaire a conduit à un doublement des performances comme l'illustre la Figure 19.(84) Comme pour LiFePO_4 , la préoccupation d'obtenir des nanoparticules est forte comme par exemple le soulignent les travaux de Q. Chu et al. sur les nanosphères de $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.(85)

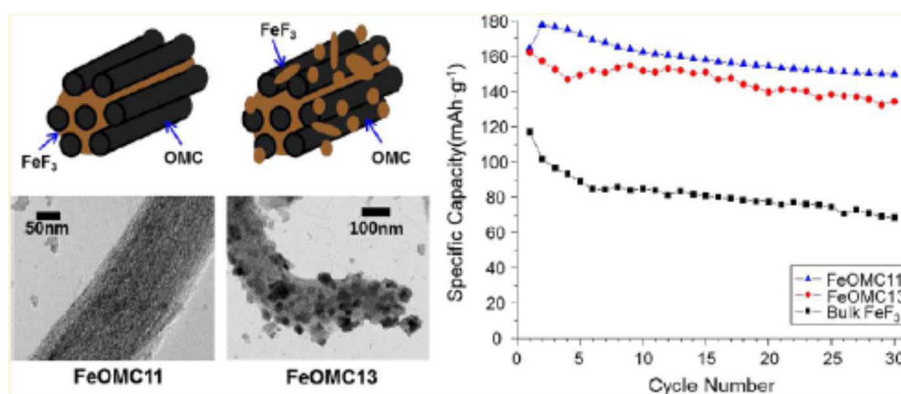


Figure 19 : Amélioration des performances de FeF_3 via l'utilisation de carbones mésoporeux « OMC » qui jouent le rôle de template et de conducteur électronique (84)

Ce matériau ouvre des perspectives de recherches très prometteuses dans un avenir proche et de nombreux groupes s'emploient à modifier les voies de synthèse et la réactivité du matériau dans diverses conditions. Par exemple, l'équipe de J. Maier (49) a mis au point une phase contenant un taux d'hydratation différent : $\text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, comportant des tunnels

Chapitre I : Etude bibliographique

interconnectés permettant l'accueil et le transport des ions lithium. Ce composé est de type pyrochlore et a la même structure qu' $\text{AlF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Utilisé en mélange avec des nanotubes de carbone simple paroi au taux de 5% en masse, des capacités de l'ordre de 120 mAh/g stables sur 100-300 cycles sont obtenues.

En revanche, assez peu d'études traitent de la phase rhomboédrique, or ce matériau pourrait bien être le plus prometteur par sa structure qui ne permet pas à l'eau de s'intercaler ce qui permettrait d'obtenir une capacité plus importante (238 mAh/g). Cependant pour l'instant cette capacité n'a pas été obtenue, par exemple Myung et al. ont obtenu une capacité de 224 mAh/g au premier cycle et 140 mAh/g au bout de 100 cycles.(54) (voir Figure 20)

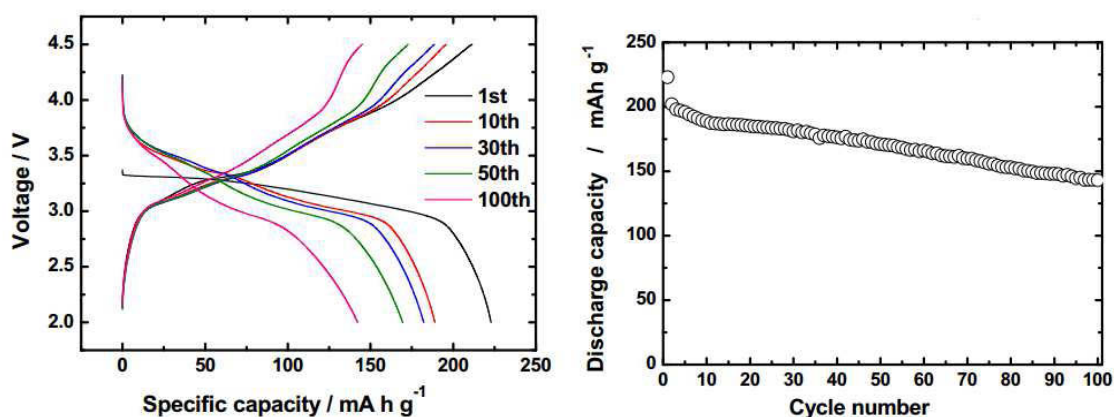


Figure 20 : Cyclage galvanostatique de $r\text{-FeF}_3$ entre 2 et 4,5V(54)

Depuis quelques années, les bénéfices de l'utilisation de matériaux tridimensionnels (3D) poreux et nanostructurés ont été prouvés pour ce type d'applications. En effet, le développement de la surface spécifique améliorerait par exemple la diffusion de l'électrolyte à travers les pores et les canaux des matériaux et par conséquent augmenterait la diffusion du lithium. Ainsi, de plus en plus d'études essaient de faire le lien entre texture du matériau (caractérisée par adsorption de gaz) et performances électrochimiques montrant ainsi l'amélioration des performances avec la porosité. (59,60) Néanmoins, pour l'instant la plupart de ces études portent sur des phases hydratées et très peu font le lien entre texture et performances électrochimiques pour la phase rhomboédrique.

Ma et al. ont présenté la nanostructuration d'un composite tridimensionnel et macroporeux. Dans ce cas, FeF_3 a été mélangé avec un matériau conducteur : le polyéthylène-dioxythiophène.(86) Le protocole de synthèse est assez complexe ; néanmoins, à la fin le fluorure de fer nanostructuré par polymérisation in situ est bien obtenu. Les tests électrochimiques de ce matériau ont été réalisés dans une fenêtre de potentiel comprise entre 2 et 4,5 V. Les auteurs ont donc choisi de cibler uniquement la réaction d'insertion. Ainsi entre ces valeurs de potentiel, le composé délivre une capacité de 225 mAh/g à une

Chapitre I : Etude bibliographique

densité de courant de 20 mA/g et une capacité de 100 mAh/g au bout de 100 cycles à une densité de courant de 1000 mA/g.

De la même façon, un autre concept a été étudié par Martha et al.(87) : dans ce travail il ne s'agit pas de structurer le matériau d'électrode lors de la synthèse mais lors de la préparation de l'électrode. Pour cela le matériau actif et un matériau carboné sont mélangés mécaniquement puis un plastifiant est ajouté ainsi que de la N-vinyl-2-pyrrolidone pour faire un mélange homogène. Le matériau obtenu est ensuite déposé puis et pressé sur un collecteur en fibre de carbone. Enfin l'électrode est calcinée à 450°C afin d'éliminer le plastifiant. Les performances électrochimiques de ce matériau ont ensuite été testées et comparées avec une électrode classique : sur la première réduction le matériau « classique » présente une capacité plus élevée (de l'ordre de 700 mAh/g) contre 500 mAh/g pour l'électrode structurée. En revanche ce dernier matériau présente une bien meilleure tenue en cyclage (450 mAh/g) après 25 cycles contre 100 mAh/g après 12 cycles pour l'autre matériau. De plus le matériau structuré présente une hystérèse beaucoup plus étroite comparé au matériau mis en forme de façon classique.

De façon générale, les tests de performances électrochimiques sont faits dans des conditions différentes d'une publication à une autre (variation des potentiels de fin de charges et de décharges, densités de courant, taux de matériaux actifs...). Il est donc extrêmement délicat d'effectuer un classement des matériaux et voies de synthèses permettant d'obtenir les meilleures performances. Cependant, parmi les plus intéressantes à notre connaissance, on retrouve par exemple les travaux de Long et al. et plus particulièrement avec leur phase HTB-FeF₃.0,33H₂O sous forme de microsphères.(59) Les performances de ce matériau ont été testées en cyclage galvanostatique entre 2 et 4,5V à une densité de courant de 142 mA/g et présentent une première capacité de décharge de 260 mAh/g proche de la capacité théorique de FeF₃ non hydraté et qui se stabilise à 150 mAh/g au bout de 100 cycles. Parmi ces meilleures performances, les travaux de Badway et al. (70) présentent l'étude de la phase r-FeF₃. Ce composé a été testé en cyclage galvanostatique entre 2 et 4,5V à une densité de courant de 7,58 mA/g, et présente une première capacité de décharge proche de la capacité théorique de r-FeF₃ (237 mAh/g) qui se stabilise autour de 200 mAh/g après 15 cycles. Le ratio carbone/matériau actif est de 50 :50 wt%. En revanche, la phase pyrochlore reste la moins étudiée et parmi les résultats les plus intéressants, les travaux de Li et al.(49) présentent un cyclage galvanostatique entre 1,5 et 4,5 V, avec une densité de courant de 0,1 C, on peut donc supposer qu'ils ne se sont pas limités à la réaction d'insertion mais ont également amorcé la réaction de conversion car le passage entre insertion et conversion se situe généralement autour de 2 V. Leur matériau présente une capacité de fin de première réduction de 150 mAh/g et qui se stabilise à 120mAh/g au bout de 300 cycles.

Chapitre I : Etude bibliographique

Toutes les phases de référence de FeF_3 ont été testées électrochimiquement dans la littérature. Cependant les conditions ne sont pas semblables tant pour la composition de l'électrode que pour les conditions de tests électrochimiques. C'est pour cela que dans la suite de ce travail nous avons entrepris la synthèse des phases de référence représentatives des différentes variétés allotropiques de FeF_3 , non hydratées ou hydratées de façon à pouvoir les comparer de la même façon au sein de notre laboratoire.

4.3. Propriétés électrochimiques des phases lithiées

Généralement, les batteries commercialisées présentent un matériau d'anode composé de carbone et le lithium est contenu dans le matériau d'électrode positive. Cette configuration est devenue inévitable en raison des problèmes de croissances dendritiques du lithium lors de la charge.(88) Ainsi, la première génération de batteries Li/TiS_2 fut remplacée par des systèmes dit « rocking chair » qui sont toujours utilisés aujourd'hui. Or le problème majeur de FeF_3 est l'absence de lithium dans le matériau initial. Un moyen de résoudre le problème serait d'utiliser des anodes lithiées, néanmoins, ce type de matériau reste difficile à produire. Les recherches se focalisent donc sur la façon d'introduire du lithium au sein de la structure afin de pouvoir donner une chance à ces matériaux d'être un jour commercialisés.

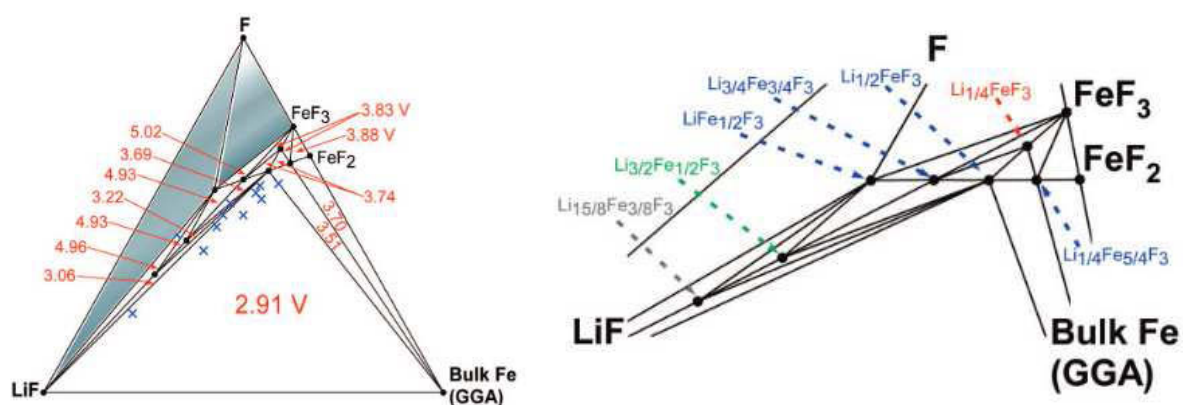


Figure 21 : Diagramme ternaire entre LiF, Fe et F (à gauche), différentes phases thermodynamiquement possibles(39) (à droite)

Tableau 5 : Capacités théoriques massiques des différentes phases lithiées

| Composés | FeF_3 | $\text{Li}_{0,2}\text{FeF}_3$ | $\text{Li}_{0,25}\text{FeF}_3$ | $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ | Li_3FeF_6 | Li_2FeF_6 | Li_5FeF_8 |
|------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Capacité (mAh/g) | 235 | 187,7 | 175,5 | 115,2 | 140,6 | 291 | 110,5 |

Chapitre I : Etude bibliographique

De façon générale, les phases lithiées contenant des fluorures de fer sont très peu étudiées. Néanmoins, la première synthèse de fluorures de fer lithiés est apparue en 1970(36), elle concerne la phase Li_3FeF_6 . Comme présenté auparavant dans ce chapitre, depuis cette publication, d'autres équipes de recherches ont proposé d'autres voies de synthèses de phases lithiées.(41) En revanche, ce n'est que récemment que les propriétés électrochimiques de ce type de phases ont été testées. Par exemple, Liao et al. ont synthétisé et testé la phase LiFe_2F_6 , ainsi les profils de charge et de décharge entre 2 et 4,5V montre une capacité de 76 mAh/g pour la première réduction ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) et de 130 mAh/g pour la première oxydation (Fe^{2+} réduit + Fe^{2+} initial $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$). (voir Figure 22) Néanmoins il est délicat de comparer ces valeurs avec des valeurs de capacité théoriques car le mécanisme électrochimique de ces composés n'a à notre connaissance jamais été étudié.

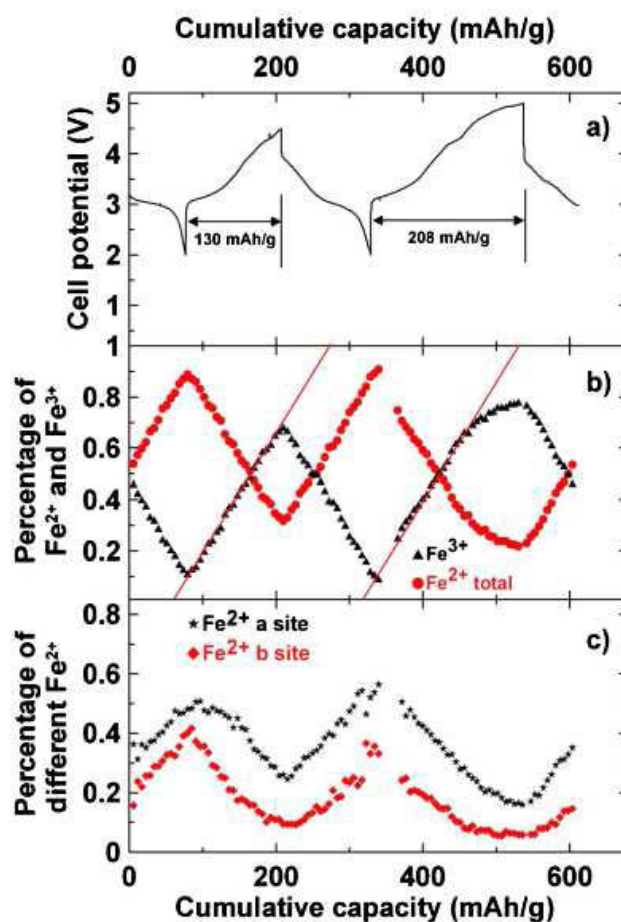


Figure 22 : Performances électrochimiques obtenues par Liao et al. sur LiFe_2F_6 entre 2 et 4,5V.(89)

Chapitre I : Etude bibliographique

La synthèse de phases lithiées comme Li_2FeF_6 demande des conditions de synthèse difficiles à mettre en œuvre (utilisation de tube scellé, haute température, haute pression...). Amatucci et al. ont proposé une approche plus directe qui consiste à obtenir le mélange lithié par réaction rédox des produits LiF et Fe .(90) L'obtention d'un mélange lithié a été obtenu par broyage mécanique à haute énergie de Li_3N et FeF_3 . Cette technique a également été utilisée en prenant du FeF_2 comme précurseur. Le choix des réactifs a été fait de façon à obtenir la réaction suivante :



Même si cette réaction paraît simple, les auteurs ont montré que le mélange final dépend de la stœchiométrie du mélange initial. Par exemple, si on augmente la quantité de Li_3N , on obtient notamment la phase Li_3FeF_6 . Dans la même idée, Liao et al. ont utilisé la pulvérisation cathodique pour synthétiser des films minces de compositions $[\text{LiF}]_{(1-x)}[\text{Fe}]_x$ avec $(0 < x < 1)$.(91) Le but de ce travail était de tester rapidement et électrochimiquement ces phases afin de déterminer le meilleur ratio LiF/Fe qui donne les meilleures performances. Ainsi, les meilleures performances ont été obtenues pour le ratio LiF/Fe 3/1,16 avec une deuxième capacité de décharge de 620 mAh/g entre 1,2 et 4 V. Kim et al. ont proposé une approche un peu différente qui ne consiste pas à partir du mélange obtenu en fin de conversion ($\text{LiF} + \text{Fe}$) mais de celui correspondant à la fin de l'insertion ($\text{FeF}_2 + \text{LiF}$). (92) Pour cela, le broyage mécanique est également utilisé dans ce travail. Pour le cyclage galvanostatique, la pile est tout d'abord lancée en oxydation et montre une première capacité de réduction de 200 mAh/g entre 2 et 4,8V à 50 mA/g.

Une approche plus originale a été publiée par Prakash et al.(93,94) dans laquelle, des nanotubes de carbone et d'autres composés carbonés viennent se greffer sur des composites LiF/Fe par décomposition de ferrocènes. Le fer produit par cette décomposition sert ensuite de catalyseur pour la croissance de nanotubes ou de structures « core-shell ». L'étude des performances électrochimiques de ce type de matériaux montre des résultats très intéressants avec une capacité stable de 260 mAh/g après 200 cycles entre 0,8 et 4,5 V à 20 mA/g.

L'équipe de Doe et al. a eu une approche théorique et a cherché à établir le diagramme de phase du système Li-Fe-F et les réactions possibles entre le lithium et les fluorures de fer. (voir Figure 21) La représentation de ce diagramme de phase a été établie sur la base de calculs DFT (density functional theory).(39) Dans le cadre de cette étude, ils ont également calculé les potentiels de stabilité des différents domaines correspondant au diagramme de phases. Ils ont aussi pu montrer que la diminution de la taille des particules de Fe (1 nm) réduit le potentiel. A l'aide de ces calculs, ils ont également essayé d'expliquer les différents comportements observés lors de la charge et de la décharge. Ainsi ils ont pu

conclure que la charge et la décharge ne suivent pas le même chemin et qu'il y a un grand nombre de phases intermédiaires qui sont formées.

Gonzalo et al. ont pu montrer que les performances électrochimiques du matériau dépendent de la taille des particules, c'est-à-dire que plus les particules sont petites, meilleures sont les performances.(37) La voie de synthèse basse température (80 °C) permet d'obtenir des particules de l'ordre de la centaine de nanomètres alors que la voie haute température (700 °C) donne des grains de l'ordre de la dizaine de microns. Cela confirme l'intérêt du composé α - Li_3FeF_6 par rapport au composé β - Li_3FeF_6 du fait de la différence de taille de particules et donne la perspective d'une amélioration des performances électrochimiques après synthèse par broyage du matériau (voir Figure 23) et donc de la diminution de la taille des particules.

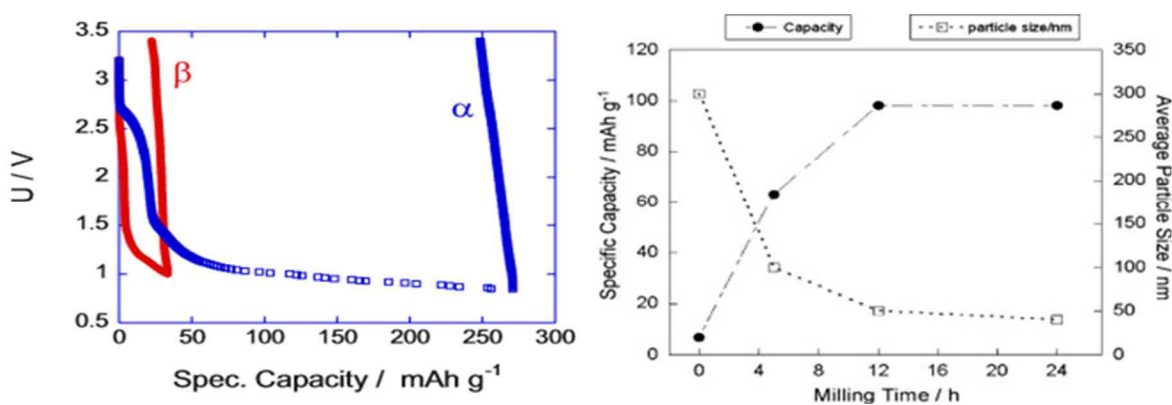
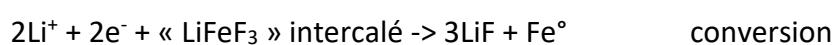


Figure 23 : Cyclage galvanostatique de α - Li_3FeF_6 et β - Li_3FeF_6 (à gauche), Evolution de la capacité en fonction du temps de broyage (à droite) pour α - Li_3FeF_6 (37)

4.4. Etudes du mécanisme électrochimique du fluorure de fer III

En vue de l'amélioration des performances électrochimiques ou du moins de se rapprocher des valeurs de capacités théoriques et d'améliorer la tenue en cyclabilité, l'étude du mécanisme électrochimique semble être la clé.

Comme indiqué précédemment, lors de la réduction, il est possible d'insérer au total trois ions Li^+ au sein du matériau suivant les deux réactions suivantes :



Ce comportement lors du cyclage a été très étudié notamment à l'aide de techniques comme la diffraction des rayons X in situ et ex situ, la GITT (Galvanostatic Intermittent

Chapitre I : Etude bibliographique

Titration Technique), l'EELS ex situ (Electron Energy Loss Spectroscopy), ou encore plus récemment par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).

De plus, sur la base de calculs par DFT, Doe et al. ont montré que les changements de comportements lors de la charge et de la décharge pourraient être expliqués par la formation de nombreuses phases lithiées.(39) Néanmoins d'autres équipes de recherche se sont intéressées à l'étude du mécanisme électrochimique de façon expérimentale par couplage de différentes techniques de caractérisation. Comme dans les travaux de Tan et al.(81) qui se sont focalisés plus particulièrement sur l'étude de la réaction d'insertion pour un $r\text{-FeF}_3$. Pour cela, ils ont réalisé de la diffraction des rayons X in situ sur 6 points pendant la première décharge d'un $r\text{-FeF}_3$ commercial : le premier avant la décharge puis à différentes valeurs de x dans Li_xFeF_3 ($x = 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,85$ et $1,1$). (voir Figure 24) De cette façon, ils ont proposé un mécanisme plus simple que la formation d'une solution solide et de la phase $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ mais plus précisément l'insertion topotactique continue d'ions lithium Li. Les diffractogrammes X montrent des variations dans l'intensité des pics et un décalage de ces pics en fonction de la décharge. Ainsi, ils ont proposé un mécanisme d'insertion du lithium dans la diagonale la maille du fluorure de fer de structure rhomboédrique, impliquant ainsi une distorsion de la maille rhomboédrique vers une structure rhomboédrique défectueuse.

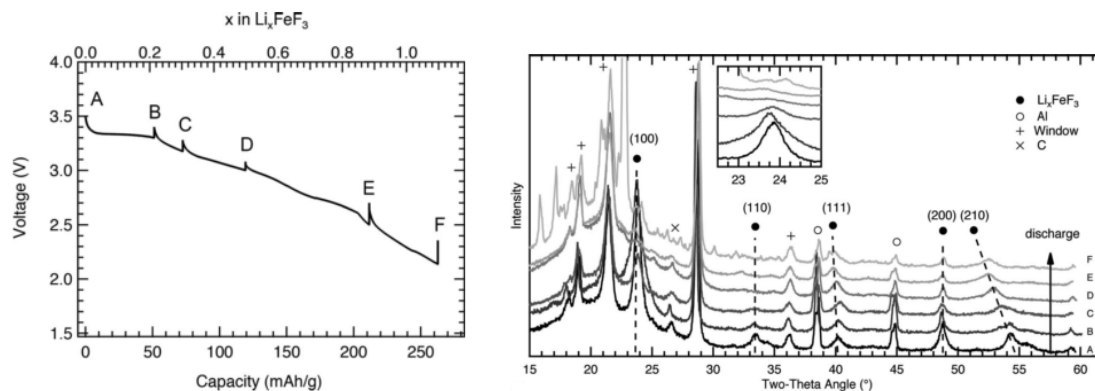


Figure 24 : Décharge du matériau jusqu'à 2V (à gauche) et diffractogrammes X in situ (à droite)(81)

Dans l'étude du mécanisme électrochimique, les travaux de Liu et al.(95) peuvent être cités, ils se sont intéressés aux cinétiques de réaction lors de la charge et de la décharge, ainsi qu'à l'évolution de la polarisation et au comportement des interfaces lors du cyclage. Pour cela, ils ont publié une étude électrochimique couplée à de la GITT et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Un mélange co-broyé $r\text{-FeF}_3$ /carbone a été testé par cette technique électrochimique entre 1 et 4,5 V. Les auteurs ont observé qu'après l'insertion du lithium, il y a formation d'un nanocomposite LiF/Fe. Ce composite présente une grande interface entre LiF et Fe et sa signature en impédance est

caractéristique d'une résistance importante (due au caractère isolant de LiF) et d'une grande capacitance (en raison de la surface interfaciale importante). Lors de la charge, la migration des ions Li^+ induit un déplacement des atomes de fluor et de fer de façon à retrouver la structure rutile Li_xFeF_3 (avec x environ 0,5) et la conservation de cette structure jusqu'à $x=1$. Néanmoins, ces résultats ont été obtenus en mode in-situ avec au total 6 points ce qui est relativement faible comparé à une méthode de type « operando ». On peut donc penser qu'il est facile de passer à côté de la formation d'une autre phase avec ce type d'étude.

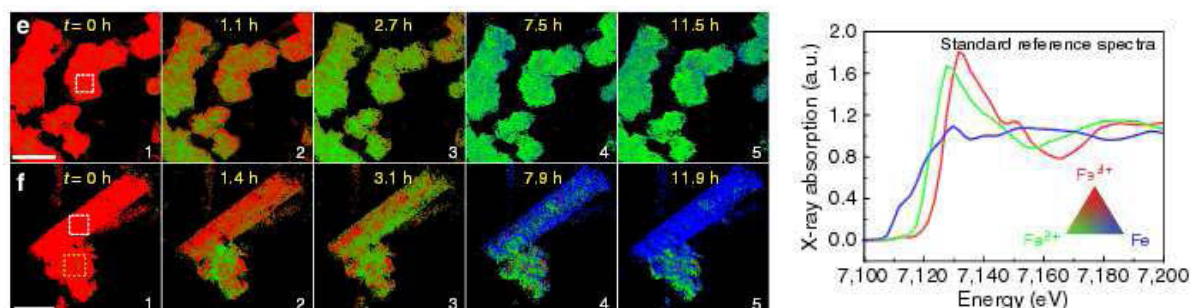


Figure 25 : Visualisation de la décharge réalisée sur r- FeF_3 par spectroscopie d'imagerie des rayons X (à gauche) et spectres XANES obtenus (à droite) (96)

Suite à ces études, l'équipe de Li et al. ont proposé une technique de caractérisation operando couplée au cyclage galvanostatique : la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). (voir Figure 25) Cette technique présente l'avantage d'étudier l'environnement du fer et contrairement à la diffraction des rayons X de ne pas être limitée par l'amorphisation du matériau lors du cyclage. Outre le fait que les fluorures de fer n'ont jamais été caractérisés de cette façon, l'originalité de ce travail repose surtout sur le fait d'avoir couplé la caractérisation XAS avec un système d'imagerie qui permet de cartographier l'échantillon.(96) Cependant, dans ce travail seul le premier cycle a été étudié entre 1 et 4,5V et ils ont choisi d'étudier le composé r- FeF_3 . Dans ce travail, ils ont cherché à comprendre l'origine de la perte de capacité entre le premier et le deuxième cycle. D'après leurs travaux, cette perte de capacité serait due à l'incomplète reconversion du fer métallique en Fer(III) qui serait un processus cinétiquement limitant en raison de la faible diffusion du fer et des ions F-. Le comportement du matériau lors de la charge serait également différent de ce qui avait été prédit auparavant : le fer (II) formé en premier serait lentement converti en fer (III) à haut potentiel lors de la charge.

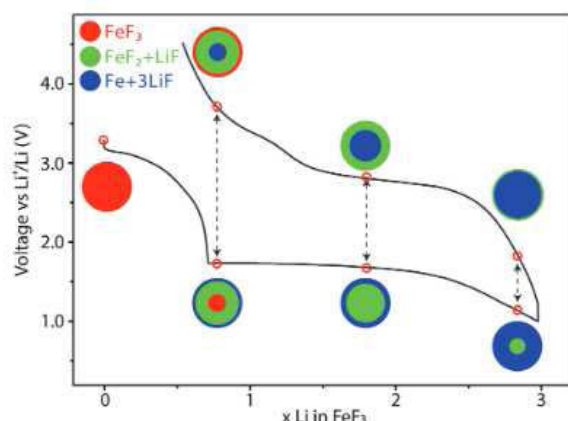


Figure 26 : Cyclage galvanostatique entre 1 et 4,5V obtenu par Li et al. avec les compositions chimiques à différents points(97)

Ils ont ensuite publié le reste de ces travaux dans une deuxième publication où ils ont cherché à comparer le mécanisme électrochimique de FeF₃ et de FeF₂.(97) Cette étude a également été complétée par de la microscopie à transmission (TEM) in situ et des calculs DFT. Ils ont ainsi montré que la réaction suit le chemin suivant : r-FeF₃ -> trirutile Li_{0,25}FeF₃ -> trirutile Li_{0,5}FeF₃ <-> rutile FeF₂ + LiF <-> Fe + 3LiF. Cependant cette réaction est fortement influencée par les cinétiques de réactions. (voir Figure 26)

Enfin, dernièrement Conte et al. ont proposé une étude du mécanisme électrochimique de la phase HTB-FeF₃ par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer couplées en operando.(98) Ces deux techniques ont révélé un mécanisme électrochimique dans lequel, le composé bien cristallisé de départ est transformé en un matériau amorphe contenant des nanodomains de FeF₂ de structure rutile mélangé avec des nanoparticules de fer. (voir Figure 27) En revanche, lors de la charge, deux étapes sont prédominantes : d'un côté la réapparition de la phase HTB initiale de façon partielle et de l'autre l'oxydation en Fe(III). Néanmoins, ce mécanisme de réaction n'est pas constant au fil du cyclage (55 cycles) et se finit par une amorphisation du matériau contenant des nanodomains de structure rutile. Ce travail présente également l'originalité d'étudier un premier cycle complet avec l'échange de 2 électrons puis une deuxième décharge mettant en jeu 3 électrons contre un cycle généralement étudié dans la littérature. Ainsi ils ont pu identifier les transitions entre Fe(II), Fe(III) et Fe(0).

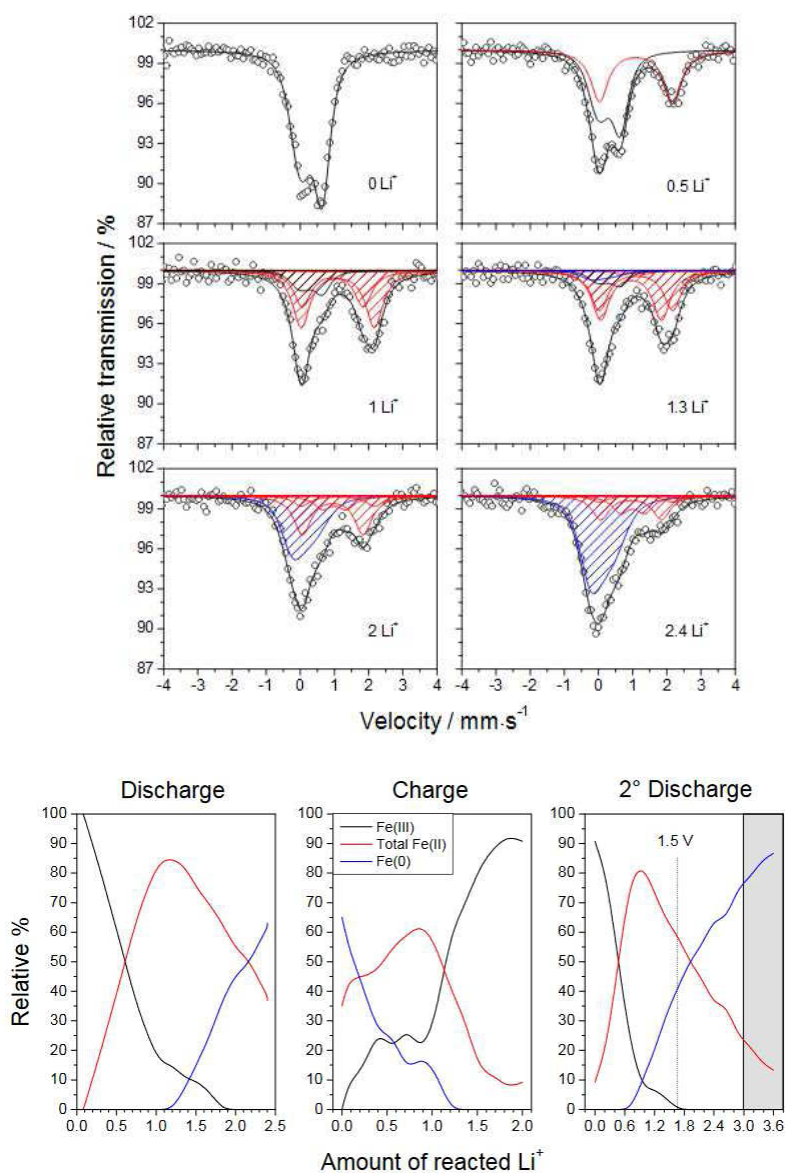


Figure 27 : Spectroscopie Mössbauer au cours de la décharge en fonction du taux de lithium inséré et évolution des pourcentages de Fe(0), Fe(III) et Fe(II)(98)

Bien que de nombreuses études se soient penchées sur l'étude du mécanisme électrochimique du fluorure de fer FeF₃, celui reste complexe. Les derniers travaux présentés montrent l'intérêt des techniques en mode « operando » contrairement aux méthodes in situ ou ex-situ et plus particulièrement de la spectroscopie d'absorption des rayons X. Cependant, même si ces études ont apporté des réponses, il reste toujours des ambiguïtés, le mécanisme électrochimique n'est donc pas encore complètement élucidé et doit être comparé en fonction de la variété allotropique de FeF₃ de départ.

Chapitre II : Phases FeF₃ de
référence : synthèses,
caractérisations et propriétés
électrochimiques en insertion

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

| | |
|--|----|
| 1. Introduction..... | 44 |
| 2. Phase rhomboédrique : r-FeF ₃ | 44 |
| 2.1. Synthèse | 44 |
| 2.2. Caractérisations | 45 |
| 2.3. Etude des performances électrochimiques | 49 |
| 3. Phase Bronze Hexagonale de Tungstène : HTB-FeF ₃ | 54 |
| 3.1. Synthèse | 54 |
| 3.2. Caractérisations | 54 |
| 3.3. Etude des performances électrochimiques | 58 |
| 4. Phase pyrochlore : pyr-FeF ₃ | 63 |
| 4.1. Synthèse | 63 |
| 4.2. Caractérisations | 63 |
| 4.3. Etude des performances électrochimiques | 68 |
| 5. Phase hydratée FeF ₃ . 3H ₂ O | 72 |
| 5.1. Synthèse | 72 |
| 5.2. Caractérisations | 73 |
| 5.3. Etude des performances électrochimiques | 76 |
| 6. Conclusion | 77 |

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

1. Introduction

Dans le cadre de ce deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude des différentes variétés allotropiques de FeF₃. Le but de ce travail est de les synthétiser afin de comparer leurs propriétés électrochimiques et de déterminer quelle est la phase la plus intéressante d'un point de vue électrochimique.

Pour cela nous avons synthétisé trois phases non hydratées : la phase rhomboédrique (r-FeF₃), la phase Hexagonale Bronze de Tungstène (HTB-FeF₃) et la phase pyrochlore (pyr-FeF₃) ainsi qu'une phase hydratée : FeF₃.3H₂O. Pour chaque phase, la démarche est identique : tout d'abord le matériau est synthétisé au sein du laboratoire puis il est caractérisé d'un point de vue structural et textural et enfin, nous avons testé et comparé les performances électrochimiques des différentes phases.

Pour ce travail, la caractérisation des matériaux synthétisés s'est faite à plusieurs échelles : tout d'abord au niveau de la liaison chimique par spectroscopie infrarouge puis au niveau de la structure par diffraction des rayons X et enfin au niveau de la porosité. Pour cette dernière technique de caractérisation, on a différencié la micro/mésoporosité de la macroporosité. Pour cela les micro et mésoporosités du composé ont été étudiées par isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K, contrairement à la macroporosité qui a été caractérisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Le but de ces caractérisations est de mettre en corrélation l'ensemble des résultats obtenus afin d'évaluer si le matériau est favorable à la diffusion du lithium. En outre, de la spectroscopie Mössbauer sera également mise en œuvre, en collaboration avec Moulay-Tahar Sougrati de l'Institut Charles Gerhardt, afin d'avoir une idée plus précise de la pureté des échantillons et afin de connaître l'environnement du fer dans les différentes phases. Enfin les propriétés électrochimiques ont été obtenues pour chaque échantillon par cyclage galvanostatique (10 cycles) et par voltampérométrie cyclique.

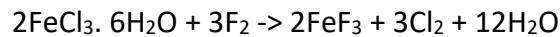
2. Phase rhomboédrique : r-FeF₃

2.1. Synthèse

La première phase qui a été synthétisée, correspond à la phase rhomboédrique. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser du FeCl₃.6H₂O comme précurseur pour la synthèse (31). Le choix de ce précurseur a été fait car il s'agit d'un précurseur référencé dans la littérature. La phase rhomboédrique a été obtenue par réaction gaz-solide du fluor moléculaire F₂ sur le chlorure de fer selon le dispositif disponible au sein de l'institut (voir annexe 1.2).

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Pour la synthèse de la phase rhomboédrique, le précurseur a été placé sous fluor moléculaire F₂ pendant 6 heures à une température de 350°C afin de se placer dans la gamme de températures de stabilité de la phase rhomboédrique (voir Figure 6 chapitre I). L'équation de réaction de la synthèse est la suivante :



2.2. Caractérisations

Dans un premier temps, le matériau obtenu a été caractérisé afin de vérifier si la phase obtenue correspond bien à la phase souhaitée et afin d'évaluer la pureté de l'échantillon. Pour cela, l'échantillon a été analysé en diffraction des rayons X.

Le diffractogramme X du produit obtenu est présenté en Figure 28 : ainsi par comparaison avec le diffractogramme théorique on peut voir que l'on a bien obtenu la phase rhomboédrique. Cependant, le diffractogramme présente un fond de diffusion assez important et les pics sont assez larges.

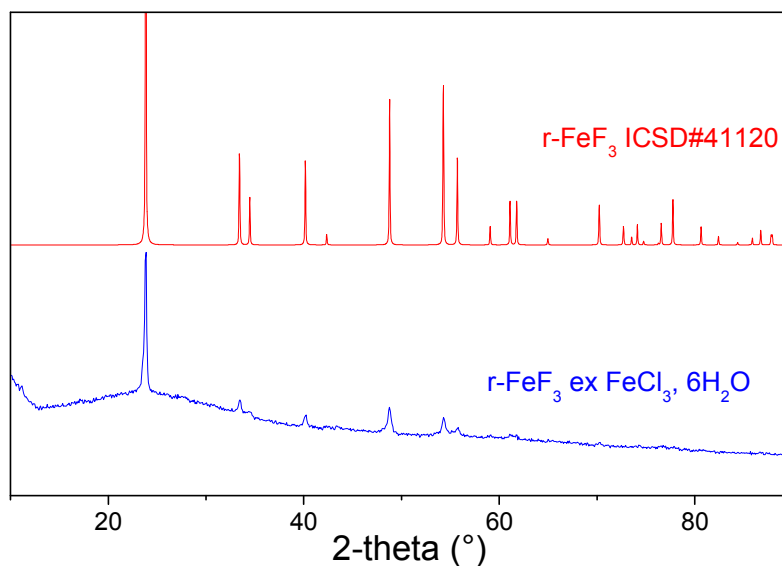


Figure 28 : Diffractogramme X théorique de r-FeF₃ (rouge) et diffractogramme X du composé obtenu (bleu)

Le matériau a ensuite été caractérisé par spectroscopie Mössbauer (Figure 29) afin d'en évaluer la pureté. La spectroscopie Mössbauer montre bien l'obtention de FeF₃ de structure rhomboédrique de façon majoritaire (71,6 %). Cependant contrairement à la

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

diffraction des rayons X, cette technique montre également la présence de fer III (28,4 %) non cristallisé différent de la structure ordonnée r-FeF₃.(99)

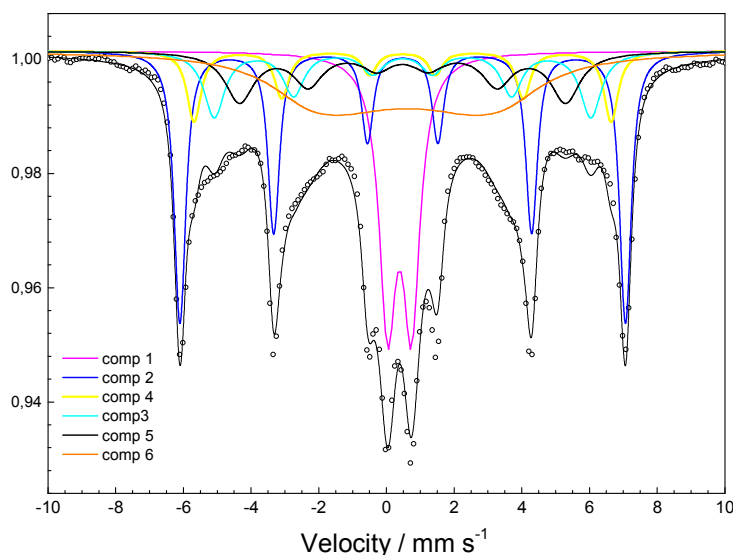


Figure 29 : Spectroscopie Mössbauer du matériau obtenu

Tableau 6 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies, H : champ hyperfin et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | % | attribution | H (tesla) |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|------|--------------------|--|
| comp 1 (rose) | 0,38 | 0,69 | 0,60 | 28,4 | Fe ³⁺ | 0 |
| comp 2 (bleu) | 0,49 | 2,08 | 0,35 | 34,7 | r-FeF ₃ | distribution de champ hyperfin allant de 17 à 41 |
| comp 3 (bleu clair) | 0,49 | 1,74 | 0,67 | 12,3 | | |
| comp 4 (jaune) | 0,46 | 1,91 | 0,45 | 10,2 | | |
| comp 5 (noir) | 0,46 | 1,55 | 1,48 | 9,3 | | |
| comp 6 (orange) | 0,48 | 4,26 | 2,51 | 5,1 | | |

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

La plupart des phases FeF₃ ont une forte propension à l'hydratation, or la présence d'eau dans le matériau n'est pas favorable pour l'électrochimie car elle entraîne une diminution de la capacité théorique. Il est donc important de vérifier que le matériau n'est pas hydraté : la Figure 30 présente l'analyse thermogravimétrique de l'échantillon, on peut voir l'absence de perte de masse en-dessous de 300 °C, il semble donc que le matériau ne soit pas hydraté.

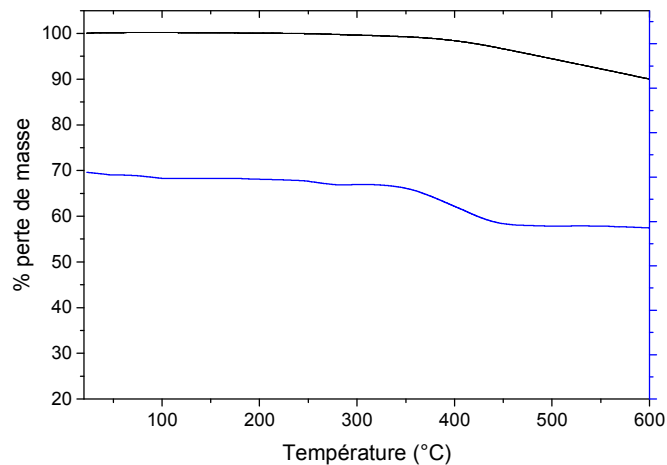


Figure 30 : Analyse thermogravimétrique sous air (noir) et sa dérivée (bleu).

La perte de masse que l'on peut voir au-delà de 350 °C correspond à l'hydrolyse par l'air du FeF₃ en Fe₂O₃. Cette absence d'hydratation peut également être confirmée par l'absence de bandes de vibration de liaisons O-H en spectroscopie IR (Figure 31).

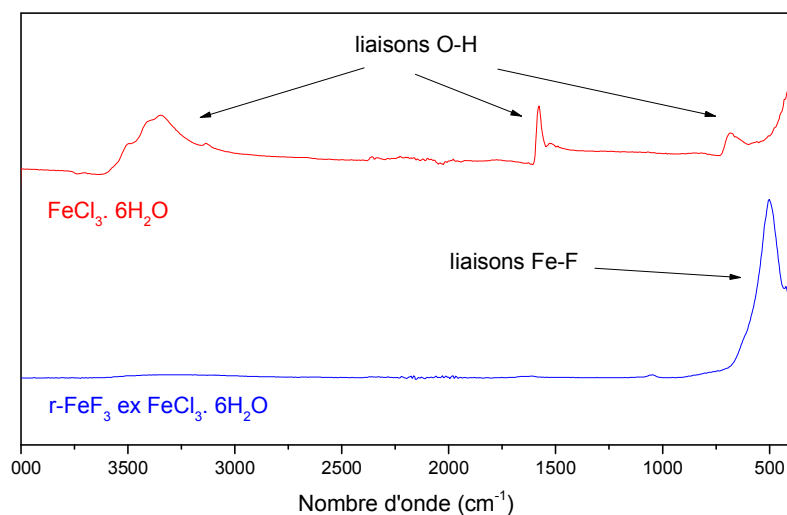


Figure 31 : Spectres infrarouge obtenus en mode ATR de l'échantillon et de son précurseur

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Suite à l'analyse de la pureté, le matériau a été étudié en termes de texture de façon à évaluer s'il sera favorable ou non à la diffusion du lithium. Pour cela, la Figure 32 présente les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces clichés montrent la surface de l'échantillon à plusieurs échelles : ainsi on peut voir que l'échantillon semble très inhomogène des grosses particules 3 dimensions (3D) de tailles supérieures à 1 μm et des plus petites plutôt bien cristallisées avec une macrotexture bien définie de type « bâtonnets » 1 dimension (1D) de l'ordre du micromètre. A fort grossissement, le matériau semble être passé par un état fondu très certainement dû à la faible température de fusion du précurseur de 37 °C.

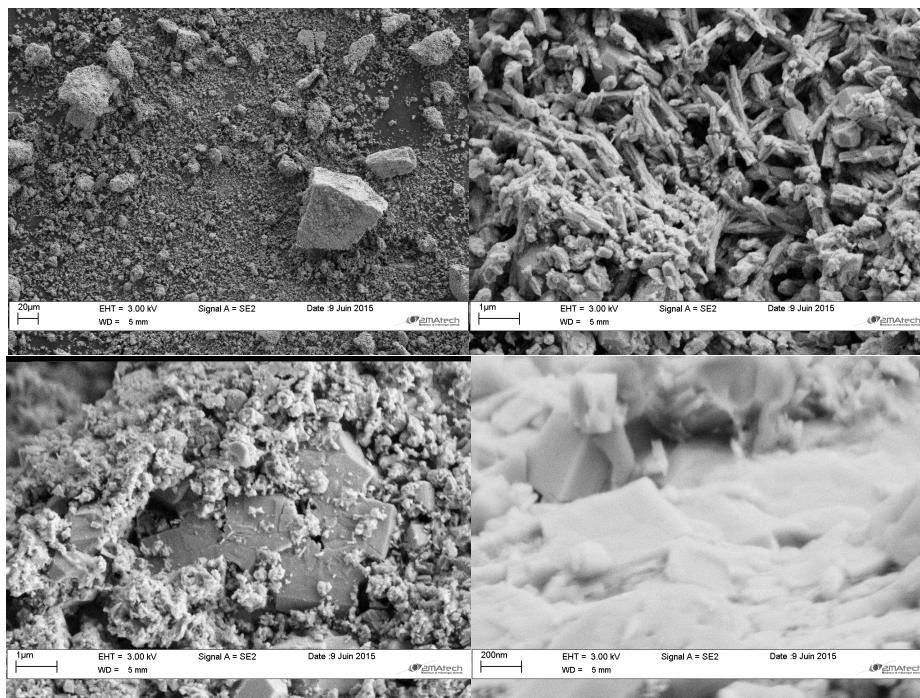


Figure 32 : Clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à plusieurs échelles

Dans un second temps, nous avons caractérisé la porosité du matériau par isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K. Cette technique permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon relative aux micro et mésoporosités. La Figure 33 et le Tableau 7 présentent l'isotherme d'adsorption du matériau. Le composé présente une isotherme de type IV avec une faible surface spécifique : 6,6 m^2/g et ne présente pas une distribution de taille de pores bien définie.

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Cette surface spécifique bien qu'assez faible semble tout de même pouvoir être propice à l'électrochimie car une surface spécifique trop importante (20 m²/g) serait favorable à la formation de large SEI lors de la décharge à des potentiels inférieurs à 1,5V.

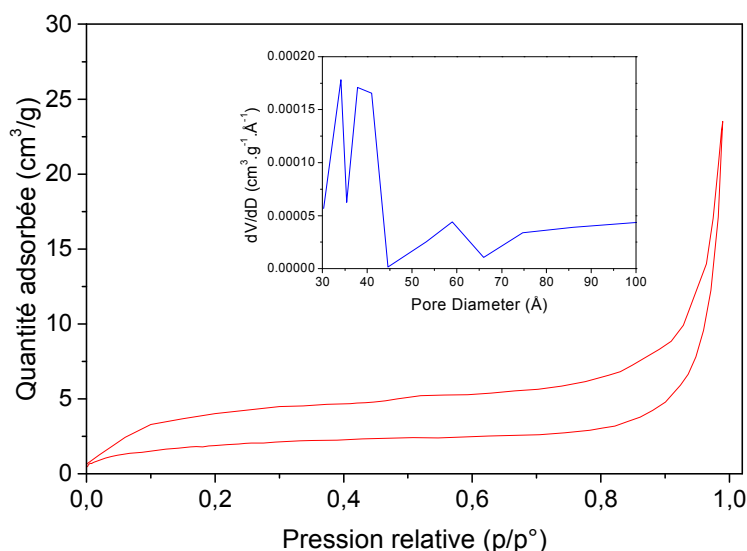


Figure 33 : Isotherme d'adsorption à l'azote à 77K et distribution de taille de pores obtenue selon le modèle BJH en encart

Tableau 7 : Volumes poreux mesurés pour r-FeF₃

| volume microporeux (cm ³ /g) | volume mésoporeux (cm ³ /g) | volume macroporeux (cm ³ /g) | Volume poreux total (cm ³ /g) |
|---|--|---|--|
| 0,000 | 0,036 | 0,000 | 0,036 |

2.3. Etude des performances électrochimiques

La Figure 34 présente le cyclage galvanostatique (10 cycles) du composé en pile bouton. Ces résultats ont été obtenus dans les conditions permettant d'obtenir les meilleures performances du matériau, c'est-à-dire avec une électrode mise en forme selon le protocole présenté en annexe 3.1. : avec un mélange co-broyé mécaniquement de FeF₃ et de noir d'acétylène, puis avec ajout de fluorure de polyvinylidène (PVDF). Le cyclage galvanostatique a été réalisé à une température de 60 °C et avec une densité de courant de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation.

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

La première capacité de réduction (C_{red}) est de 118 mAh/g. En revanche, on peut voir que la capacité d'oxydation (C_{ox}) est supérieure à la capacité de réduction, la capacité de réduction du deuxième cycle est par conséquent supérieure à la capacité de première réduction et est de 127 mAh/g. En réduction la capacité se stabilise à 86 mAh/g à la fin des 10 cycles, ce qui correspond à une perte de 27 % par rapport à la première capacité de réduction.

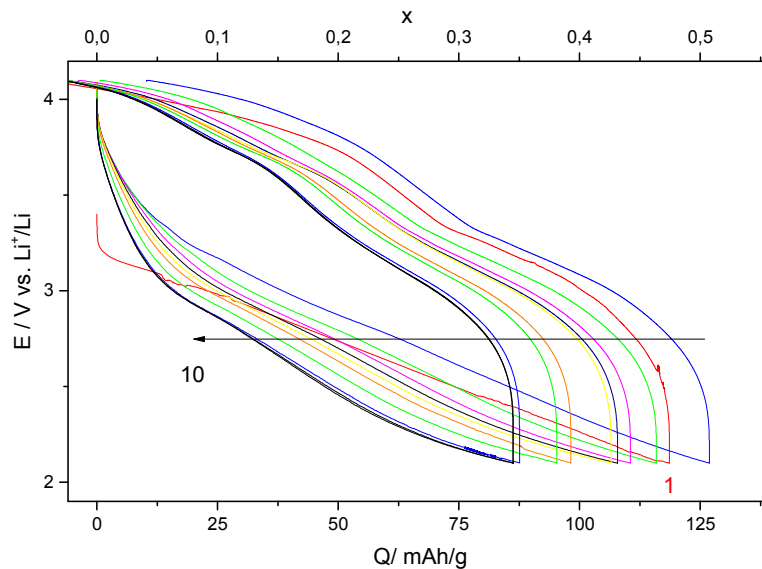


Figure 34 : Cyclages galvanostatiques entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2mA/g en oxydation

Tableau 8 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | C_{red} (mAh/g) $\pm 10\%$ | C_{ox} (mAh/g) $\pm 10\%$ | E_{moy} (V) $\pm 0,02$ | Polarisation (V) $\pm 0,02$ |
|-------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 1 | 118 | 129 | 3,10 | 0,48 |
| 2 | 127 | 116 | 3,15 | 0,45 |
| 3 | 115 | 115 | 3,10 | 0,39 |
| 4 | 110 | 114 | 3,10 | 0,37 |
| 5 | 107 | 114 | 3,05 | 0,42 |
| 6 | 106 | 114 | 3,05 | 0,45 |
| 7 | 98 | 104 | 3,05 | 0,44 |
| 8 | 95 | 101 | 3,05 | 0,44 |
| 9 | 87 | 94 | 3,05 | 0,42 |
| 10 | 86 | 93 | 3,00 | 0,47 |

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

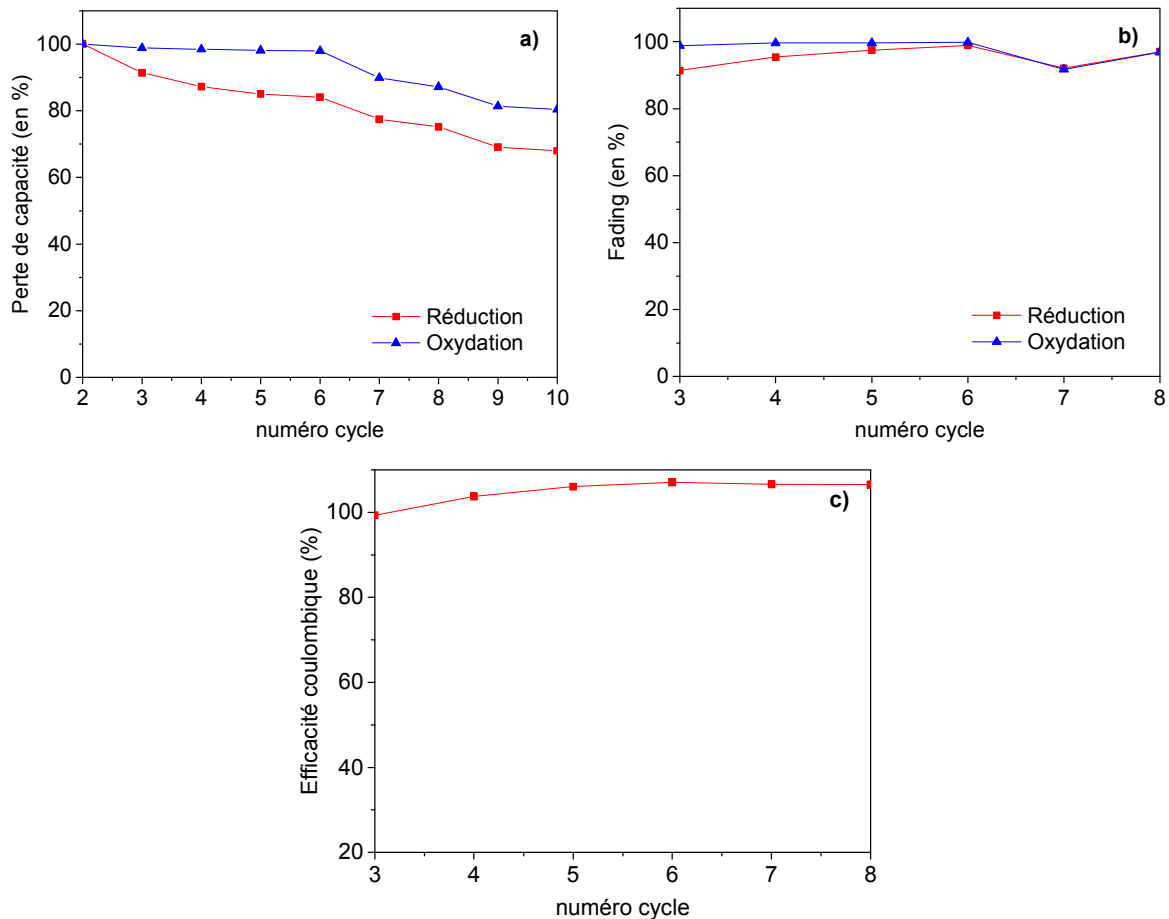


Figure 35 : (a) Perte de capacité par rapport au deuxième cycle, (b) perte de capacité au cours du cyclage par rapport au cycle précédent, (c) efficacité coulombique en fonction du cyclage

Le Tableau 8 présente les données extraites du cyclage galvanostatique. On peut voir que le potentiel moyen calculé comme la moyenne du potentiel d'oxydation et de réduction à $C_{red}/2$ a tendance à diminuer au fil du cyclage. On peut également voir que le matériau présente une hystérèse assez importante avec une polarisation moyenne de 0,43 V (écart moyen entre le potentiel moyen et le potentiel d'oxydation à $C_{red}/2$).

La Figure 35 présente la tenue en performance du matériau au cours du cyclage, ainsi on peut voir que si l'on fait le rapport de la capacité par rapport au cycle précédent on a une très bonne tenue en cyclage proche de 100 % au bout de 10 cycles contre une perte de 27 % par rapport au deuxième cycle. A chaque fois, les performances sont comparées par rapport au deuxième cycle afin de s'affranchir des problèmes de formations de SEI. La Figure 35 présente également l'efficacité coulombique qui peut se définir comme le rapport de la

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

capacité obtenue en oxydation par rapport à celle obtenue en réduction. On peut voir que l'efficacité coulombique est proche de 100 %.

La comparaison de ces résultats avec ceux de la littérature est délicate car les conditions de mise en forme des électrodes et de cyclage sont différentes (notamment en termes de densité de courant et de bornes du potentiel). Néanmoins, parmi les travaux présentant les meilleures performances de r-FeF₃, on retrouve les travaux d'Amatucci avec des performances atteignant 150 mAh/g après 50 cycles entre 2,5 et 4,5 V.(70) L'écart important par rapport à ces performances montre que ce type de matériau nécessite d'être optimisé par exemple en développant de la texture (porosité).

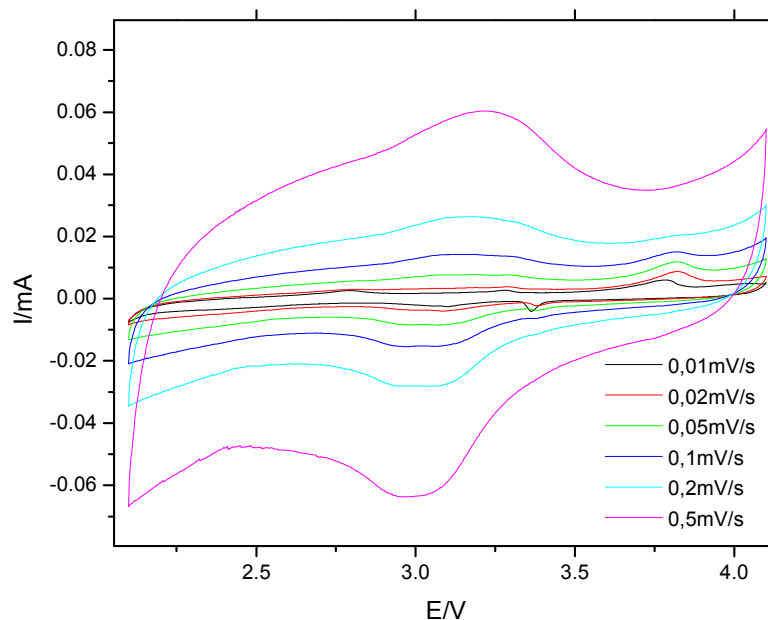


Figure 36 : Voltampérométrie cyclique du matériau à différentes vitesses de balayage

Dans la suite de ce travail, nous avons déterminé le coefficient de diffusion du lithium dans le matériau en oxydation et en réduction grâce à la voltampérométrie cyclique. La Figure 36 présente les résultats de la voltampérométrie à différentes vitesses de balayage. La méthode détaillée pour le traitement de ces résultats est présentée en annexe.

Le coefficient de diffusion du lithium peut être déterminé à l'aide de l'équation de Randles-Sevcik :(100)

$$I_p = 0,4463n^{\frac{3}{2}}F^{\frac{3}{2}}C_{Li}AR^{\frac{-1}{2}}T^{\frac{-1}{2}}v^{\frac{1}{2}}D_{Li}^{\frac{1}{2}}$$

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

avec :

I_p : le pic de courant

n : le nombre de charge échangé

F : la constante de Faraday

CLi : la concentration en ions lithium

T : la température

A : la surface de l'électrode

D_{Li} : le coefficient de diffusion

v : la vitesse de balayage

R : la constante des gaz parfaits

Tableau 9 : Données extraites de la voltampérométrie cyclique

| v (mV/s) | I_{red} (A) | I_{ox} (A) | E_{red} (V) | E_{ox} (V) |
|------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 0,01 | 1,47E-6 | 6,78E-7 | 3,10 | 3,28 |
| 0,02 | 2,01E-6 | 6,52E-7 | 3,09 | 3,29 |
| 0,05 | 3,99E-6 | 1,23E-6 | 3,07 | 3,29 |
| 0,1 | 7,55E-6 | 3,53E-6 | 3,07 | 3,18 |
| 0,2 | 1,16E-5 | 7,9E-6 | 3,07 | 3,19 |
| 0,5 | | | 3,02 | 3,24 |

Le Tableau 9 présente les valeurs de pics de courant obtenus en fonction de la vitesse de balayage, après soustraction de la ligne de base suivant la méthode présentée en annexe. Ainsi, on peut tracer le courant en fonction de la vitesse en réduction et en oxydation, le coefficient directeur de la droite obtenue (voir Figure 37) nous permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion. De cette façon, on obtient $D_{Li} = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Les coefficients de diffusion des fluorures de fer ont été peu souvent déterminés dans la littérature, néanmoins, Li et al. ont montré par GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) que $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ présente un D_{Li} de l'ordre de $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ainsi on peut voir que le $r\text{-FeF}_3$ synthétisé bien que présentant un structure et une texture plus compacte que celle de la phase HTB de Li et al. permet bien une meilleure insertion et désinsertion du lithium.(58)

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

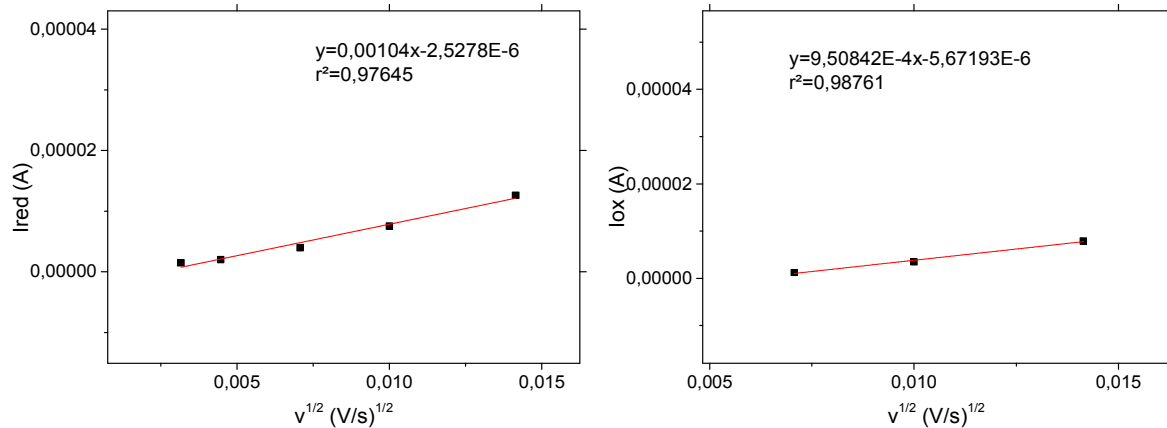


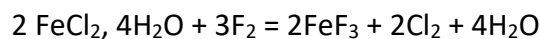
Figure 37 : Intensité du pic de courant en oxydation (à droite) et en réduction (à gauche) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

3. Phase Bronze Hexagonale de Tungstène : HTB-FeF₃

3.1. Synthèse

La deuxième phase qui a été synthétisée correspond à la phase Bronze Hexagonale de Tungstène, également appelée HTB-FeF₃. Pour cette synthèse, le précurseur qui a été choisi est FeCl₂, 4H₂O. Comme pour la phase rhomboédrique, la synthèse se fait sous fluor moléculaire F₂ mais cette fois par paliers de 2 heures à 150 °C, 2 heures à 250 °C et 2 heures à 350 °C.(53)

L'équation de réaction est la suivante :



3.2. Caractérisations

Après avoir fluoré le précurseur, le matériau obtenu est caractérisé afin de vérifier si l'on a bien synthétisé la phase HTB et d'en évaluer la pureté. Pour cela, l'échantillon est caractérisé par diffraction des rayons X, le diffractogramme X du composé obtenu est présenté sur la Figure 38.

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

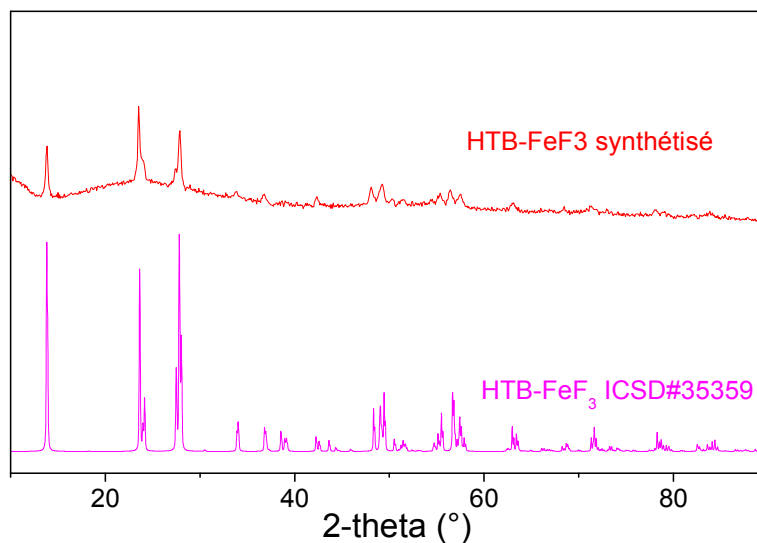


Figure 38 : Diffractogramme X du FeF₃ synthétisé (rouge) et celui théorique de HTB-FeF₃ (rose)

Par comparaison avec le diffractogramme théorique, on peut voir que l'ensemble des pics peut être attribué : on a donc bien synthétisé la phase HTB-FeF₃. De plus, cette synthèse présente l'avantage d'être parfaitement reproductible.

La pureté de l'échantillon a pu être étudiée par spectroscopie Mössbauer (Figure 39) en complément de la diffraction des rayons X. De cette façon, on peut voir que la phase est très pure avec un seul environnement de Fe³⁺ octaédrique.

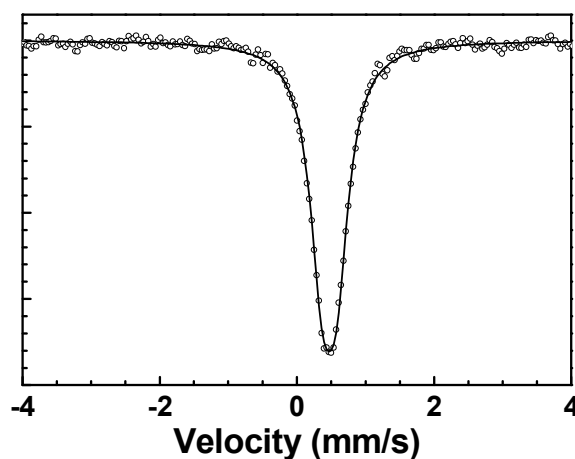


Figure 39 : Spectre Mossbauer du composé HTB-FeF₃

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Tableau 10 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies et % : pourcentage de phases(101)

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | % | attribution |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----|----------------------|
| comp 1 | 0,47 | 0,20 | 0,44 | 100 | HTB-FeF ₃ |

La phase HTB existe sous forme hydratée (HTB-FeF₃. 0,33H₂O) et sous forme non hydratée (HTB-FeF₃). Afin de savoir quelle forme a été synthétisée, le produit obtenu est caractérisé par Analyse Thermogravimétrique (ATG) jusqu'à 600 °C avec une rampe de montée en température de 3 °C/min sous air. Sur la Figure 40, on n'a pas de perte de masse jusqu'à 200 °C ce qui semble montrer que la phase HTB n'est pas hydratée.

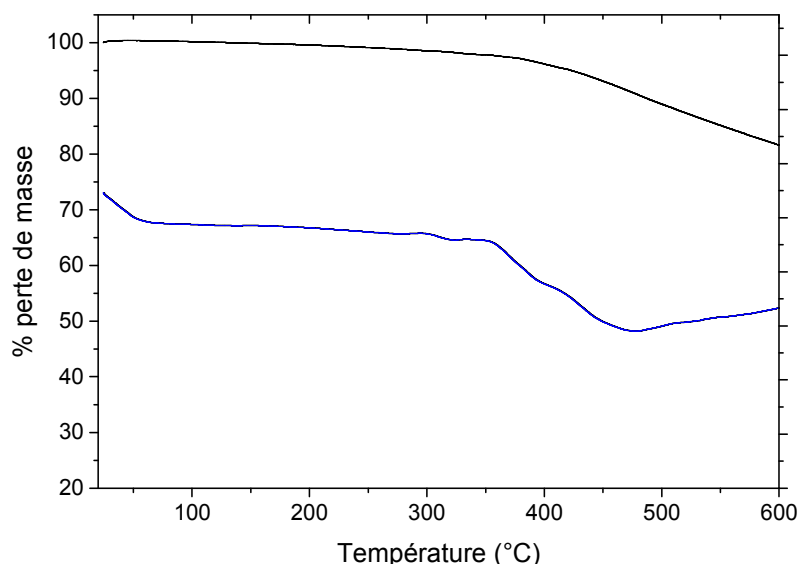


Figure 40 : ATG sous air

Afin de confirmer ce résultat, le matériau et son précurseur ont été analysés par spectroscopie IR. On peut voir que le composé synthétisé ne présente pas de bande de vibration O-H à 3300 cm⁻¹ ni de bande de déformation dans le plan O-H vers 1600 cm⁻¹ et de déformation hors du plan O-H à 600 cm⁻¹. Ainsi, les résultats obtenus par ATG et spectroscopie IR sont bien en accord et montrent que la phase obtenue n'est pas hydratée.

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

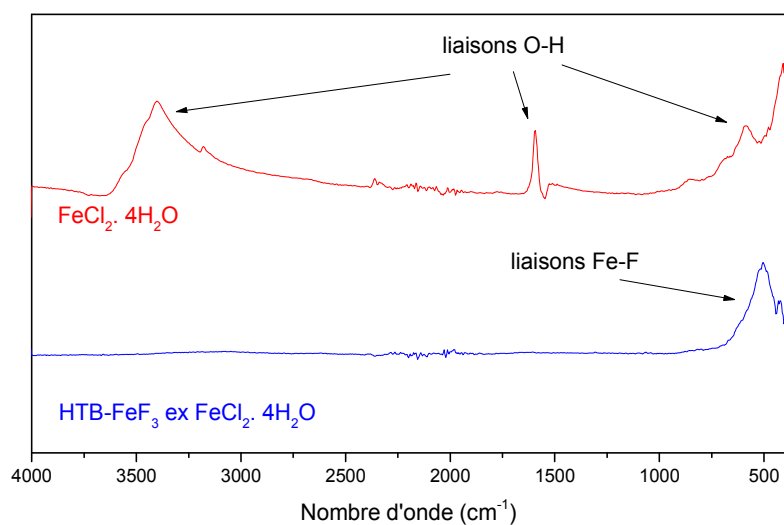


Figure 41 : Spectres infrarouge de FeCl₂, 4H₂O (rouge) et du composé obtenu (bleu) obtenus en mode ATR

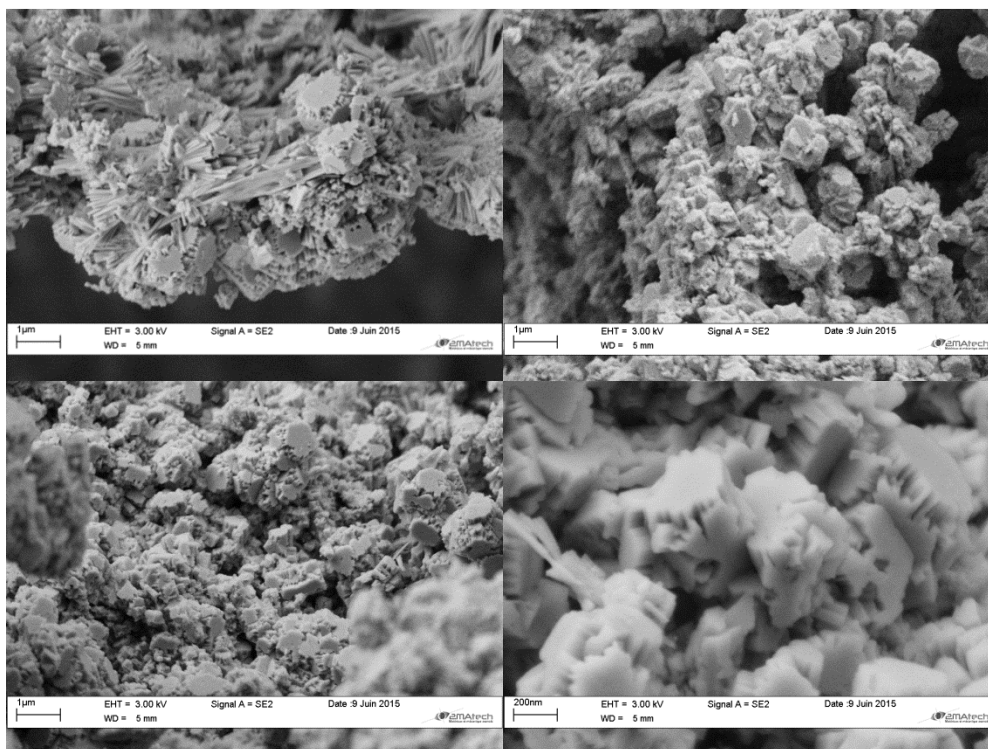


Figure 42 :Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans un second temps on a cherché à caractériser la texture du matériau afin d'évaluer si celui-ci sera favorable ou non à la diffusion du lithium. Pour cela, la phase HTB-FeF₃ a été analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Figure 42 présente les

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

clichés de l'échantillon à deux échelles. Ainsi, on peut voir que l'on a une texture bien définie de type « hexagonale », ce qui est bien en accord avec la structure HTB. Ces clichés nous montrent que l'on a également de la macroporosité entre ces motifs ce qui semble, à première vue, prometteur pour la diffusion du lithium.

La porosité du composé est ensuite étudiée par adsorption à l'azote à 77 K, de cette façon on obtient une surface spécifique de 10,1 m²/g avec une distribution de tailles de pores centrée autour de 40 Å. Pour ce matériau, on a donc de la mésoporosité et une surface spécifique favorable à la diffusion du lithium.

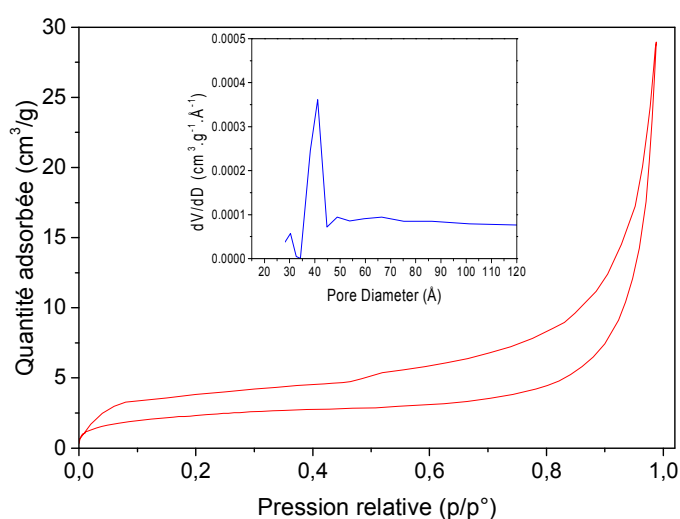


Figure 43 : Isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K et distribution de taille de pores obtenue selon le modèle BJH en encart

Tableau 11 : Volumes poreux mesurés pour HTB-FeF₃

| volume microporeux (cm ³ /g) | volume mésoporeux (cm ³ /g) | volume macroporeux (cm ³ /g) | volume poreux total (cm ³ /g) |
|---|--|---|--|
| 0,000 | 0,028 | 0,000 | 0,028 |

3.3. Etude des performances électrochimiques

Après avoir caractérisé le matériau obtenu, les performances électrochimiques sont testées par cyclage galvanostatique en pile bouton. Comme précédemment, l'électrode est composée de 45 % en masse de matériau actif, 45 % en masse de noir d'acétylène et 10 % en masse de PVDF. Les conditions de mise en forme sont présentées en annexe. L'électrolyte utilisé est du LiClO₄, 1M PC et les densités de courant imposées sont de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation entre 2,1 et 4,1 V. Les courbes de charges et de décharges

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

sont présentées sur la Figure 44. On obtient une première capacité de réduction d'environ 237 mAh/g qui est très proche de la capacité théorique du matériau (238 mAh/g en insertion pour un FeF₃ non hydraté). Après 7 cycles la capacité de réduction est de 150 mAh/g.

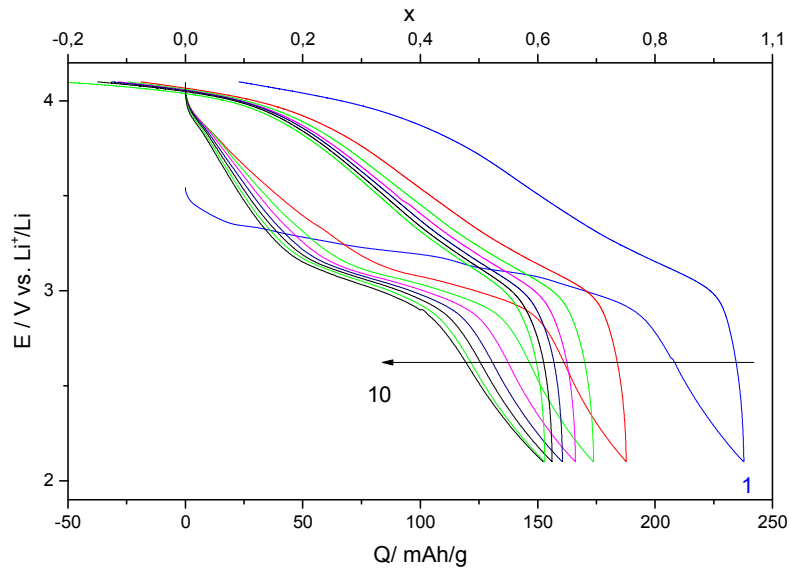


Figure 44 : Cyclage galvanostatique de la phase HTB-FeF₃ entre 2,1 et 4,1 V avec une densité de courant de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Tableau 12 : Données extraites du cyclage galvanostatique de la phase HTB

| cycle | Cred (mAh/g) ± 10% | Cox (mAh/g) ± 10% | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1 | 237 | 214 | 3,45 | 0,31 |
| 2 | 187 | 206 | 3,35 | 0,25 |
| 3 | 173 | 206 | 3,35 | 0,23 |
| 4 | 166 | 198 | 3,35 | 0,22 |
| 5 | 160 | 194 | 3,35 | 0,22 |
| 6 | 155 | 193 | 3,35 | 0,22 |
| 7 | 152 | 191 | 3,30 | 0,24 |
| 8 | 152 | | | 0,27 |

Les données extraites du cyclage galvanostatique sont présentées dans le Tableau 12, le potentiel moyen et la polarisation ont été calculés de la même façon que pour la phase rhomboédrique. Ainsi, on peut voir que les capacités en réduction sont inférieures aux

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

capacités d'oxydation. La réduction est donc limitante dans ce cas. On peut également voir que le matériau présente une faible polarisation d'environ 0,2 V et une faible hystérèse.

La Figure 45 présente la tenue en performances du matériau au cours du cyclage. Il est important de remarquer que les résultats présentés ne tiennent pas compte du premier cycle qui n'est pas représentatif du matériau en raison du phénomène de SEI. De cette façon on peut voir que le matériau a une assez bonne tenue au cours du cyclage puisque au bout de 8 cycles on a une perte de 20 % en capacité par rapport au deuxième cycle. On peut également voir que la perte de capacité se fait essentiellement sur les trois premiers cycles et se stabilise ensuite puisque l'on a une tenue par rapport au cycle précédent proche de 100 % pour les cycles suivants. De plus comme la capacité en réduction est inférieure à la capacité en oxydation on a donc une efficacité coulombique supérieure à 100 %.

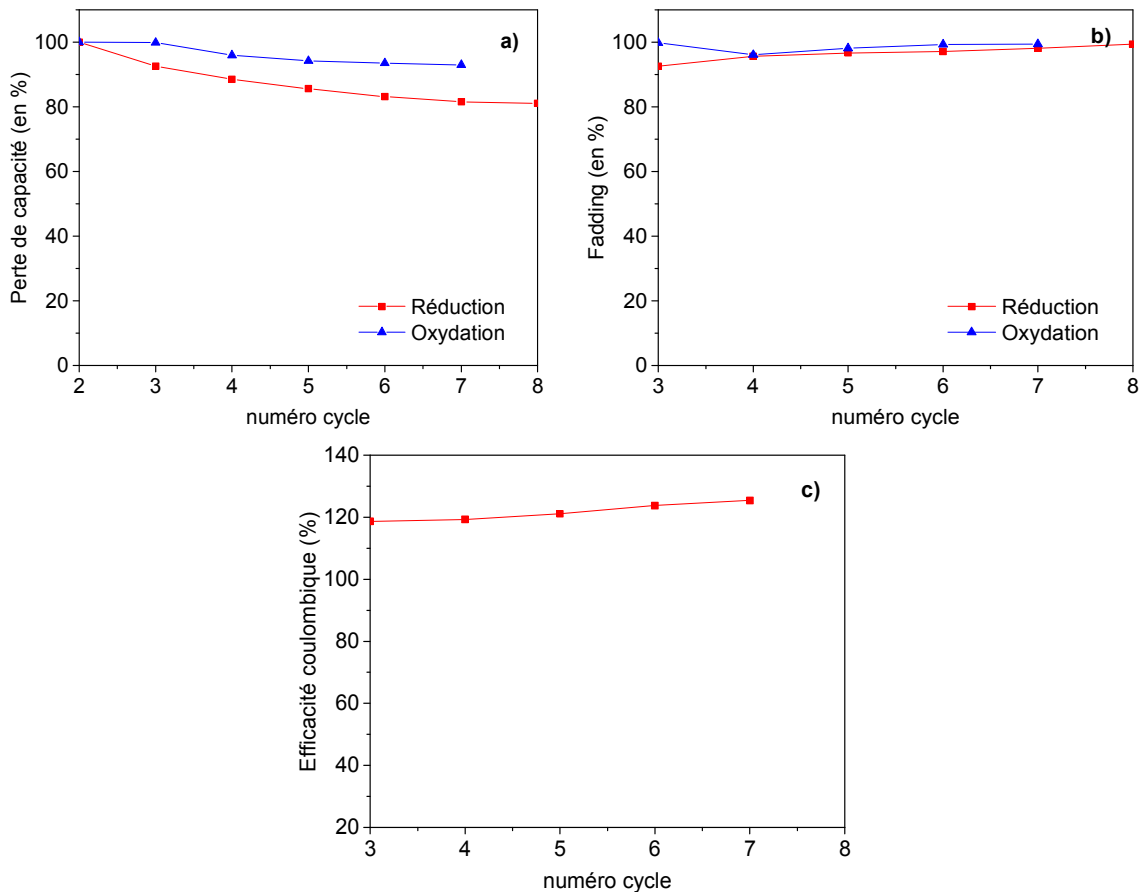


Figure 45 : Perte de capacité relative au deuxième cycle (a), perte de capacité relative au cycle précédent (b) et efficacité coulombique (c)

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Comme on a pu le voir, il est délicat de comparer ces résultats avec la littérature en raison de la différence des conditions de cyclage. En revanche, parmi les meilleurs résultats obtenus pour la phase HTB-FeF₃, on retrouve ceux de Long et al. qui ont obtenu des performances de l'ordre de 260mAh/g pour la deuxième réduction et 200 mAh/g au bout de 15 cycles entre 2,0 et 4,5 V. Ainsi on peut voir que ces performances, bien que similaires, sont légèrement meilleures, ce qui peut être expliqué par la structuration du matériau sous forme de microsphères pouvant être générées de la surface spécifique favorisant la diffusion du lithium (59).

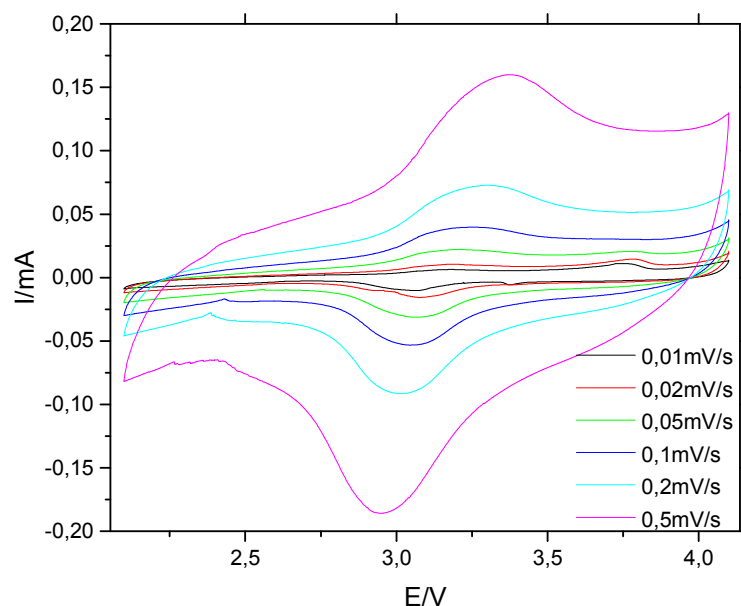


Figure 46 : Voltampérométrie cyclique de la phase HTB à plusieurs vitesses de balayage

Comme pour la phase rhomboédrique, on utilise la voltampérométrie cyclique pour déterminer les coefficients de diffusion. La Figure 46 présente les résultats de la voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage pour la phase HTB.

De la même façon que pour la phase rhomboédrique, on peut déterminer l'intensité du pic du courant en réduction et en oxydation en fonction de la vitesse de balayage (Tableau 13 et Figure 47). La pente de la droite obtenue (Figure 47) nous permet de déterminer les coefficients de diffusion. Ainsi on obtient $D_{Li} = 4.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en réduction et $D_{Li} = 1.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en oxydation. Comme pour la phase rhomboédrique, on a donc un coefficient de diffusion plus faible en oxydation, cela justifie bien que pour se placer dans les conditions optimales de cyclage, la densité de courant en oxydation doit être inférieure à la réduction.

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

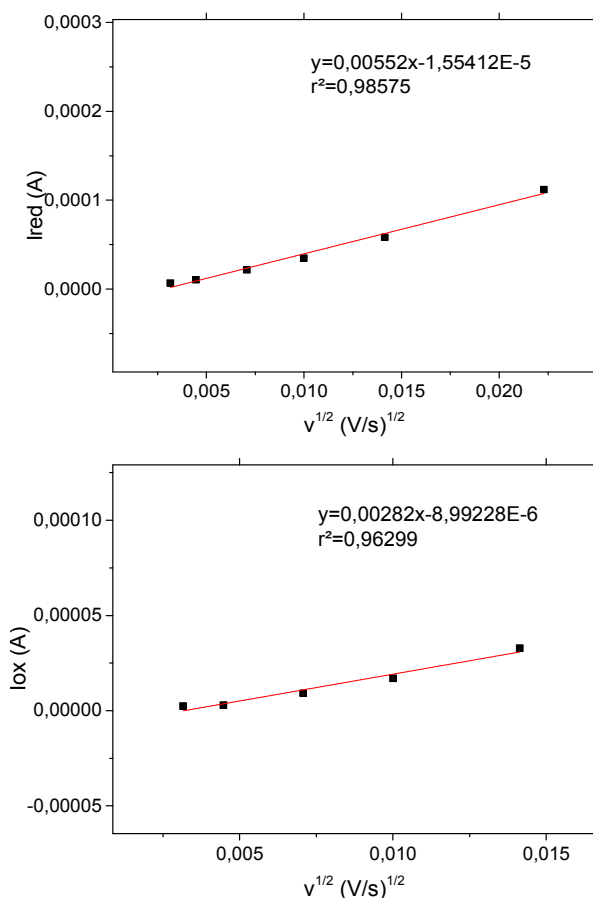


Figure 47 : Intensité du pic de courant en oxydation (à droite) et en réduction (à gauche) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

Comme indiqué précédemment, les coefficients de diffusion des fluorures de fer ont été peu souvent déterminés dans la littérature ; néanmoins, Li et al. ont montré par GITT que $FeF_3 \cdot 0,33H_2O$ présente un D_{Li} de l'ordre de $1.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. (58) Ainsi on peut voir que la phase HTB- FeF_3 synthétisée présente de bien meilleurs coefficients de diffusion du lithium.

Tableau 13 : Données extraites de la voltampérométrie cyclique

| v (mV/s) | I_{red} (A) | I_{ox} (A) | E_{red} (V) | E_{ox} (V) |
|------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 0,01 | 6,97E-06 | 2,36E-06 | 3,07 | 3,16 |
| 0,02 | 1,04E-05 | 2,98E-06 | 3,07 | 3,18 |
| 0,05 | 2,18E-05 | 9,20E-06 | 3,06 | 3,19 |
| 0,1 | 3,51E-05 | 1,71E-05 | 3,04 | 3,2 |
| 0,2 | 5,82E-05 | 3,28E-05 | 3,01 | 3,27 |
| 0,5 | 1,12E-04 | | 2,94 | 3,35 |

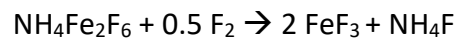
Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

4. Phase pyrochlore : pyr-FeF₃

4.1. Synthèse

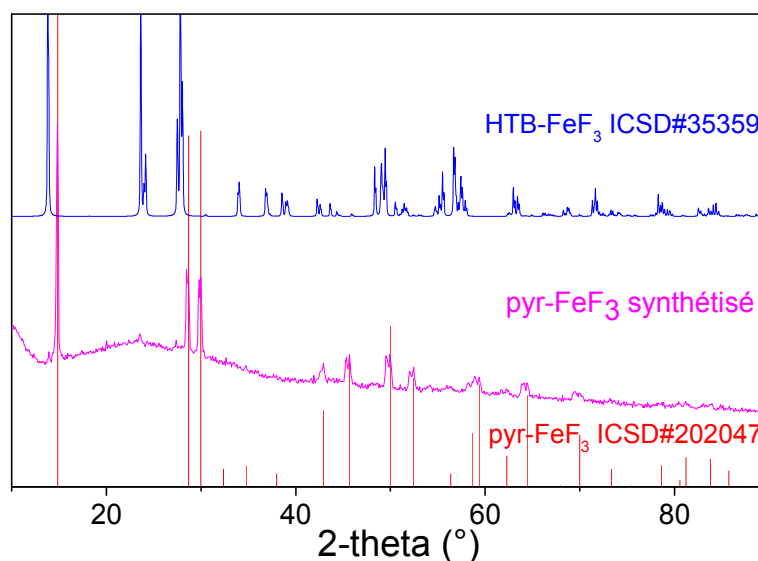
La troisième phase de référence qui a été synthétisée est la phase pyrochlore (pyr-FeF₃). Pour cela nous avons choisi de fluorer NH₄Fe₂F₆ (précurseur qui nous a été fourni dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Vincent Maisonneuve de l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans) qui est le précurseur utilisé dans la littérature pour cette synthèse. Encore une fois, le précurseur est fluoré par utilisation du fluor moléculaire F₂ selon les conditions suivantes : une heure à 100°C sous azote, puis 30min à 200°C et deux heures sous F₂ à 200°C.

La réaction mise en jeu lors de la synthèse est la suivante :



4.2. Caractérisations

Le composé obtenu est ensuite caractérisé par diffraction des rayons X afin de vérifier si le précurseur a été complètement converti. Le diffractogramme du composé synthétisé est représenté sur la Figure 48. On peut voir que l'on a bien obtenu la phase pyrochlore mais avec une petite quantité de phase HTB-FeF₃. Celle-ci ne peut pas être évitée en raison de sa présence au sein du précurseur avant la synthèse. La phase pyrochlore présentant un domaine de stabilité thermique inférieur à celui de la phase HTB (inférieur à 250°C), il n'est donc pas possible de reconverter la phase HTB déjà présente dans le précurseur en phase pyrochlore.



Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Figure 48 : Diffractogramme X du FeF₃ synthétisé (rose) et diffractogrammes théoriques de pyr-FeF₃ (rouge) et HTB-FeF₃ (bleu)

L'échantillon est ensuite analysé par spectroscopie Mössbauer, le spectre obtenu est présenté sur la Figure 49. Cependant, le spectre Mössbauer de ce composé n'est pas trivial à analyser, on a certes uniquement du Fe³⁺, mais il est nécessaire d'utiliser plusieurs composantes pour arriver à décomposer le signal et nécessite donc une réflexion supplémentaire pour pouvoir aller plus loin dans son interprétation. Différentes simulations ont été réalisées. La plus satisfaisante, contrairement à la diffraction des rayons X, montre une très large majorité de phase pyrochlore.(102) De cette façon l'échantillon contiendrait 83% de phase pyrochlore suffisamment cristallisée pour l'identifier par spectroscopie Mössbauer mais insuffisamment pour l'identifier à l'aide d'une technique comme la diffraction des rayons X, 8 % de phase pyrochlore non cristallisée et seulement 4 % de phase HTB.(voir Tableau 14)

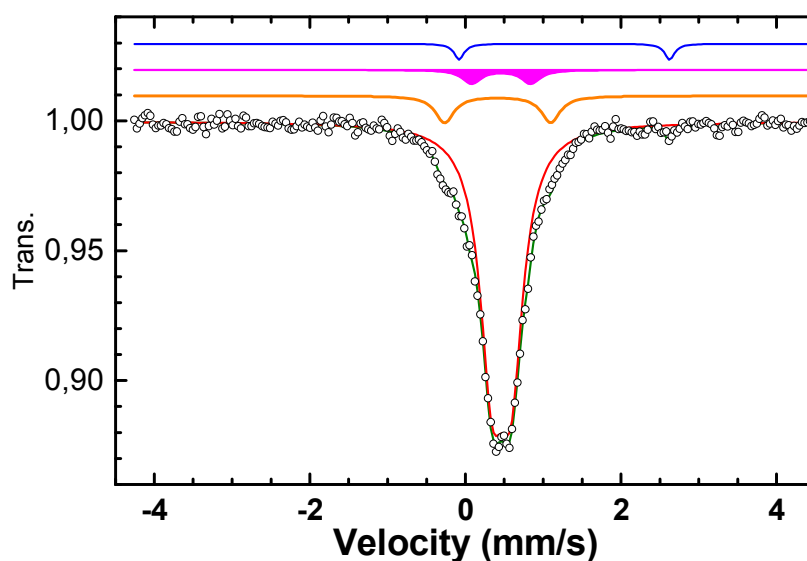


Figure 49 : Spectre Mössbauer de la phase pyrochlore

Tableau 14 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | % | attribution |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----|--|
| comp 1 (rose) | 0,40 | 1,33 | 0,30 | 4,0 | HTB-FeF ₃ |
| comp 2 | 1,23 | 2,68 | 0,14 | 5,0 | NH ₄ Fe ₂ F ₆ |

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

| | | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|----------------------|
| (bleu) | | | | | |
| comp 3 (orange) | 0,22 | 0,45 | 0,30 | 8,0 | Fe ³⁺ |
| comp 4 (rouge) | 0,46 | 0,25 | 0,46 | 83,0 | pyr-FeF ₃ |

Afin de valider l'un de ces résultats, l'échantillon a été analysé par analyse de fonction de distribution de paires (PDF) au synchrotron SOLEIL sur la ligne cristal à une longueur d'onde d'analyse de 0,4351 Å en collaboration avec Christine Taviot-Guého de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (Principe détaillé en annexe). La Figure 50 montre la PDF de l'échantillon (rouge) et la simulation d'une PDF correspondant au résultat du Rietveld, soit 70 % de HTB et 30 % de pyrochlore (en haut sur la figure). Or on peut voir que les deux PDF ne se superposent pas du tout. Après avoir testé toutes les possibilités, la PDF montre que l'on a 94 % de phase pyrochlore et 6 % de phase HTB, ce qui est en accord avec la spectroscopie Mössbauer.

Le fait que la spectroscopie Mössbauer et la PDF donnent un résultat différent de la diffraction des rayons X n'est pas aberrant. En effet, la diffraction des rayons X est une technique qui sonde uniquement la partie cristallisée du matériau alors que le Mössbauer et la PDF donnent des résultats aussi bien sur les parties cristallisées que sur les parties non cristallisées.

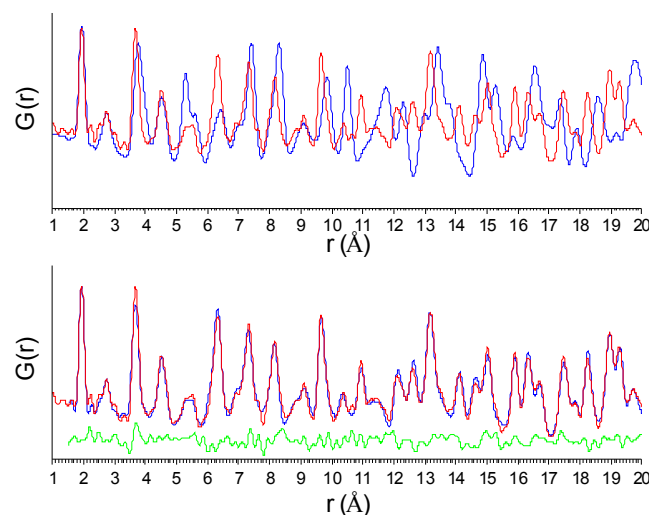


Figure 50 : Fonction de distribution de Paires (PDF) de l'échantillon enregistrée au synchrotron SOLEIL sur la ligne cristal, simulation avec 70 % de phase HTB (en haut) et avec 94 % de phase pyrochlore (en bas)

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Comme pour la phase HTB, la phase pyrochlore qui est référencée dans la littérature est une phase hydratée : FeF₃ · 0,5H₂O. Cependant l'originalité de la méthode de synthèse (synthèse gaz/solide) et l'absence d'eau dans le protocole de fluoration nous laissent penser que la phase obtenue est non hydratée. Afin d'évaluer la présence d'eau au sein de l'échantillon, celui-ci est étudié par analyse thermogravimétrique, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 51. L'absence de perte de masse en dessous de 200 °C semble montrer l'absence d'eau au sein du matériau. En revanche l'analyse des résidus par diffraction des rayons X montre que la perte de masse observée au-delà de 300 °C correspond à l'oxydation sous air du FeF₃ en Fe₂O₃.

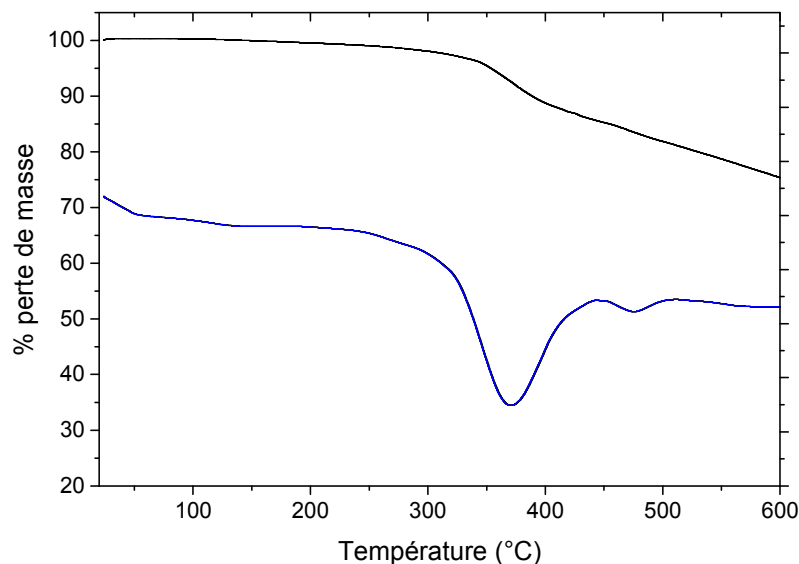


Figure 51 : ATG sous air à 3°C/min (noir) et sa dérivée (bleu)

Le matériau et son précurseur ont été analysés en spectroscopie IR, on peut voir que le composé synthétisé ne présente pas de bande de vibration O-H à 3300 cm⁻¹ ni de bande de déformation dans le plan O-H vers 1600 cm⁻¹ et de déformation hors du plan O-H à 600 cm⁻¹. Ainsi les résultats de l'ATG et de la spectroscopie IR sont bien en accord et montrent que la phase obtenue n'est pas hydratée

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

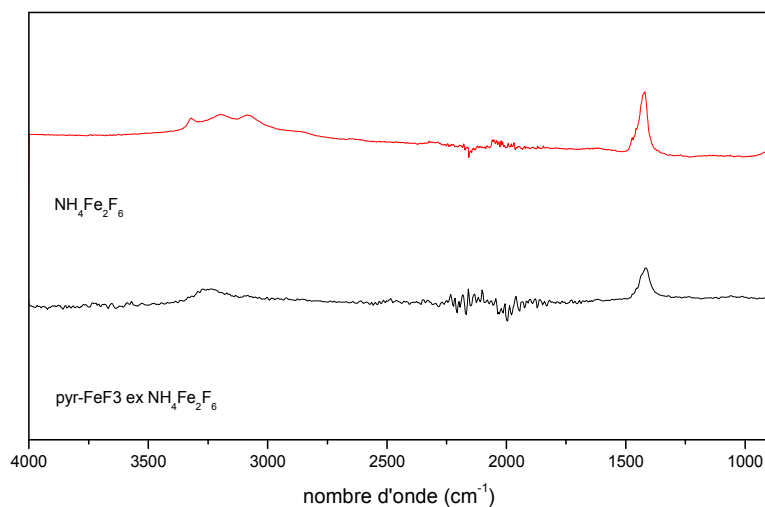


Figure 52 : Spectres infrarouge de la phase pyr-FeF₃ obtenue (rouge) et du précurseur NH₄Fe₂F₆ (noir) obtenus en mode ATR

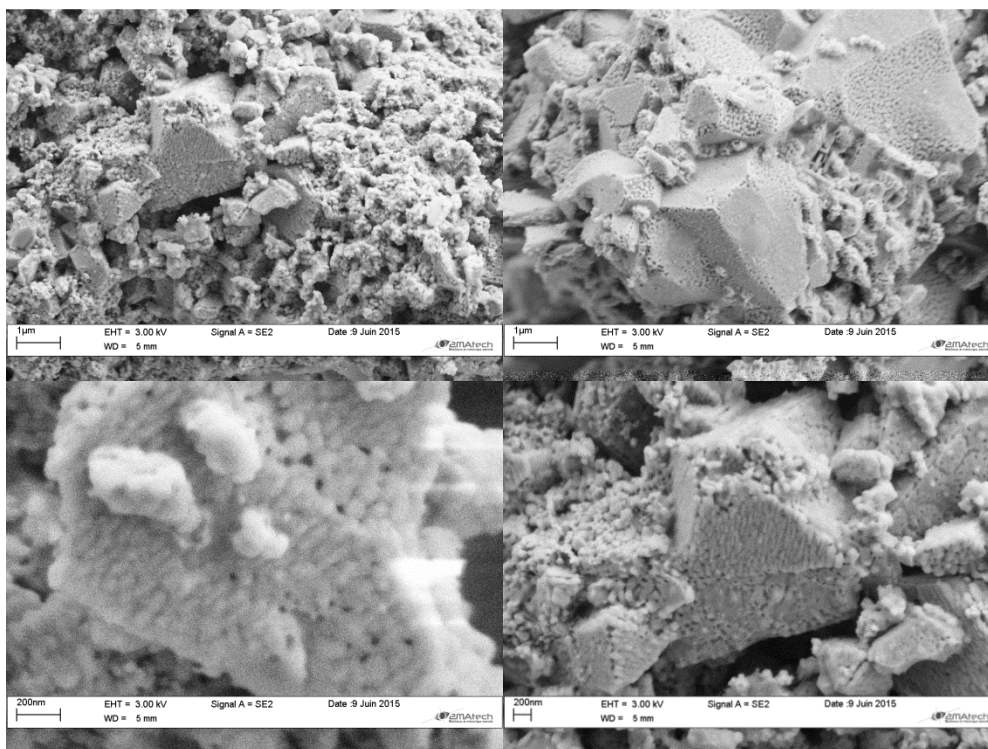


Figure 53 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la phase pyr-FeF₃

Après avoir évalué la pureté du matériau, sa texture a été caractérisée. Pour cela, des clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à plusieurs échelles sont enregistrés

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

(Figure 53). Ces images montrent un matériau plutôt compact avec une taille de particules supérieure à 1 μm ainsi que l'absence de porosité.

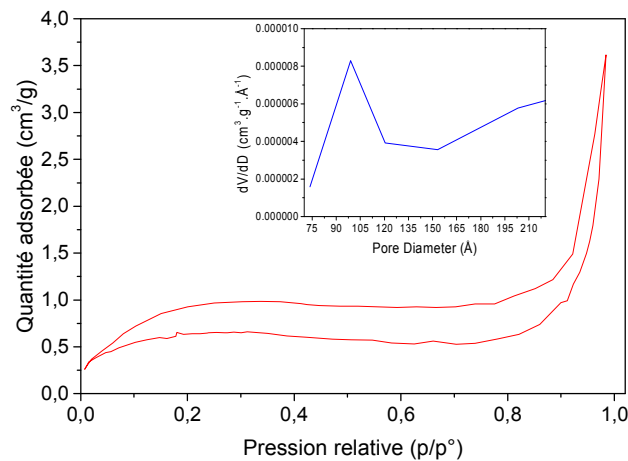


Figure 54 : Isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K et distribution de tailles de pores en encart

Tableau 15 : Volumes poreux mesurés pour la phase pyr-FeF₃

| volume microporeux (cm ³ /g) | volume mesoporeux (cm ³ /g) | volume macroporeux (cm ³ /g) | volume poreux total (cm ³ /g) |
|---|--|---|--|
| 0,000 | 0,006 | 0,000 | 0,006 |

Afin de déterminer la surface spécifique en micropores et mésopores du matériau, celui-ci est caractérisé par adsorption à l'azote à 77 K (Figure 54). Cette technique montre une surface spécifique S_{BET} de 1,9 m²/g qui correspond à la surface de peu de mésopores. (Tableau 15)

Les résultats de la microscopie et de l'adsorption à l'azote montrent que la structure et la texture du matériau sont très denses.

4.3. Etude des performances électrochimiques

Les performances électrochimiques de la phase pyrochlore sont ensuite testées en pile bouton en cyclage galvanostatique. La composition d'électrode correspond à 45 % en masse de matériau actif broyé mécaniquement avec 45 % en masse de noir d'acétylène et 10% en masse de PVDF. Le matériau est déchargé à 10 mA/g et chargé à 2 mA/g à 60 °C afin de se placer dans les conditions les plus favorables pour observer les meilleures performances du

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

matériau. La Figure 55 présente les dix premiers cycles de la phase pyrochlore. Sur cette figure, la capacité de première réduction est de 200 mAh/g. En revanche, la capacité d'oxydation est supérieure à la capacité de réduction et montre que la réduction est limitante. En réduction la capacité se stabilise à 170 mAh/g à la fin des 10 cycles, cela correspond à une perte de 15 %.

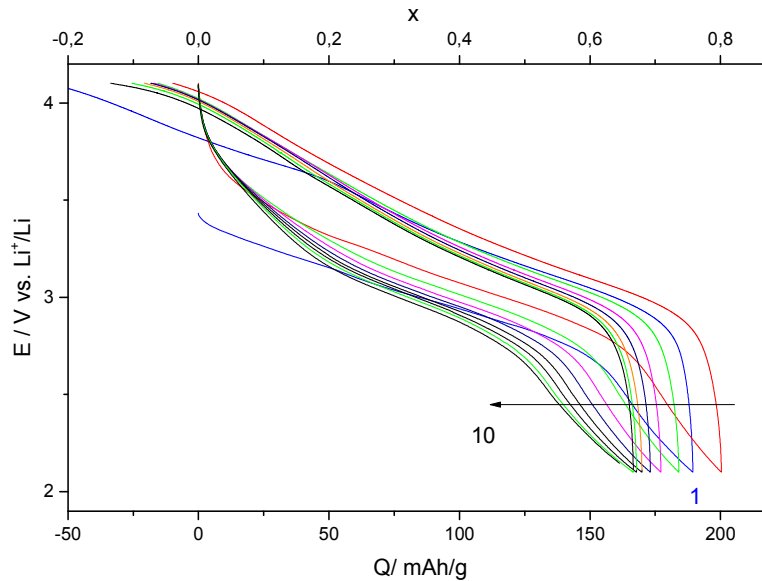


Figure 55 : Cyclage galvanostatique de la phase pyr-FeF₃ entre 2,1 et 4,1 V avec une densité de courant de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Le Tableau 16 présente les données extraites du cyclage galvanostatique, le potentiel moyen et la polarisation sont calculés de la même façon que pour la phase rhomboédrique. Comme pour la phase HTB, la capacité d'oxydation est supérieure à la capacité de réduction, la réduction est donc ici aussi limitante.

En revanche, sur les 10 premiers cycles la tenue en cyclage est assez bonne avec une perte de 20 % en fin de cyclage par rapport au deuxième cycle et une tenue proche de 100 % par rapport au cycle précédent. Pour cette phase on a également une efficacité coulombique supérieure à 100 % étant donné que les capacités en réduction sont inférieures à celles obtenues en oxydation. (voir Figure 56)

Tableau 16 : Données extraites du cyclage galvanostatique de la phase pyrochlore

| cycle | Cred (mAh/g) ± 10% | Cox (mAh/g) ± 10% | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) 0,02 |
|-------|-----------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|
| 1 | 189 | 246 | 3,15 | 0,75 |
| 2 | 200 | 209 | 3,22 | 0,28 |
| 3 | 184 | 199 | 3,2 | 0,33 |

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

| | | | | |
|---|-----|-----|------|------|
| 4 | 177 | 200 | 3,15 | 0,36 |
| 5 | 173 | 194 | 3,15 | 0,35 |
| 6 | 169 | 192 | 3,15 | 0,35 |
| 7 | 167 | 190 | 3,15 | 0,35 |
| 8 | 166 | 190 | 3,1 | 0,4 |
| 9 | 161 | | | |

La phase pyrochlore est la phase qui a été la moins étudiée dans la littérature. Comme précédemment, il est toujours délicat de comparer les performances obtenues avec la littérature ; néanmoins, parmi les meilleurs travaux sur les performances électrochimiques de la pyrochlore ceux de Ali et al. sont à souligner. Pour l'étude des performances électrochimiques, ils ont cyclé entre 1,5 et 4,5 V mais si on regarde entre 2 et 4,5 V on peut voir que la première capacité de décharge est de l'ordre de 150 mAh/g puis de 100 mAh/g au bout de 100 cycles.(103) Ainsi il semble que l'on ait une amélioration des performances avec notre matériau. Cette amélioration pourrait être expliquée par l'absence d'eau au sein du matériau contrairement à celui présenté dans ce travail.

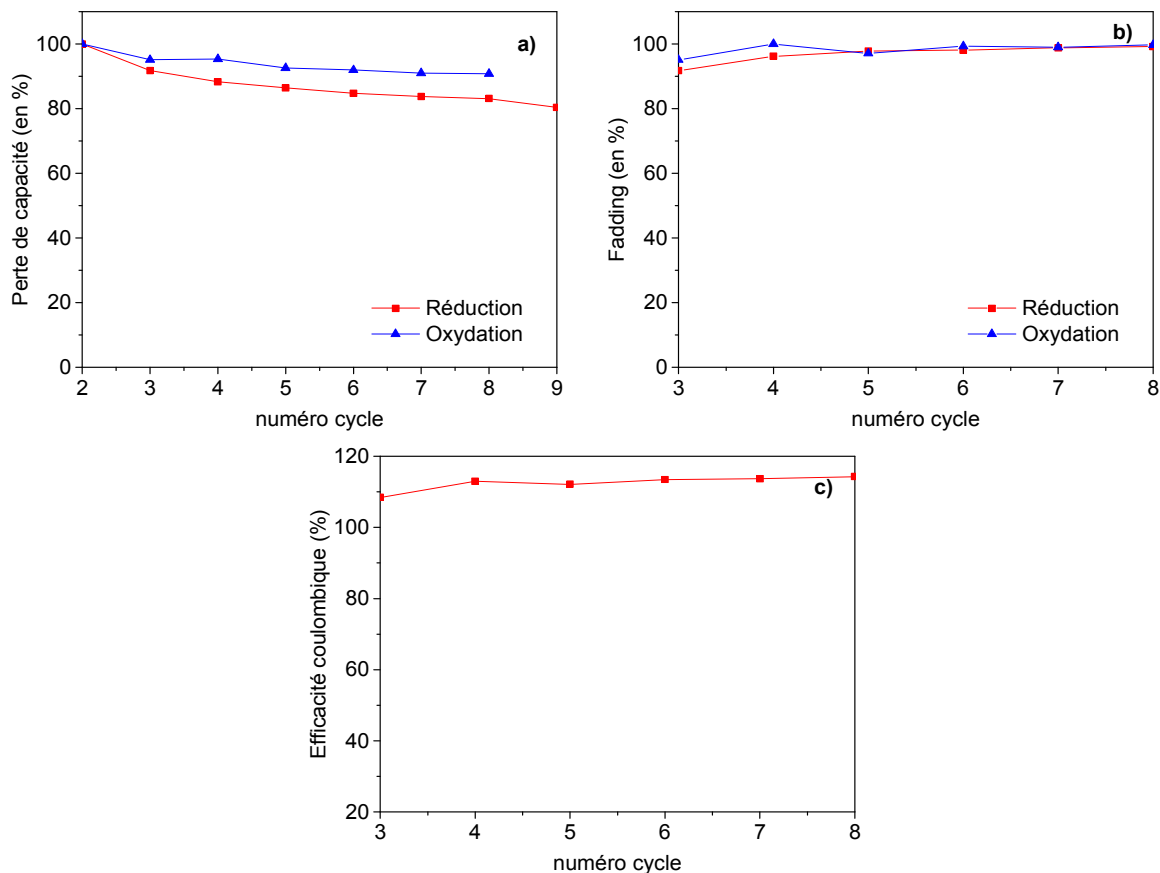


Figure 56 : Perte de capacité relative au deuxième cycle (a), perte de capacité relative au cycle précédent (b) et efficacité coulombique (c)

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

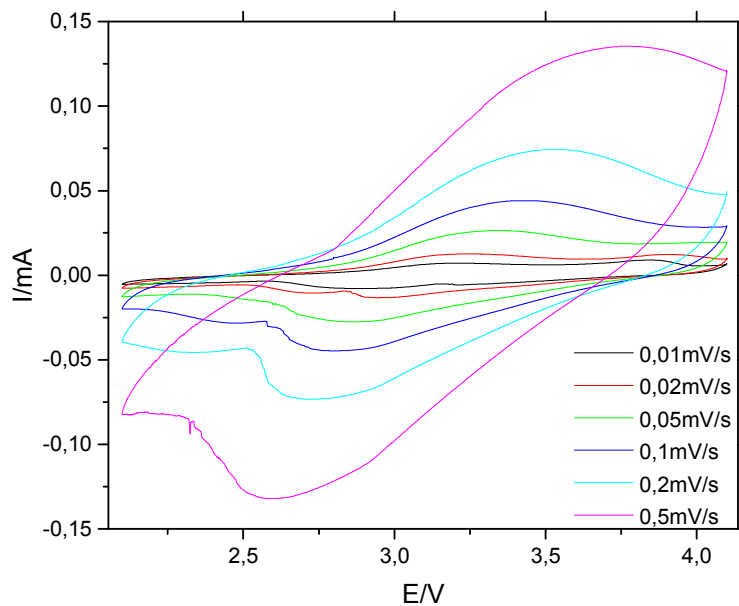


Figure 57 : Voltampérométrie cyclique de la phase pyrochlore à différentes vitesses de balayage

Comme pour les phases précédentes, la voltampérométrie cyclique a permis de déterminer les coefficients de diffusion du lithium en réduction et en oxydation (Figure 57). Les pics de courant sont déterminés suivant la même méthode que précédemment (Figure 58 et Tableau 17). Ainsi $D_{Li} = 8.10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ en réduction et $D_{Li} = 1.10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ en oxydation.

La phase pyrochlore est la phase la moins étudiée dans la littérature, cependant Ali et al. ont déterminé des coefficients de diffusion par GITT qui sont de l'ordre de $5,3.10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ en début de réduction puis de $9,9.10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ en fin de réduction et de $2.10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ en début d'oxydation puis de $8,7.10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ en fin d'oxydation.(103) Ainsi on peut voir que pendant la réduction nos coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur et sont donc bien en accord.

Tableau 17 : Données extraites de la voltampérométrie cyclique de la phase pyrochlore

| v (mV/s) | I _{red} (A) | I _{ox} (A) | E _{red} (V) | E _{ox} (V) |
|----------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 0,01 | 3,71E-6 | 3,11E-6 | 2,87 | 3,14 |
| 0,02 | 5,28E-6 | 6,58E-6 | 2,91 | 3,18 |
| 0,05 | 1,338E-5 | 1,46E-5 | 2,83 | 3,28 |
| 0,1 | 2,048E-5 | 2,501E-5 | 2,84 | 3,37 |
| 0,2 | 2,826E-5 | 3,797E-5 | 2,71 | 3,47 |
| 0,5 | 5,009E-5 | | 2,6 | 3,43 |

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

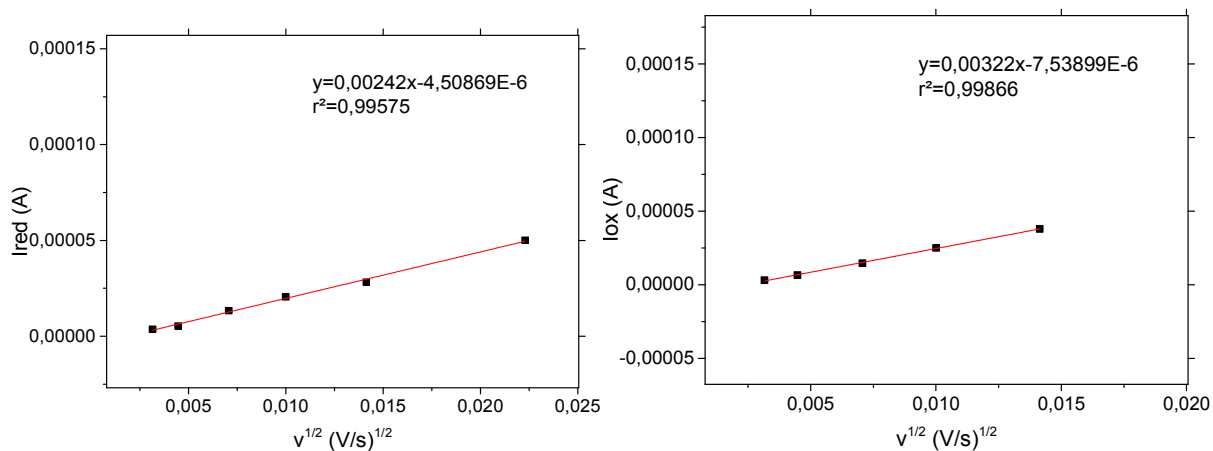


Figure 58 : intensités des pics de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en réduction (à gauche) et en oxydation (à droite)

5. Phase hydratée FeF₃ · 3H₂O

5.1. Synthèse

La dernière phase de référence qui a été synthétisée est FeF₃ · 3H₂O, pour cela la synthèse a été réalisée en solution avec HF_{aq} à partir de FeCl₂ · 4H₂O (cette synthèse a également pu être réalisée à partir de FeCl₃ · 6H₂O). Cet échantillon a été synthétisé par HF aqueux. Pour cela le précurseur est dissous dans un large excès de HF puis la solution est chauffée sur bain de sable jusqu'à évaporation complète du HF. (Figure 59) Si le composé obtenu n'est pas complètement converti, celui-ci est retraité une deuxième fois dans HF puis évaporé.

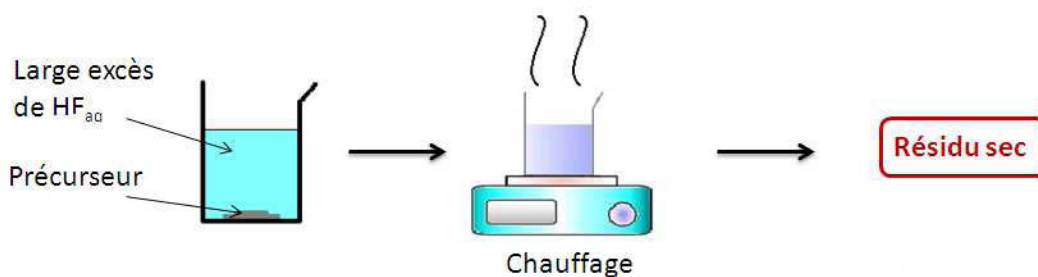


Figure 59 : Schéma de synthèse par HF

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

5.2. Caractérisations

La Figure 60 présente le diffractogramme X du composé obtenu et le diffractogramme théorique de FeF₃, 3H₂O. Par comparaison la phase FeF₃, 3H₂O a bien été obtenue.

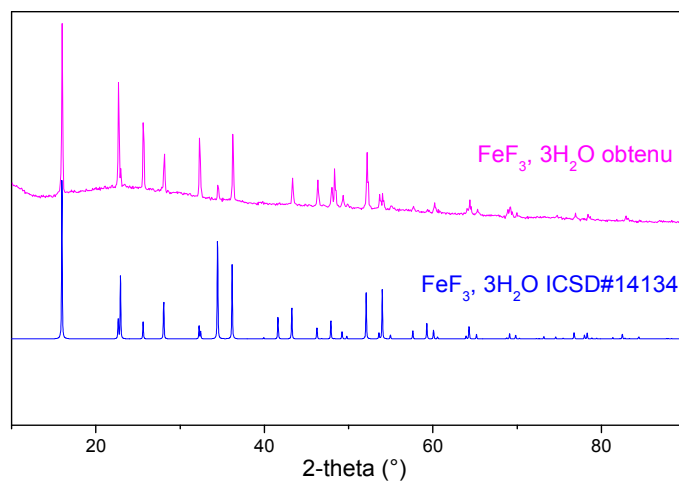


Figure 60 : Diffractogrammes X du FeF₃, 3H₂O obtenu (*rose*) et du FeF₃, 3H₂O théorique (*bleu*)

La pureté de l'échantillon a pu être étudiée par spectroscopie Mössbauer (Figure 61) en complément de la diffraction des rayons X. De cette façon, la pureté de la phase a bien été validée avec un seul environnement de Fe³⁺ octaédrique (104).

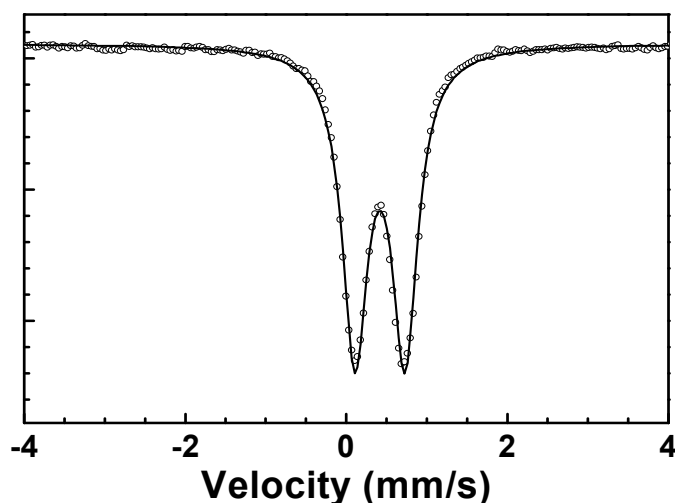


Figure 61 : Spectre Mossbauer du FeF₃, 3H₂O

Chapitre II : Phases FeF3 de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

Tableau 18 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | % | attribution |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----|--------------------------------------|
| comp 1 | 0,42 | 0,62 | 0,38 | 100 | FeF ₃ . 3H ₂ O |

Ce composé est ensuite caractérisé par ATG (Figure 62) jusqu'à 600 °C avec une rampe de montée en température de 3 °C/min sous air. A 600°C, les résidus montrent l'obtention de Fe₂O₃ et à 200 °C les résidus semblent montrer la formation de r-FeF₃. On observe deux phénomènes de perte de masse : un premier qui va de 125 °C à 175 °C et un deuxième de 175°C à 300 °C. Pour le premier on a une perte de masse de l'ordre de 30 % ce qui pourrait correspondre à la perte de 2H₂O (31,9 %). En conséquence, le mécanisme de déshydratation pourrait s'opérer avec la perte de deux molécules d'eau (H₂O) puis avec la perte d'une molécule. La Figure 35 présente également le spectre infrarouge du composé obtenu, on peut ainsi voir que celui-ci présente deux bandes de vibration à 3000 et 3300 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons O-H.

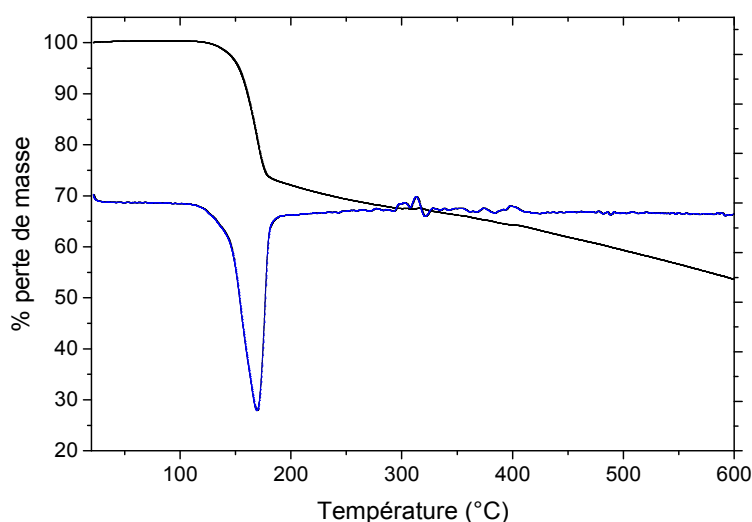


Figure 62 : ATG sous air du FeF₃. 3H₂O (noir) et sa dérivée (bleu)

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

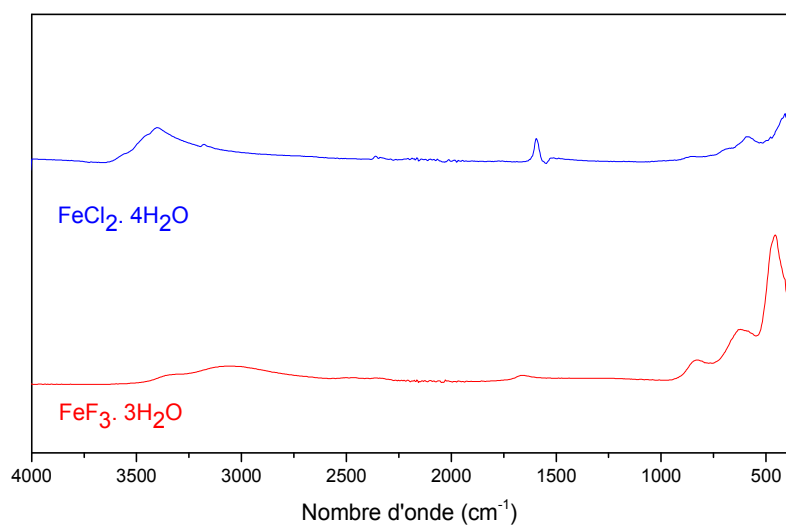


Figure 63 : Spectroscopie IR du matériau et de son précurseur

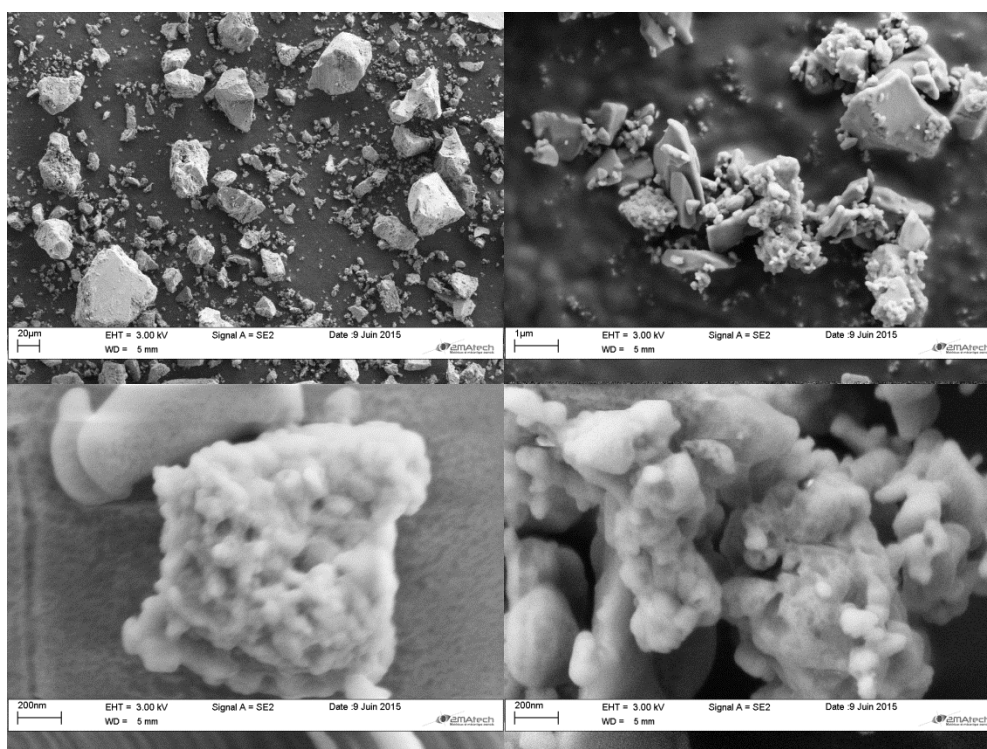


Figure 64 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la phase FeF₃, 3H₂O

De plus, les clichés de Microscopie Electronique à Balayage ne semble pas montrer de texture particulière ni de porosité, ainsi l'absence de macroporosité peut être envisagée. Les isothermes d'adsorption n'ont pu être réalisées car avant toute analyse le composé doit être

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

dégazé et durant ce dégazage, le composé se décompose spontanément, ne rendant plus possible l'analyse.

5.3. Etude des performances électrochimiques

Les résultats des caractérisations électrochimiques sont présentées sur la Figure 65, le cyclage galvanostatique du composé est réalisé dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation entre 2,1 et 4,1 V. Ainsi, une première capacité de réduction d'environ 235 mAh/g. Après cela, le système repart en oxydation, cependant il n'est pas possible de recharger car le potentiel reste systématiquement à 3,2 V. La quantité d'eau présente dans l'échantillon est certainement trop importante et ne favorise pas la cyclabilité.

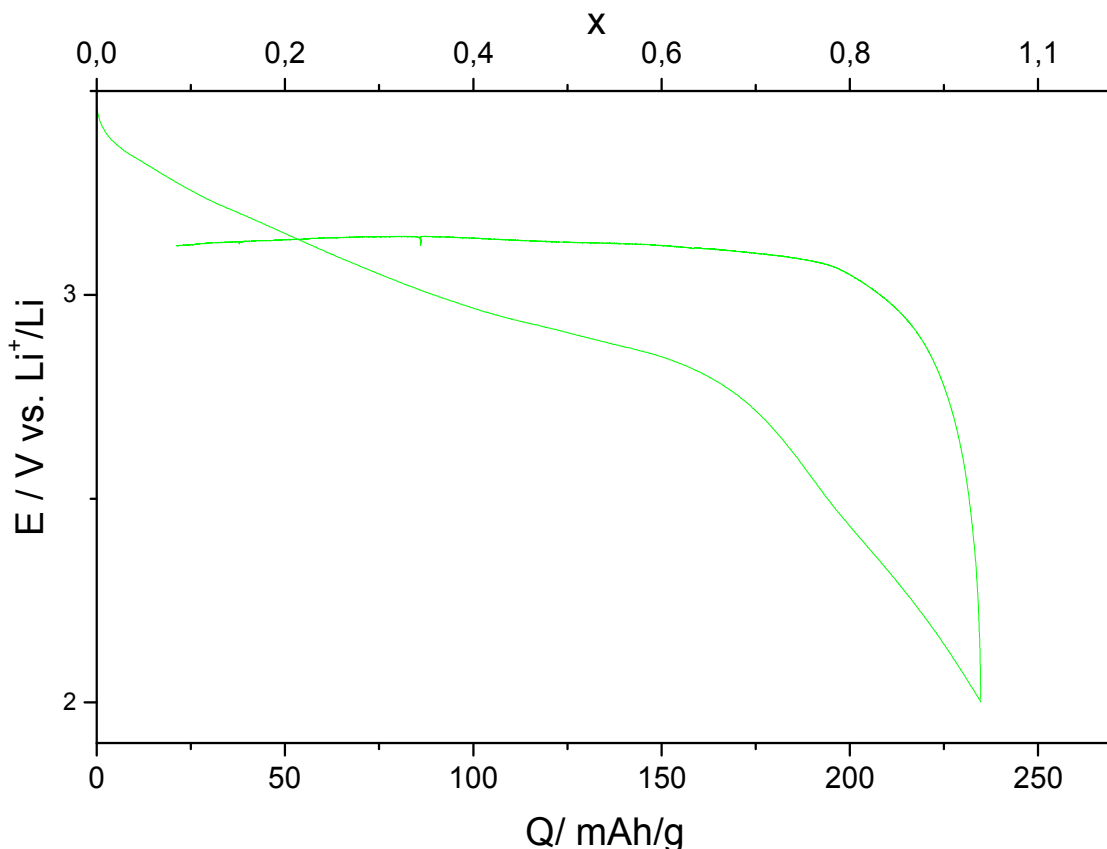


Figure 65 : Cyclage galvanostatique de la phase FeF₃, 3H₂O entre 2,1 et 4,1 V avec une densité de courant de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

6. Conclusion

Dans le cadre de ce deuxième chapitre, différentes variétés allotropiques du fluorure de fer FeF₃ ont pu être synthétisées de façon relativement pure. Ces phases ont ensuite été caractérisées en terme de composition chimique et de texture. La macroporosité a été observée et les surfaces spécifiques en micropores et mésopores mesurées. Ces différentes caractéristiques sont résumées dans le Tableau 19 : on peut voir que les surfaces obtenues restent faibles (<10 m²/g) mais toutefois favorables pour l'électrochimie, car une surface trop importante favoriserait au contraire la formation de SEI lors du cyclage.

Tableau 19 : Caractéristiques texturales des phases FeF₃

| Echantillon | V _{tot} (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) | Macroporosité |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| HTB-FeF ₃ | 0,028 | 10,1 | oui |
| pyr-FeF ₃ | 0,006 | 1,9 | non |
| r-FeF ₃ | 0,036 | 6,6 | oui |

L'étude des performances électrochimiques a montré que seules les phases non hydratées, c'est-à-dire les phases pyrochlore, rhomboédrique et Bronze Hexagonal de Tungstène peuvent être chargées et déchargées. Cependant, pour ces trois phases, on a pu voir que pour un matériau de même composition chimique (FeF₃) mais de structure différente, on a des propriétés électrochimiques et des coefficients de diffusion différents. (voir Tableau 20)

En outre, la phase pyrochlore présente de meilleures performances que celles présentées dans la littérature, ce résultat peut s'expliquer par l'absence d'eau au sein du matériau. A contrario, les performances électrochimiques des autres phases sont moins bonnes que dans la littérature.

Tableau 20 : Résumé des performances électrochimiques des phases FeF₃

| Echantillon | Cred ₂ (mAh/g) | Cox ₂ (mAh/g) | Emoy (V) | D _{Li red} (cm ² /s) | D _{Li ox} (cm ² /s) |
|----------------------|---------------------------|--------------------------|----------|--|---|
| HTB-FeF ₃ | 187 | 206 | 3,35 | 4.10 ⁻¹⁰ | 1.10 ⁻¹⁰ |
| pyr-FeF ₃ | 200 | 209 | 3,15 | 8.10 ⁻¹¹ | 1.10 ⁻¹⁰ |
| r-FeF ₃ | 126 | 116 | 3,10 | 1.10 ⁻¹¹ | 1.10 ⁻¹¹ |

Les valeurs des coefficients de diffusion semblent indiquer (pour la phase r-FeF₃ et pour la phase HTB-FeF₃) que l'augmentation de la porosité semble bien être favorable à la

Chapitre II : Phases FeF₃ de référence : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion

diffusion du lithium au sein du matériau puisque qu'on observe une augmentation des coefficients de diffusion pour la phase HTB-FeF₃.

Au regard de ces résultats, il semble donc délicat de déterminer quel matériau semble le plus prometteur d'un point de vue électrochimique. En effet, la phase HTB présente une première capacité de réduction extrêmement proche de la capacité théorique et présente la capacité la plus importante en fin de cyclage par rapport aux autres phases. (voir Figure 66) En revanche, la phase pyrochlore présente une hystérèse beaucoup plus étroite et présente la meilleure tenue en cyclage (20 % de perte de capacité).

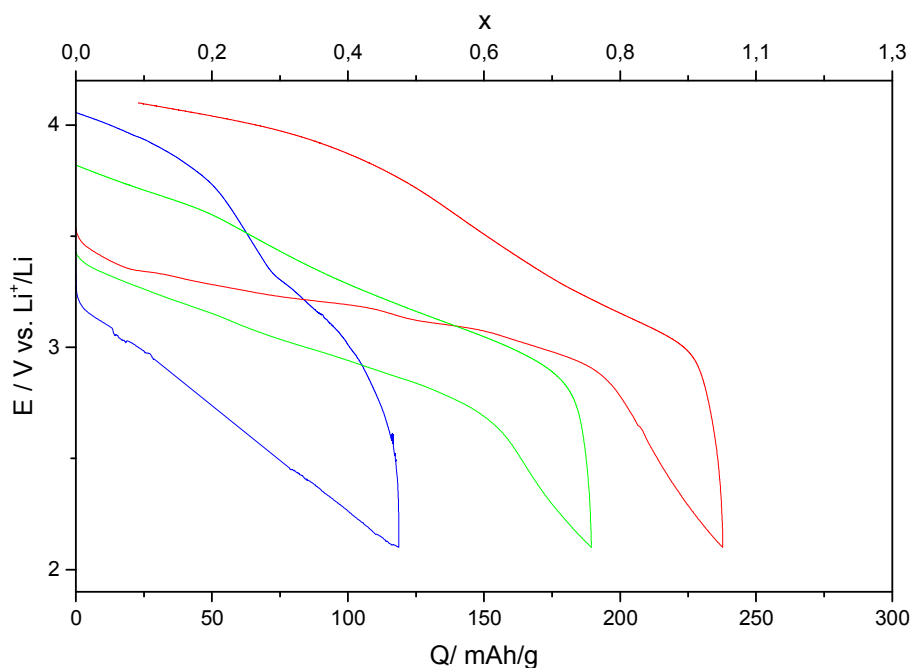


Figure 66 : Comparaison du premier cycle de chaque matériau : phase pyrochlore (*vert*), HTB (*rouge*) et rhomboédrique (*bleu*)

Ces différents matériaux présentent également des textures différentes, cependant il est difficile de connaître réellement l'impact de la porosité sur les performances électrochimiques. C'est donc pour cela que dans la suite de ces travaux nous avons choisi de synthétiser différents matériaux en se plaçant dans les mêmes conditions de fluoration. La seule différence sera le choix du précurseur afin de faire varier la texture du matériau.

Chapitre III : Matériaux
inédits à base de FeF₃ :
synthèses, caractérisations et
propriétés électrochimiques

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

| | |
|--|-----|
| 1. Introduction..... | 81 |
| 2. Synthèse des matériaux | 81 |
| 2.1. Choix des précurseurs..... | 81 |
| 2.2. Synthèses | 82 |
| 3. Caractérisations structurales | 83 |
| 3.1. Diffraction des rayons X..... | 83 |
| 3.2. Spectroscopie Mössbauer..... | 84 |
| 3.3. Hydratation des composés | 88 |
| 4. Caractérisations texturales..... | 91 |
| 5. Etude des performances électrochimiques | 94 |
| 5.1. Composé obtenu à partir de FeSi ₂ | 94 |
| 5.1. Composé obtenu à partir de FeSi | 97 |
| 5.2. Composé obtenu à partir de FeCl ₃ | 99 |
| 5.3. Composé obtenu à partir de Fe ₂ O ₃ | 102 |
| 5.4. Composé obtenu à partir de FeS ₂ | 104 |
| 6. Discussion et conclusion | 107 |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

1. Introduction

Dans le cadre de ce troisième chapitre, nous allons nous intéresser à la synthèse de différents fluorures de fer en nous plaçant à chaque fois dans les mêmes conditions de fluoration et à une même température : 350 °C. La seule différence d'un matériau à un autre sera le choix du précurseur. Le choix de la température de fluoration a été faite de cette façon car il s'agit d'une température qui est à l'interface entre la stabilité de la phase HTB et de la phase rhomboédrique. Autrement dit, il s'agit de la température la plus basse à laquelle on peut obtenir la phase rhomboédrique. Le but de ce chapitre sera de voir l'impact du choix du précurseur sur le matériau obtenu en termes de structure mais aussi de texture et sur ses propriétés électrochimiques. Les précurseurs utilisés sont tous des matériaux commerciaux, à l'exception de Fe₂O₃ qui nous a été fourni dans le cadre d'une collaboration avec le Dr Sandrine Berthon-Fabry.

2. Synthèse des matériaux

2.1. Choix des précurseurs

Les différents précurseurs choisis pour être fluorés sont des composés inorganiques alliant du fer et un seul autre élément. Cet autre élément est principalement choisi selon plusieurs critères :

- Sa capacité à ne pas former une phase hydratée une fois alliée avec le fer
- Sa propension à former un seul fluorure inorganique volatil gazeux pour ne pas avoir des impuretés dans le fluorure de fer formé et avoir généré une seule et même espèce porogène gazeuse
- La nature de la liaison entre cet élément et le fer pour moduler les conditions de stabilisation de la phase rhomboédrique : phase cible de ce chapitre.

Ainsi, la réactivité sous fluor moléculaire gazeux de chlorure de fer III anhydre, sulfure de fer II, siliciures de fer FeSi₂ et FeSi, et dioxyde de fer III a été étudiée. La taille du fluorure gazeux volatile formé : ClF₃, SF₆, SiF₄, ou O₂ peut influencer sur le développement de porosité de taille de pores particulière plus ou moins favorable à la diffusion du lithium. Sa quantité peut aussi donner des pistes sur l'impact sur les performances électrochimiques (comparaison de la fluoration de FeSi et FeSi₂). La fluoration de tels précurseurs n'avait jamais été effectuée à notre connaissance auparavant. Ceci peut s'expliquer par la forte température de stabilité de ces composés. Mais, l'extrême réactivité du fluor moléculaire pur disponible au laboratoire nous permet d'envisager la fluoration de bons nombres de précurseurs dont ceux-ci.

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

2.2. Synthèses

L'ensemble des synthèses a été effectué suivant le montage de fluoration dynamique présenté en annexe à une température de 350 °C (annexe 1.2.). Les conditions de fluoration mises en œuvre pour chacun des précurseurs sont résumées dans le Tableau 21.

Pour chaque synthèse, la masse de précurseur placée dans la nacelle en nickel est de 1 gramme. La Figure 67 montre la synthèse d'un échantillon avant et après fluoration. Dans la plupart des cas après fluoration, on obtient un composé de couleur vert clair (sauf pour Fe₂O₃ où on obtient un composé rouge).

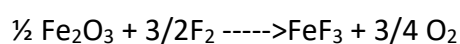
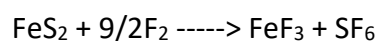
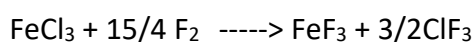
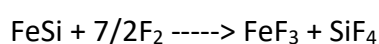
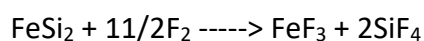
Tableau 21 : Liste des précurseurs utilisés et conditions de fluoration

| Précurseur | FeSi ₂ | FeSi | FeCl ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeS ₂ |
|--------------------------------|-------------------|------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| Durée de fluoration (h) | 15 | 8 | 8 | 8 | 16 |
| Quantité de précurseur (g) | 1 | | | | |
| Température de fluoration (°C) | 350 | | | | |



Figure 67 : Echantillon de FeS₂ avant fluoration (à gauche) et après fluoration (à droite)

Pour chacun des précurseurs, les équations de réaction sont les suivantes :



Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

Pour la majorité des précurseurs, le temps de fluoration nécessaire est de 8 heures, néanmoins FeSi₂ et FeS₂ ont demandé des durées de fluoration plus élevées : respectivement 15 et 16 heures pour tenter de diminuer au maximum la quantité de précurseur dans le matériau final.

3. Caractérisations structurales

3.1. Diffraction des rayons X

Après avoir fluoré l'ensemble des précurseurs, les échantillons obtenus nécessitent d'être caractérisés d'un point de vue structural. Pour cela, on effectue tout d'abord une première validation par diffraction des rayons X afin d'évaluer la présence ou non de précurseur dans l'échantillon. Puis celui-ci est passé en spectroscopie Mössbauer dans le but entre autre de sonder la composition de l'échantillon de façon précise.

La Figure 68 présente l'ensemble des diffractogrammes X obtenus ainsi que les diffractogrammes théoriques des phases HTB-FeF₃, FeF₂ et r-FeF₃.

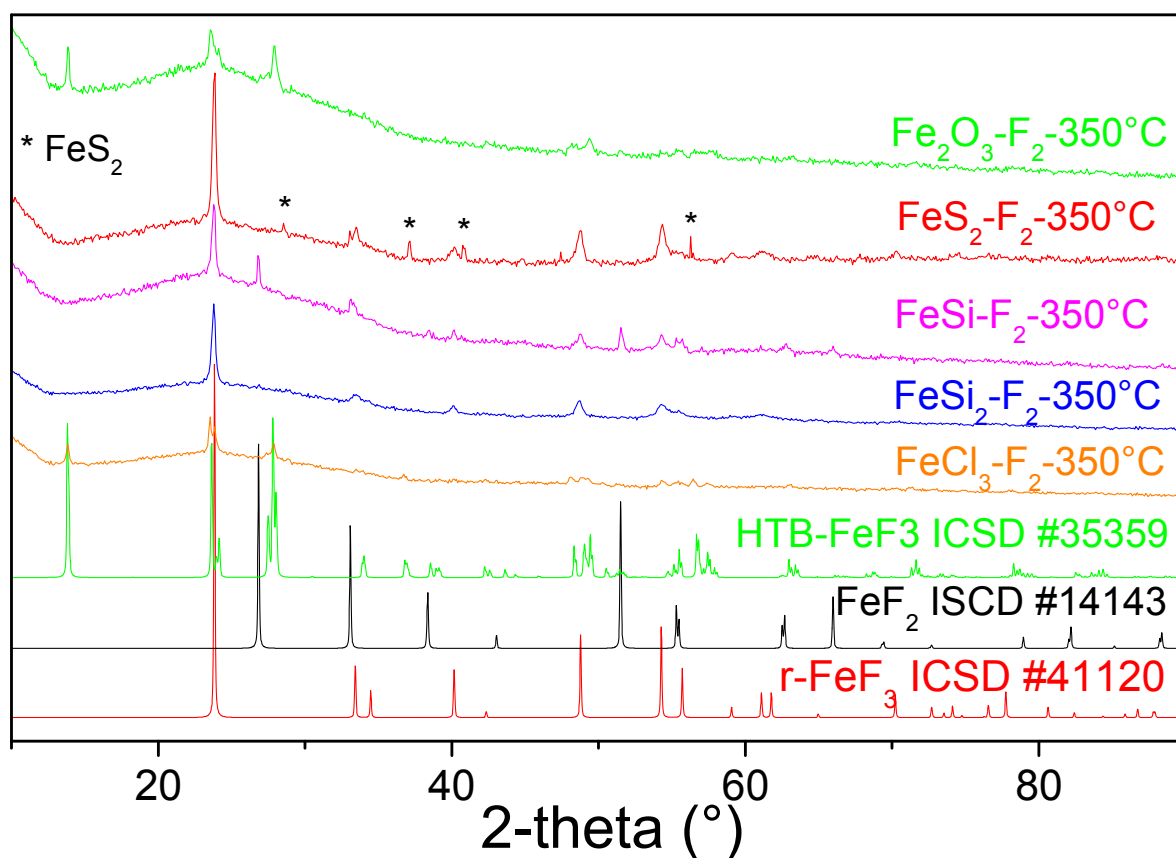


Figure 68 : Diffractogrammes X des composés après fluoration à 350°C

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF_3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

On peut voir que les diffractogrammes X obtenus présentent systématiquement un fond d'amorphe important qui montre la mauvaise cristallisation des échantillons. Cependant on distingue tout de même l'enveloppe des pics, ce qui permet l'identification des phases obtenues. Ainsi, par comparaison avec les diffractogrammes théoriques, on peut voir que l'on obtient soit la phase HTB- FeF_3 soit la phase r- FeF_3 . Cela s'explique par le fait que l'on s'est placé à la température de 350 °C qui est à l'interface entre la stabilité de la phase HTB- FeF_3 et de la phase r- FeF_3 . De cette façon on peut voir que pour Fe_2O_3 et FeCl_3 , on obtient la phase HTB- FeF_3 et que pour FeSi_2 , FeSi et FeS_2 on obtient la phase r- FeF_3 . On peut également voir que l'échantillon obtenu après fluoration de FeS_2 contient toujours des traces de précurseur et cela même après avoir fluoré pendant une durée plus importante (initialement 8 heures puis 8 heures supplémentaires soit 16 heures au total). La fluoration de FeSi a également conduit systématiquement à la présence de FeF_2 .

3.2. Spectroscopie Mössbauer

Afin de quantifier la présence des impuretés et d'étudier la composition des échantillons obtenus de façon plus précise, ceux-ci ont été étudiés par spectroscopie Mössbauer qui, comme on a pu le voir précédemment, est la technique la mieux adaptée pour l'étude de ce type de matériau (fluorures de fer peu cristallisés) car la spectroscopie Mössbauer permet de sonder à la fois les parties cristallisée et amorphe de l'échantillon. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

FeSi₂ : La Figure 69 montre le spectre Mössbauer du FeF_3 synthétisé après fluoration de FeSi_2 , ce spectre nécessite d'être désommé avec trois composantes.(99) Ainsi, on peut voir que l'on a bien du r- FeF_3 (43 %) mais également du FeF_3 non cristallisé (57 %), ce qui montre que la température de synthèse est trop faible pour n'obtenir que du r- FeF_3 .

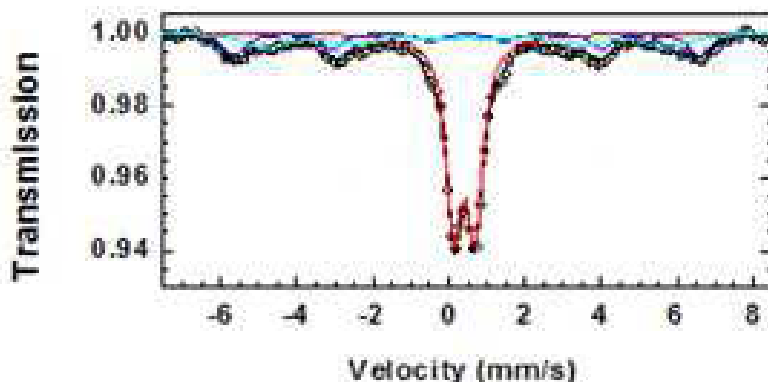


Figure 69 : Spectre Mössbauer du composé obtenu après fluoration de FeSi_2

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

Tableau 22 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies, H : champ hyperfin et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | H (Tesla) | % | attribution |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|--------------------|
| comp rouge | 0,42 | 0,55 | 0,49 | 0 | 57,0 | Fe ³⁺ |
| comp bleu clair | 0,48 | 0,00 | 0,62 | 38,0 | 19,0 | |
| comp bleu | 0,48 | 0,04 | 1,30 | 32,7 | 24,0 | r-FeF ₃ |

FeSi : La Figure 70 présente les résultats de la spectroscopie Mössbauer et les différentes composantes nécessaires pour la désomation. Ainsi, ce spectre nécessite de prendre en compte la présence de FeF₂ qui représente 31,0 % du fer présent dans l'échantillon, et 64 % de r-FeF₃ avec différents environnements magnétiques centrés sur la position de r-FeF₃ mais avec différents champs hyperfins (de 41 à 29 Tesla), ce qui suggère une distribution physique liée soit à la taille de cristallites, domaines magnétiques ou de défauts.(99,105) L'échantillon est également composé de 5,0 % de Fer III totalement amorphe.

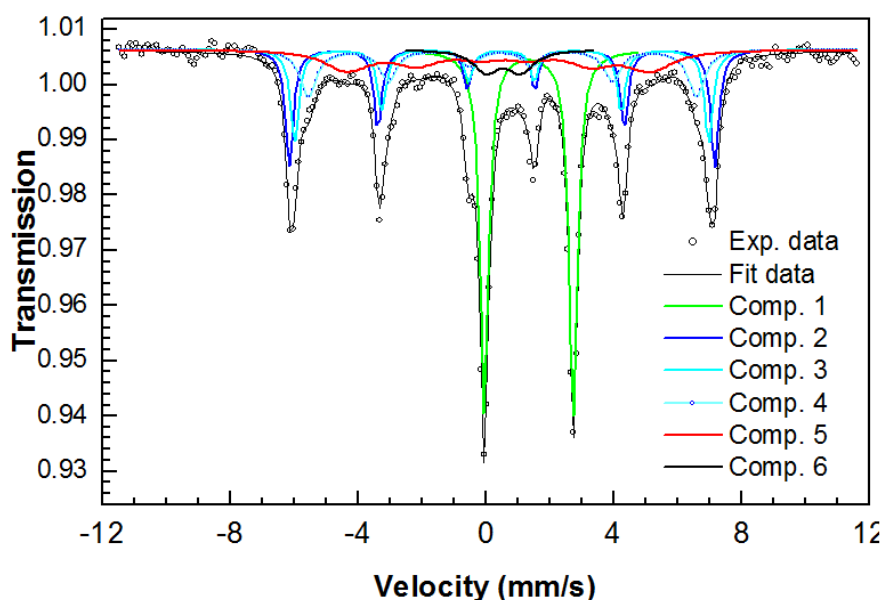


Figure 70 : Spectre Mössbauer du composé obtenu après fluoration de FeSi

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

Tableau 23 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies, H : champ hyperfin et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | H (Tesla) | % | attribution |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|--------------------|
| comp vert | 1,34 | 2,78 | 0,33 | 0 | 31,0 | FeF ₂ |
| comp marine | 0,49 | 0,03 | 0,30 | 41,3 | 18,0 | r-FeF ₃ |
| comp indigo | 0,49 | 0,01 | 0,32 | 40,2 | 15,5 | |
| comp bleu clair | 0,49 | 0,62 | 0,61 | 37,7 | 14,0 | |
| comp rouge | 0,49 | -0,19 | 1,61 | 29,3 | 16,5 | |
| comp noir | 0,54 | 1,11 | 0,91 | 0 | 5,0 | Fe III amorphe |

Fe₂O₃ : La Figure 71 présente le spectre Mössbauer réalisé sur l'échantillon obtenu après fluoration de Fe₂O₃. Sur cette figure on peut voir que le spectre nécessite d'être désommé avec deux composantes, qui correspondent à la phase HTB-FeF₃ bien cristallisée et qui représente 71 % de l'échantillon.(101) La deuxième composante correspond à la phase HTB-FeF₃ non cristallisée (29 %). Ces résultats sont donc bien en accord avec la diffraction des rayons X.

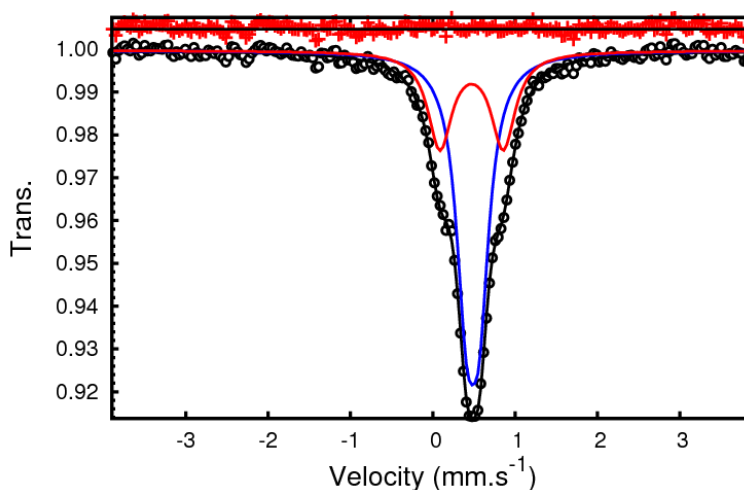


Figure 71 : Spectre Mössbauer du composé obtenu après fluoration de Fe₂O₃

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

Tableau 24 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | % | attribution |
|------------|-----------|-----------|-----------|------|--------------------------------------|
| comp bleu | 0,48 | 0,17 | 0,29 | 71,0 | HTB-FeF ₃ |
| comp rouge | 0,47 | 0,78 | 0,24 | 29,0 | HTB-FeF ₃ non cristallisé |

FeS₂ : Pour désommer le spectre obtenu du composé obtenu après fluoration de FeS₂ (Figure 72), il est nécessaire d'utiliser trois composantes. Ainsi, on peut voir que le matériau contient 89,0 % de r-FeF₃, 17,0 % de r-FeF₃ mal cristallisé et 4,0 % de FeS₂.(99,106) En résumé, l'échantillon est essentiellement composé de phase rhomboédrique mais contient quelques traces du précurseur FeS₂, ce qui est bien en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

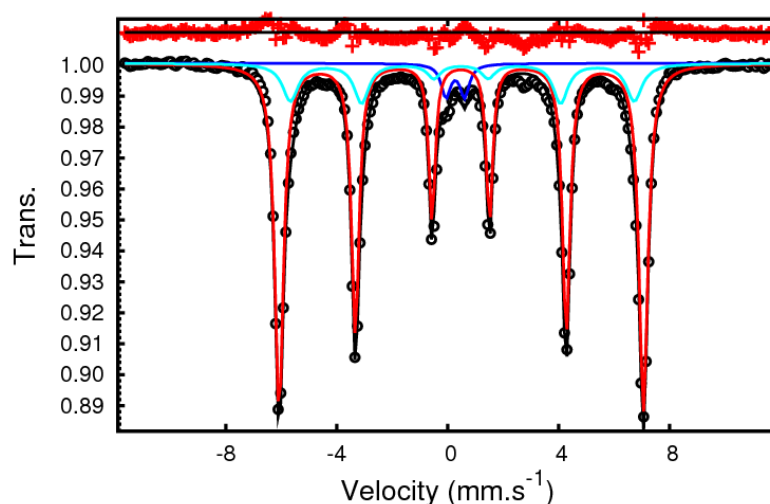


Figure 72 : Spectre Mössbauer de l'échantillon synthétisé par fluoration de FeS₂

Tableau 25 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies, H : champ hyperfin et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | H (Tesla) | % | attribution |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|------------------------------------|
| comp rouge | 0,49 | 0,02 | 0,26 | 40,8 | 89,0 | r-FeF ₃ |
| comp bleu clair | 0,51 | 0,05 | 0,57 | 38,5 | 17,0 | r-FeF ₃ non cristallisé |
| comp bleu | 0,27 | 0,67 | 0,40 | 0 | 4,0 | FeS ₂ |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

FeCl₃ : Le spectre Mössbauer obtenu pour le FeCl₃ fluoré est présenté sur la Figure 73. Cette technique nous montre que l'on a uniquement du fer³⁺, néanmoins la désomation nécessite deux composantes qui montrent que l'on a 79 % de phase HTB-FeF₃ et 21 % de phase rhomboédrique.(99,101) Ces résultats apportent une information complémentaire, car en raison de l'amorphisation importante de l'échantillon, la diffraction des rayons X ne permettait pas l'identification de la présence de r-FeF₃.

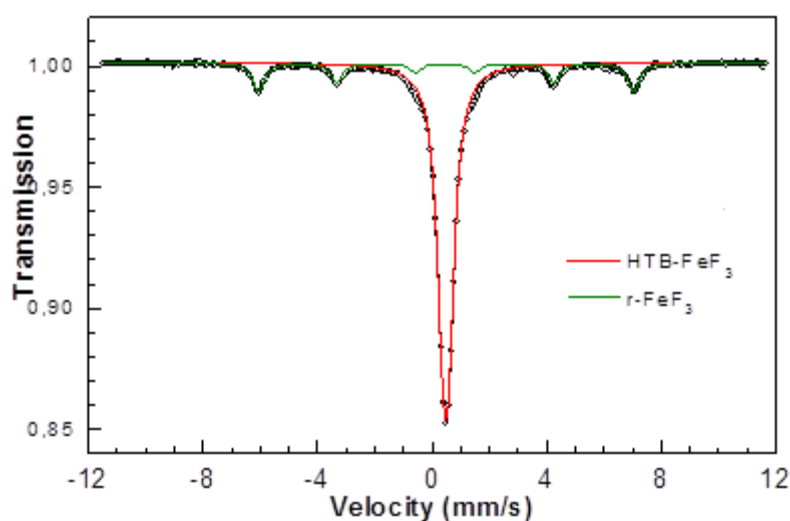


Figure 73 : Spectre Mössbauer du matériau synthétisé par fluoration de FeCl₃

Tableau 26 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies, H : champ hyperfin et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | H (Tesla) | % | attribution |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|----------------------|
| comp rouge | 0,513 | 0,190 | 0,499 | 0 | 79 | HTB-FeF ₃ |
| comp vert | 0,507 | 0,014 | 0,499 | 40,7 | 21 | r-FeF ₃ |

3.3. Hydratation des composés

Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, certaines phases comme la phase HTB-FeF₃ existent également sous la forme hydratée. Afin de voir si les matériaux obtenus se présentent sous une forme hydratée, ils sont étudiés par analyse thermogravimétrique (Figure 74) et par spectroscopie IR (Figure 75).

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

La Figure 74 montre l'Analyse Thermogravimétrique des matériaux, dans l'ensemble, on peut voir que l'on n'a pas de perte de masse en dessous de 250 °C. Cela semble montrer que comme pour les matériaux obtenus dans le chapitre précédent, ces échantillons ne sont pas hydratés. Ceci est confirmé par le spectre IR qui, pour chaque échantillon, ne présente pas de bande de vibration O-H à 3300 cm⁻¹ ni de bande de déformation dans le plan O-H vers 1600 cm⁻¹ et de déformation hors du plan O-H à 600 cm⁻¹.

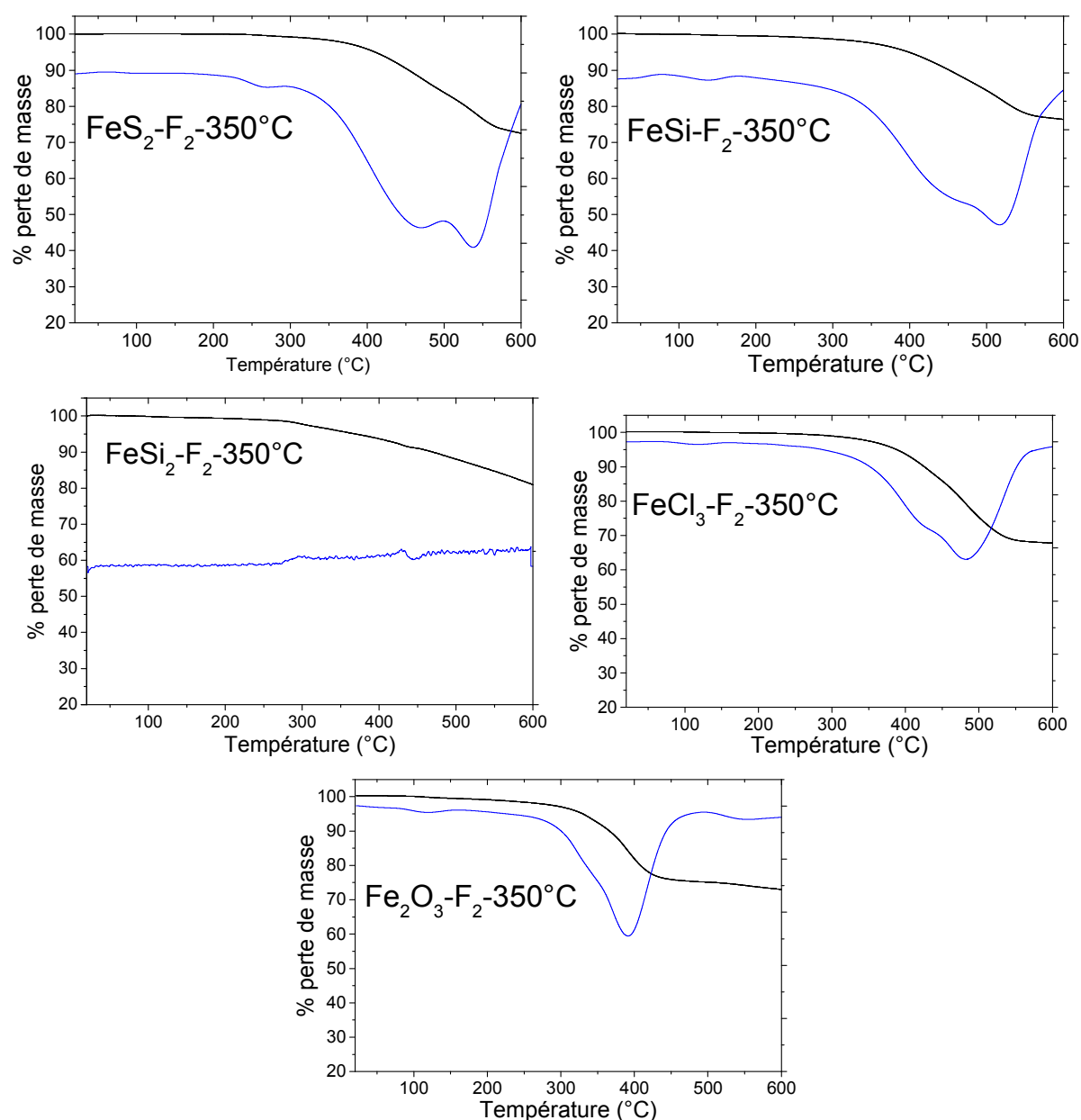


Figure 74 : Analyses thermogravimétriques sous air entre 20 et 600 °C à 3 °C/min (en noir) et leurs dérivées (en bleu)

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

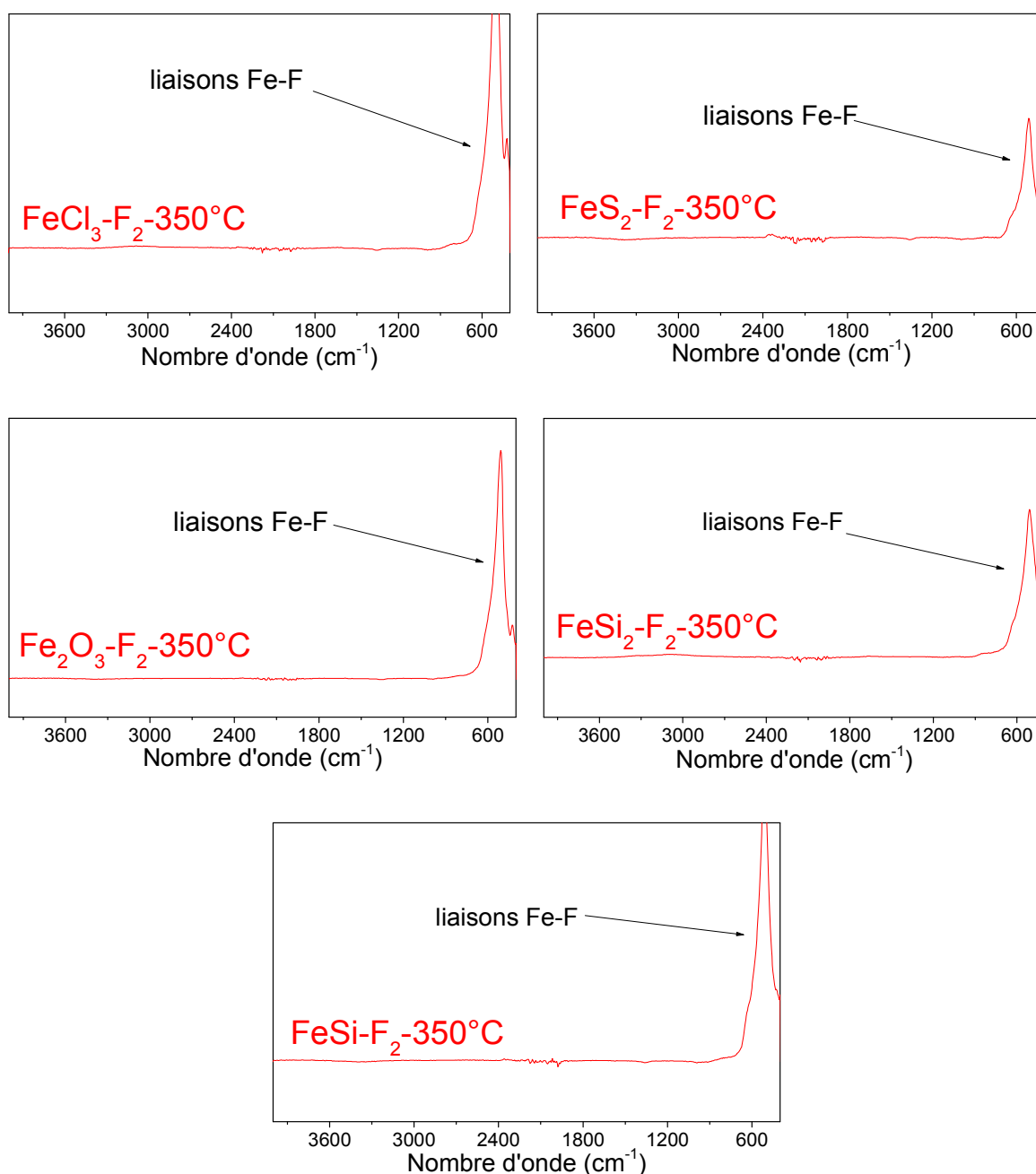


Figure 75 : Spectres infrarouges obtenus en mode ATR entre 400 et 4000 cm⁻¹

En résumé, les cinq matériaux issus des fluorations ont pu être caractérisés d'un point de vue structural. Le Tableau 27 présente la composition des différents échantillons. Ainsi, on peut voir que pour des conditions de fluoration similaires, on obtient un composé de nature différente en fonction du précurseur choisi.

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

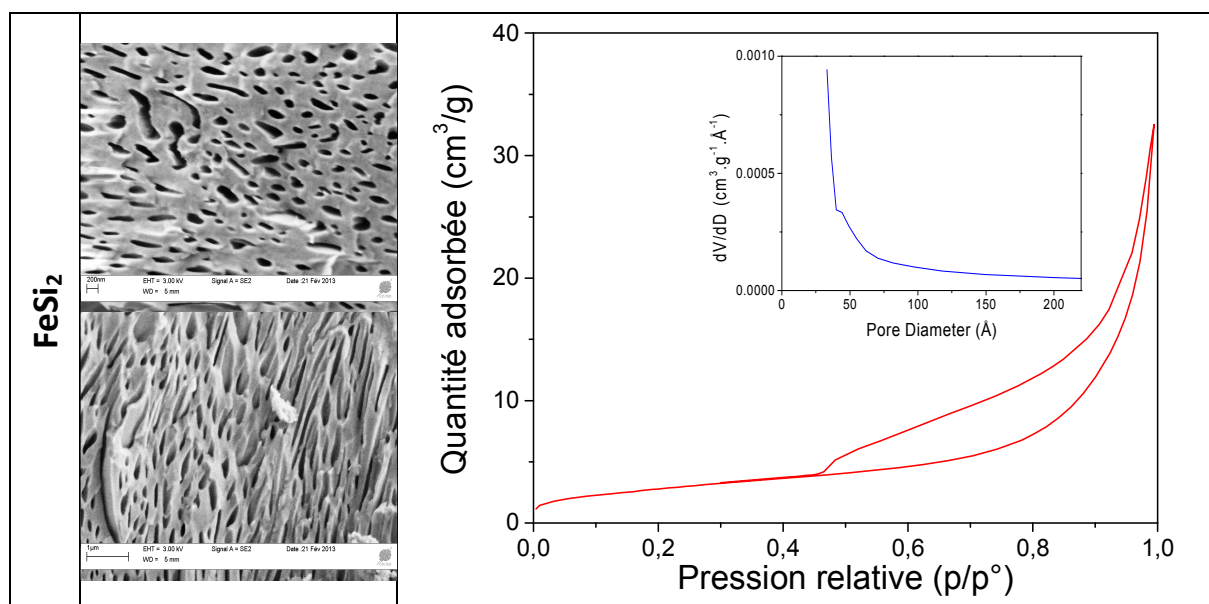
Tableau 27 : Composition des différents échantillons synthésés et nature des phases en présence

| Précurseur | FeSi ₂ | FeSi | FeCl ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeS ₂ |
|-------------|--|---|---|--|--|
| Composition | r-FeF ₃ phase amorphe | r-FeF ₃ : 64% FeF ₂ : 31% Fer III amorphe : 5% | HTB-FeF ₃ : 79% r-FeF ₃ : 21% | HTB-FeF ₃ phase amorphe | - r-FeF ₃ : 95,5% FeS ₂ : 4,5% |

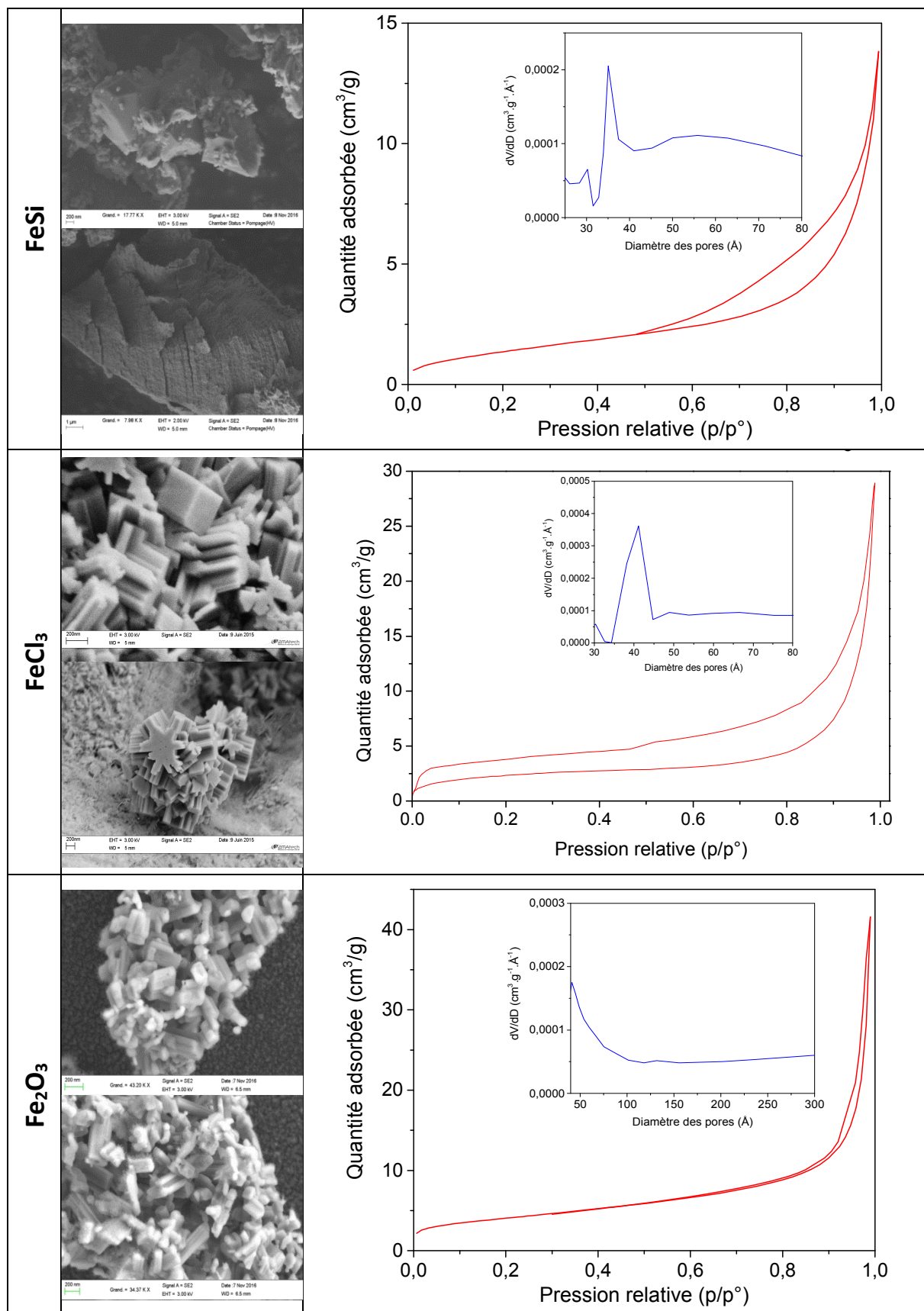
4. Caractérisations texturales

Après avoir caractérisé les matériaux d'un point de vue structural, l'étude de la texture des matériaux par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par adsorption à l'azote à 77 K ont été mis en œuvre. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 28 et dans le Tableau 29.

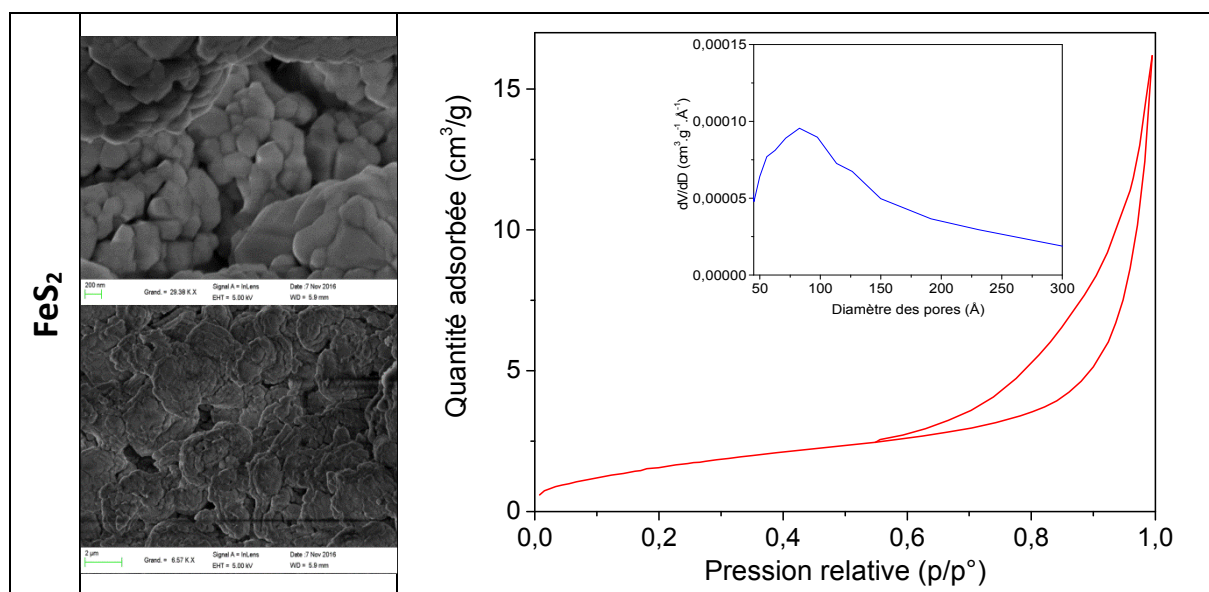
Tableau 28 : Analyses texturales des matériaux par Microscopie Electronique à Balayage et isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K



Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques



Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques



Les images MEB montrent que les échantillons présentent des textures différentes en fonction du précurseur utilisé. Par exemple, on peut voir que le matériau issu de la fluoration de FeSi₂ présente des pores bien définis. La présence de ces pores est due au dégagement d'un gaz porogène SiF₄. En effet, lors de la fluoration, celui-ci s'est dégagé du matériau puisqu'il fait partie des produits de réaction, formant ainsi des pores dans le matériau. Lors du choix des précurseurs, nous nous sommes focalisés sur l'étude de FeSi₂ et de FeSi dans le but d'évaluer l'impact sur le matériau final lorsque l'on diminue la quantité de SiF₄ formé lors de la synthèse. Maintenant si on compare les clichés, on peut voir que, à l'inverse, le composé obtenu après fluoration de FeSi présente une texture beaucoup plus compacte ainsi qu'une surface spécifique beaucoup plus réduite (5,2 m²/g) contre 10,2 m²/g pour FeSi₂. Dans les deux cas, la porosité est majoritairement de taille méso. Il est singulier de noter que deux fois moins de gaz formés génèrent deux fois moins de surface spécifique.

En revanche, les clichés des matériaux obtenus à partir de Fe₂O₃ et de FeCl₃ qui sont de structure HTB-FeF₃, présentent une macrotecture bien définie, de type bâtonnets hexagonaux qui sont en accord avec la structure HTB. Ainsi on peut voir que ces matériaux présentent de la macroporosité entre les motifs mais également de la mésoporosité avec $S_{\text{BET}}=14,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le Fe₂O₃ fluoré et $S_{\text{BET}} = 7,9 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le FeCl₃ fluoré.

Le composé obtenu à partir de FeS₂ semble également présenter de la macroporosité comme semble le montrer les images MEB. Il présente également de la mésoporosité avec une surface spécifique de 6,0 m²/g.

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

Tableau 29 : Volumes poreux mesurés pour l'ensemble des matériaux synthétisés

| Précurseur | S _{BET} (m ² /g) | V _{micro} (cm ³ /g) | V _{meso} (cm ³ /g) | V _{macro} (cm ³ /g) | V _{tot} (cm ³ /g) |
|--------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|---------------------------------------|
| FeSi | 5,2 | 0,000 | 0,021 | 0,000 | 0,021 |
| FeSi ₂ | 10,2 | 0,000 | 0,050 | 0,000 | 0,050 |
| FeCl ₃ | 7,9 | 0,000 | 0,045 | 0,001 | 0,046 |
| Fe ₂ O ₃ | 14,3 | 0,001 | 0,064 | 0,000 | 0,065 |
| FeS ₂ | 6,0 | 0,000 | 0,025 | 0,000 | 0,025 |

Au final, en fonction du choix du précurseur, il est possible d'arriver à moduler la texture et la porosité du matériau obtenu. Ainsi, on peut voir que certains matériaux semblent se démarquer des autres et être prometteurs pour la bonne diffusion du lithium et donc être favorable pour leur utilisation en matériau d'électrode positive. Parmi ces matériaux on retrouve les composés obtenus après fluoration de FeCl₃, Fe₂O₃ et FeSi₂.

5. Etude des performances électrochimiques

Après avoir caractérisé les matériaux obtenus, leurs propriétés électrochimiques sont évaluées par cyclage galvanostatique sur un minimum de 4 cycles entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation. Les conditions de mise en forme de l'électrode et de cyclage sont les mêmes que celles pour le chapitre II et sont détaillées en annexes 3.1..

5.1. Composé obtenu à partir de FeSi₂

La Figure 76 présente les premiers résultats du cyclage galvanostatique. On peut voir que la première capacité de décharge est de 232 mAh/g, ce qui est équivalent à la capacité théorique d'insertion pour FeF₃ (236 mAh/g).

Au bout de 4 cycles, on observe une perte de capacité de 54% avec une capacité de 124 mAh/g. Ce matériau présente également un potentiel moyen de 3,25 V (voir Tableau 8), une faible polarisation (0,25 V) et une faible hystérèse contrairement à la phase rhomboédrique présentée dans le chapitre II. Cette différence de performance sur une même phase peut être expliquée par la porosité de notre composé qui a été générée par la

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

libération de SiF₄ lors de la synthèse, permettant ainsi une meilleure diffusion du lithium dans le matériau.

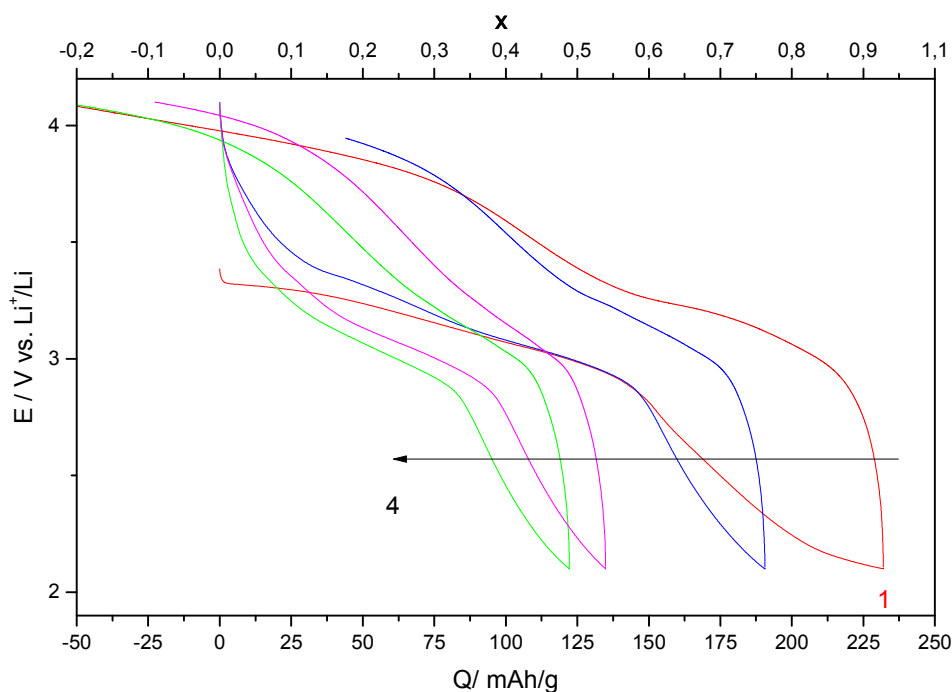


Figure 76 : Cyclage galvanostatique du FeF₃ ex FeSi₂ synthétisé entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Tableau 30 : Données obtenues à partir des cyclages galvanostatiques

| cycle | Cred (mAh/g) ± 10% | Cox (mAh/g) ± 10% | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|-------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 232 | 289 | 3,25 | 0,25 |
| 2 | 191 | 146 | 3,35 | 0,25 |
| 3 | 135 | 178 | 3,25 | 0,25 |
| 4 | 122 | 157 | 3,20 | 0,15 |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

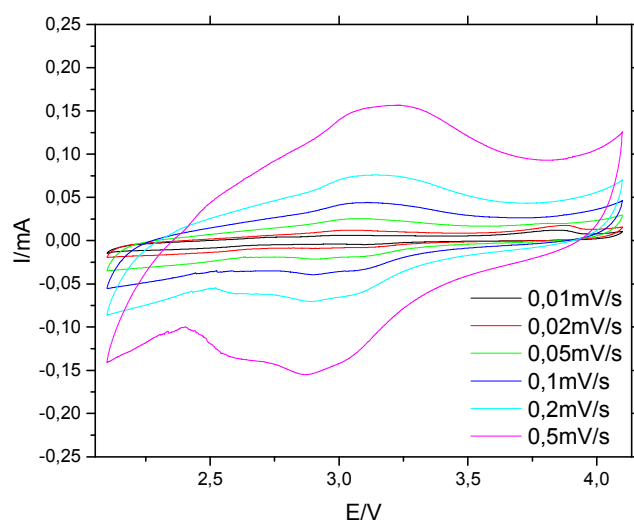


Figure 77 : Voltampérométries cycliques obtenus à plusieurs vitesses de balayage

Tableau 31 : Pics de courant en oxydation et en réduction observés sur la voltampérométrie cyclique

| v (mV/s) | I_{red} (A) | E_{red} (V) | I_{ox} (A) | E_{ox} (V) |
|------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| 0,01 | 0,00141 | 3,11 | 0,00164 | 3,00 |
| 0,02 | 0,00466 | 3,03 | 0,00289 | 3,10 |
| 0,05 | 0,01039 | 3,07 | 0,00698 | 3,09 |
| 0,1 | 0,01648 | 3,11 | 0,01366 | 2,92 |
| 0,2 | 0,03063 | 3,14 | 0,03059 | 2,91 |
| 0,5 | 0,05996 | 3,24 | 0,0803 | 2,89 |

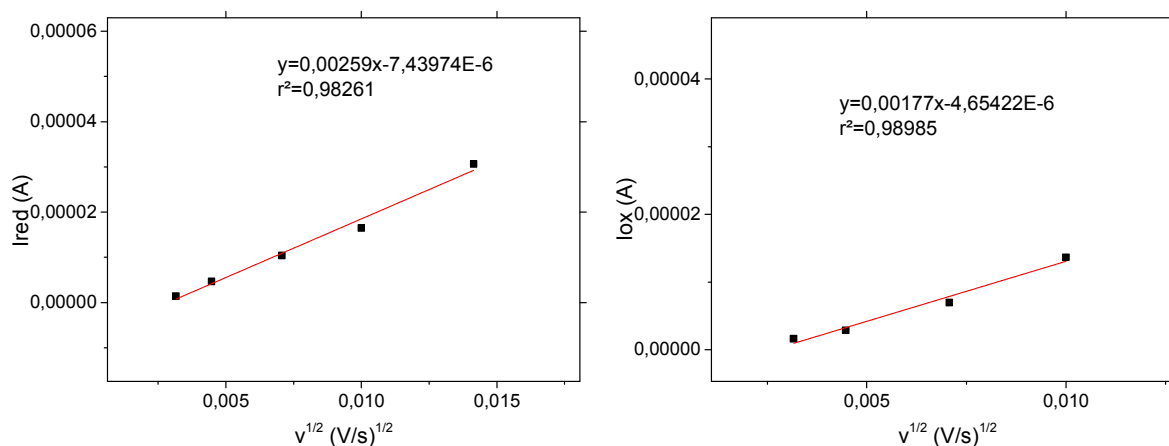


Figure 78 : Intensité des pics de courant en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) en fonction de la racine de la vitesse de balayage

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

La Figure 77 présente les résultats de la voltampérométrie cyclique à plusieurs vitesses de balayage. Ainsi on en déduit les valeurs d'intensité des pics de courant après soustraction de la ligne de base (voir procédure en annexe 3.3.). (Tableau 31) Ainsi, la pente des droites (Figure 78) nous permet de calculer les valeurs des coefficients de diffusion du lithium en réduction et en oxydation. De cette façon, on obtient $D_{Li} = 9.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ en réduction et $D_{Li} = 9.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ en oxydation.

5.1. Composé obtenu à partir de FeSi

La Figure 79 présente les résultats du cyclage galvanostatique, ainsi on obtient une première capacité de réduction de 158 mAh/g. Cependant, cette valeur de capacité doit être corrigée en prenant en compte les 31 % de FeF₂ ainsi la capacité réellement obtenue est de 206 mAh/g ce qui est plutôt proche de la valeur de capacité théorique pour l'échange d'un électron. Ce matériau présente également une faible polarisation (0,3 V) comme on peut le voir sur le Tableau 32, une faible hystérèse et un potentiel moyen de 3,3 V. Cependant la Figure 79 ne présente que quatre cycles l'ensemble des tests effectués sur ce matériau (4 piles) n'ont pas réussi à dépasser ce nombre de cycle. A chaque fois la pile s'est arrêtée pendant l'oxydation car le potentiel n'est pas remonté jusqu'à 4,1 V.

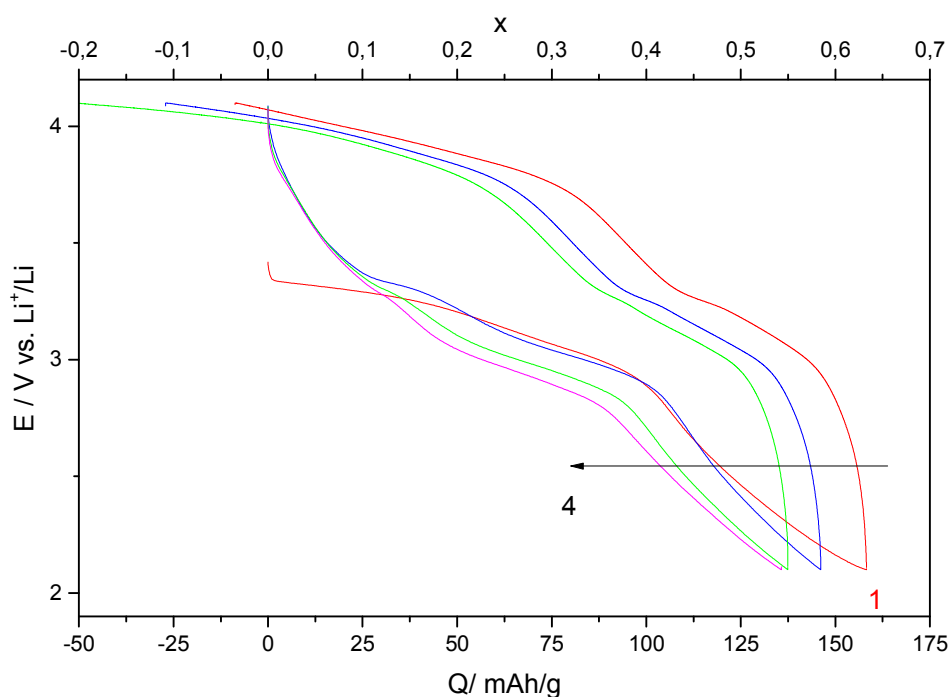


Figure 79 : Cyclage galvanostatique du FeF₃ ex FeSi entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

Tableau 32 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | Cred (mAh/g) ± 10% | Cox (mAh/g) ± 10% | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|-------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 158 | 167 | 3,37 | 0,33 |
| 2 | 146 | 173 | 3,33 | 0,30 |
| 3 | 137 | 189 | 3,30 | 0,30 |
| 4 | 136 | | | |

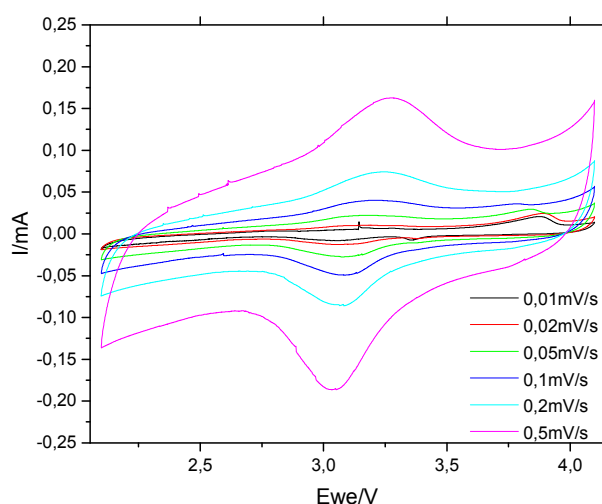


Figure 80 : Voltampérométrie cyclique obtenus à plusieurs vitesses de balayage

La Figure 80 présente les résultats de la voltampérométrie cyclique sur ce matériau qui a été réalisée en vue de calculer les coefficients de diffusion du lithium en réduction et en oxydation. Le protocole pour le calcul des coefficients de diffusion est le même que pour le chapitre II, la méthodologie est détaillée en annexes. De cette façon on peut extraire les valeurs d'intensité des pics en réduction et en oxydation (voir Tableau 33).

Tableau 33 : Pics de courant en oxydation et en réduction observés sur la voltampérométrie cyclique

| v (mV/s) | Ired (A) | Ered (V) | Iox (A) | Eox (V) |
|----------|----------|----------|----------|---------|
| 0,01 | 4,71E-6 | 3,06 | | |
| 0,02 | 7,18E-6 | 3,07 | 3,42E-6 | 3,18 |
| 0,05 | 1,502E-5 | 3,08 | 8,51E-6 | 3,17 |
| 0,1 | 2,927E-5 | 3,09 | 1,474E-5 | 3,19 |
| 0,2 | 5,012E-5 | 3,08 | 3,07E-5 | 3,22 |
| 0,5 | 0,11166 | 3,05 | 0,06972 | 3,27 |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

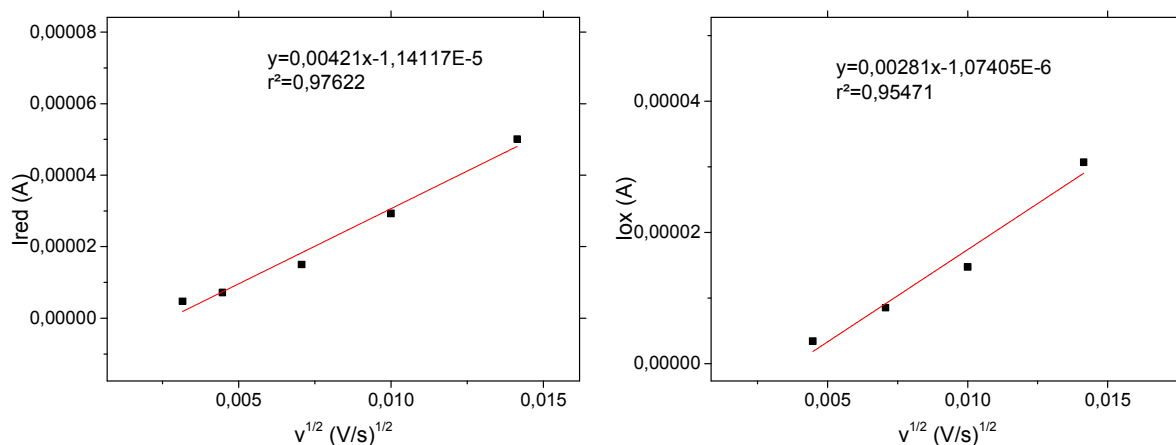


Figure 81 : Intensité des pics de courant en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) en fonction de la racine de la vitesse de balayage

Les valeurs d'intensité des pics de courant peuvent être tracées en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 81), la pente de cette droite nous permet de calculer les valeurs de coefficients de diffusion, ainsi on obtient $D_{Li} = 2.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en réduction et $D_{Li} = 1.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en oxydation. Comme dans le chapitre II, le matériau présente un coefficient de diffusion plus faible en oxydation qu'en réduction, le lithium est donc plus difficile à désintercaler ce qui explique pourquoi on est obligé d'appliquer une densité de courant plus faible en oxydation pour avoir les performances optimales. Cependant ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues dans le cadre du chapitre II et montrent que ce matériau est plus favorable à la diffusion du lithium.

5.2. Composé obtenu à partir de FeCl₃

La Figure 82 présente le cyclage galvanostatique du composé obtenu après fluoration de FeCl₃. On obtient une première capacité de réduction d'environ 237 mAh/g qui est très proche de la capacité théorique du matériau (238 mAh/g en insertion pour un FeF₃ non hydraté). Après 4 cycles la capacité de réduction est de 139 mAh/g.

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

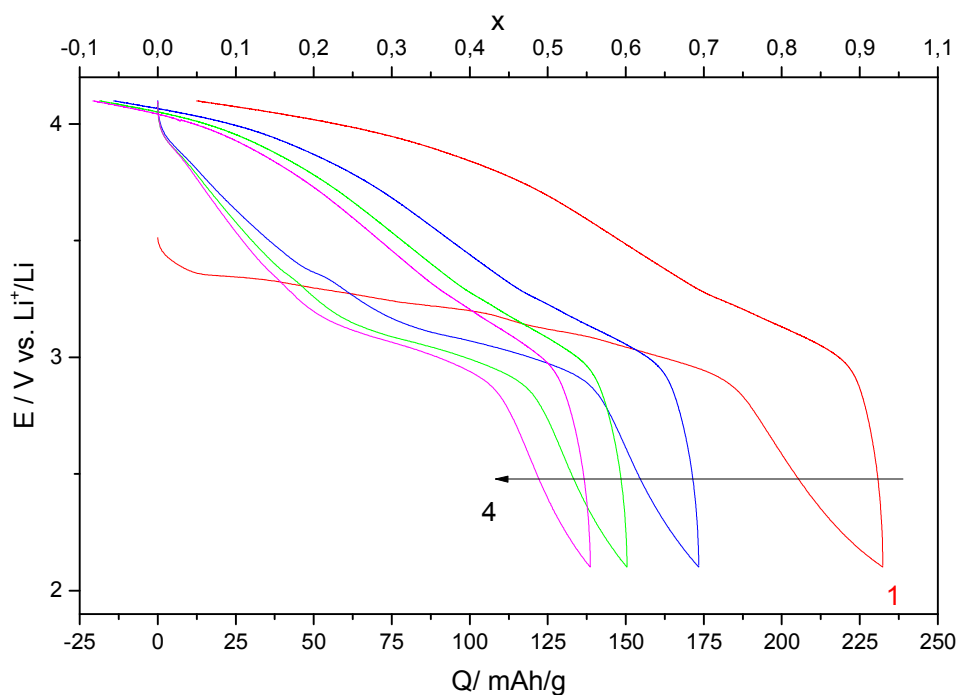


Figure 82 : Cyclage galvanostatique entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Le matériau présente une faible hystérèse ainsi qu'une faible polarisation d'environ 0,2 V et un potentiel moyen de 3,35 V. (Tableau 34)

Tableau 34 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | Cred (mAh/g) ± 10% | Cox (mAh/g) ± 10% | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|-------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 233 | 220 | 3,45 | 0,30 |
| 2 | 173 | 187 | 3,35 | 0,25 |
| 3 | 151 | 169 | 3,30 | 0,20 |
| 4 | 139 | 159 | 3,30 | 0,20 |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

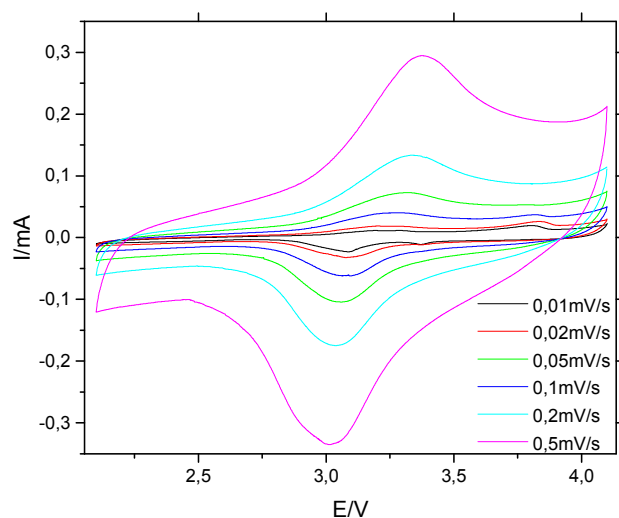


Figure 83 : Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage du matériau obtenu

La Figure 83 présente les résultats de la voltampérométrie cyclique effectuée sur le matériau synthétisé. Comme précédemment, les valeurs d'intensité des pics de courant sont extraites en réduction et en oxydation (Tableau 35). On peut ensuite tracer la Figure 84 afin de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion : $D_{Li} = 1.10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ en réduction et $D_{Li} = 2.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en oxydation. Comme pour les autres matériaux on a également un coefficient de diffusion du lithium plus faible en oxydation qu'en réduction. C'est valeurs sont également plus élevées comparées à celles obtenues dans le cadre du chapitre II. La texture du matériau semble donc être beaucoup plus favorable à la diffusion du lithium.

Tableau 35 : Pics de courant en oxydation et en réduction observés sur la voltampérométrie cyclique

| v (mV/s) | I_{red} (A) | E_{red} (V) | I_{ox} (A) | E_{ox} (V) |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0,01 | 1,661E-5 | 3,09 | 5,2E-6 | 3,19 |
| 0,02 | 2,556E-5 | 3,07 | 8,5E-6 | 3,19 |
| 0,05 | 4,628E-5 | 3.09 | 1,823E-5 | 3,22 |
| 0,1 | 7,417E-5 | 3.06 | 3,369E-5 | 3,29 |
| 0,2 | 1,268E-4 | 3.04 | 7,334E-5 | 3,32 |
| 0,5 | 2,2583E-4 | 3.01 | 0,16281 | 3,36 |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

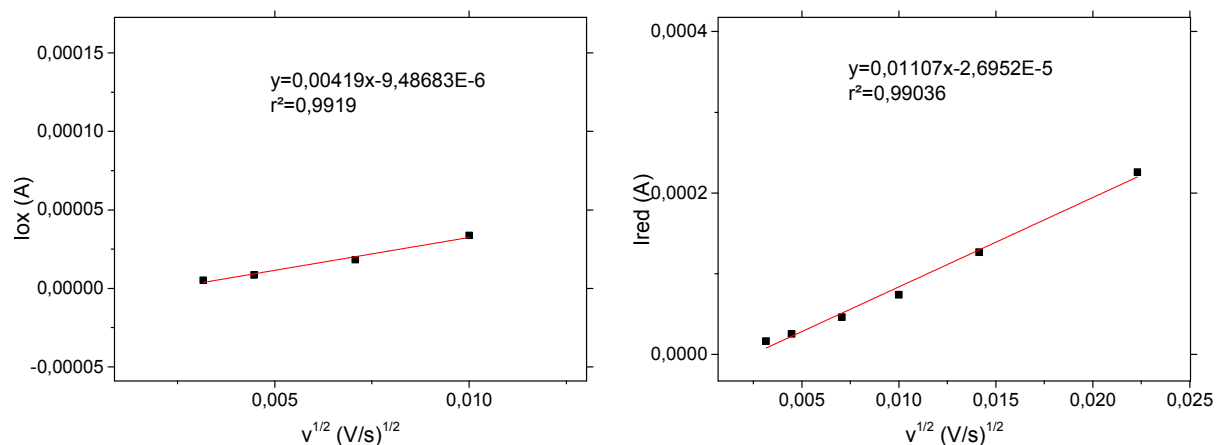


Figure 84 : Intensité des pics de courant en oxydation (à gauche) et en réduction (à droite) en fonction de la racine de la vitesse de balayage

5.3. Composé obtenu à partir de Fe₂O₃

La Figure 85 présente le cyclage galvanostatique du matériau à 60 °C entre 2,1 V et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation. Ce matériau présente une première capacité de décharge de 271 mAh/g ce qui est supérieur à la capacité théorique du matériau, on a donc inséré plus d'un lithium et on a donc amorcé la réaction de conversion. Au bout de quatre cycles, la capacité de réduction est de 205 mAh/g, en revanche, le matériau présente une large hystérèse, une polarisation importante de 0,5V et un potentiel moyen de 3,0 V. (Tableau 36)

Tableau 36 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | Cred (mAh/g) ± 10% | Cox (mAh/g) ± 10% | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|-------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 271 | 298 | 3,00 | 0,55 |
| 2 | 244 | 248 | 3,00 | 0,50 |
| 3 | 220 | 224 | 3,00 | 0,50 |
| 4 | 205 | 210 | 3,00 | 0,50 |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

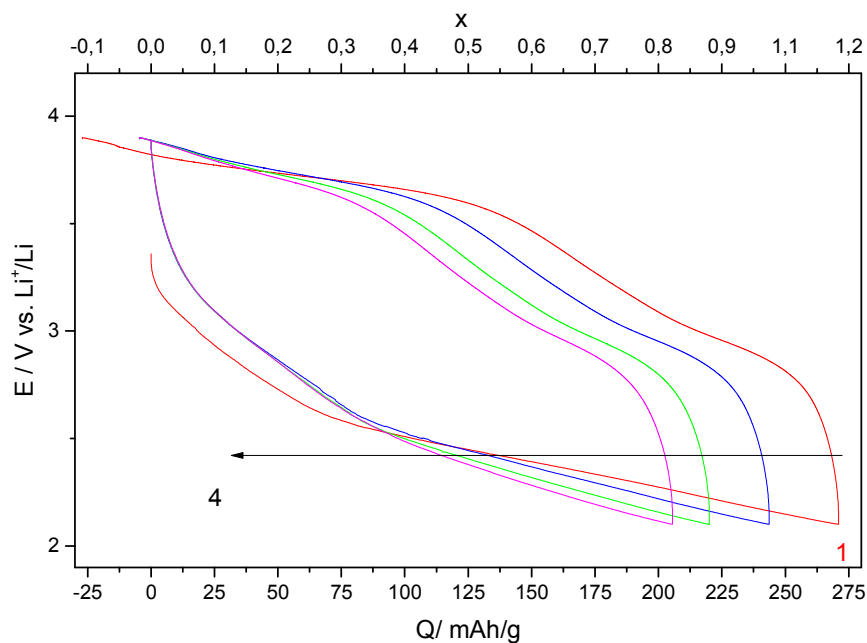


Figure 85 : Cyclage galvanostatique entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

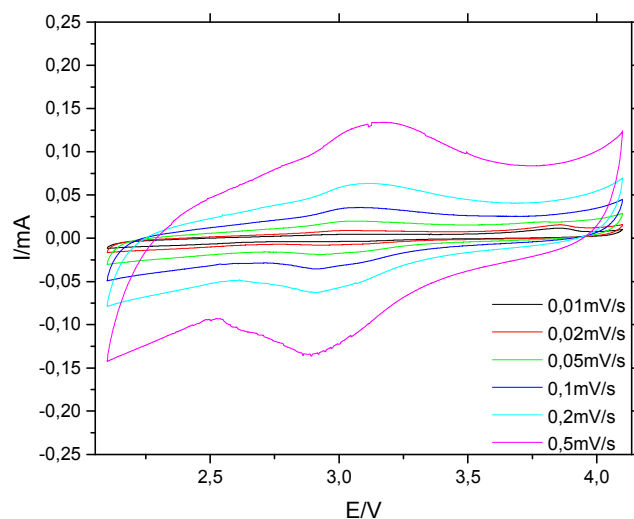


Figure 86 : Voltampérogrammes cycliques obtenus à plusieurs vitesses de balayage

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

Tableau 37 : Pics de courant en oxydation et en réduction observés sur la voltampérométrie cyclique

| v (mV/s) | Ired (A) | Ered (V) | Iox (A) | Eox (V) |
|----------|----------|----------|----------|---------|
| 0,01 | 1,19E-6 | 3,08 | 1,4E-6 | 2,99 |
| 0,02 | 2,52E-6 | 2,98 | 3,07E-6 | 3,03 |
| 0,05 | 6,4E-6 | 2,94 | 6,66E-6 | 3,05 |
| 0,1 | 1,353E-5 | 2,93 | 1,348E-5 | 3,06 |
| 0,2 | 2,504E-5 | 2,91 | 2,262E-5 | 3,11 |
| 0,5 | 0,00119 | 2,89 | 0,00477 | 3,18 |

La Figure 86 présente les résultats de la voltampérométrie cyclique à plusieurs vitesses de balayage. Ainsi on en déduit les valeurs d'intensité des pics de courant après soustraction de la ligne de base (voir procédure en annexe). (Tableau 37) Ainsi, la pente des droites (Figure 87) nous permet de calculer les valeurs des coefficients de diffusion du lithium en réduction et en oxydation : on obtient $D_{Li} = 6.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ en réduction et $D_{Li} = 5.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ en oxydation.

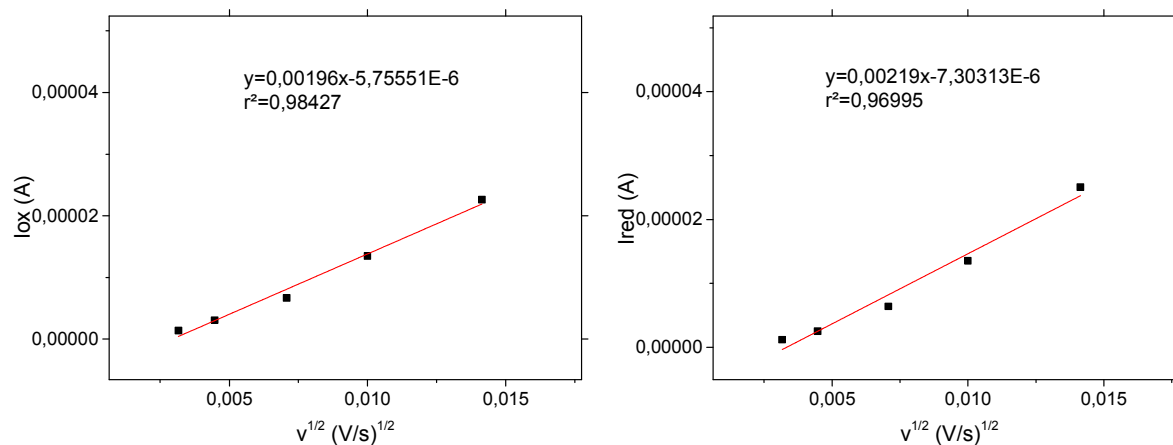


Figure 87 : Intensité des pics de courant en oxydation (à droite) et en réduction (à gauche) en fonction de la racine de la vitesse de balayage

5.4. Composé obtenu à partir de FeS₂

La Figure 88 présente le cyclage galvanostatique du composé dans les mêmes conditions que les matériaux précédents. On peut voir qu'il présente une première capacité de réduction de 163 mAh/g et de 166 mAh/g après 4 cycles. Le matériau présente également une large hystérèse, une polarisation de 0,55 V et un potentiel moyen élevé de 3,2 V. (Tableau 38)

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

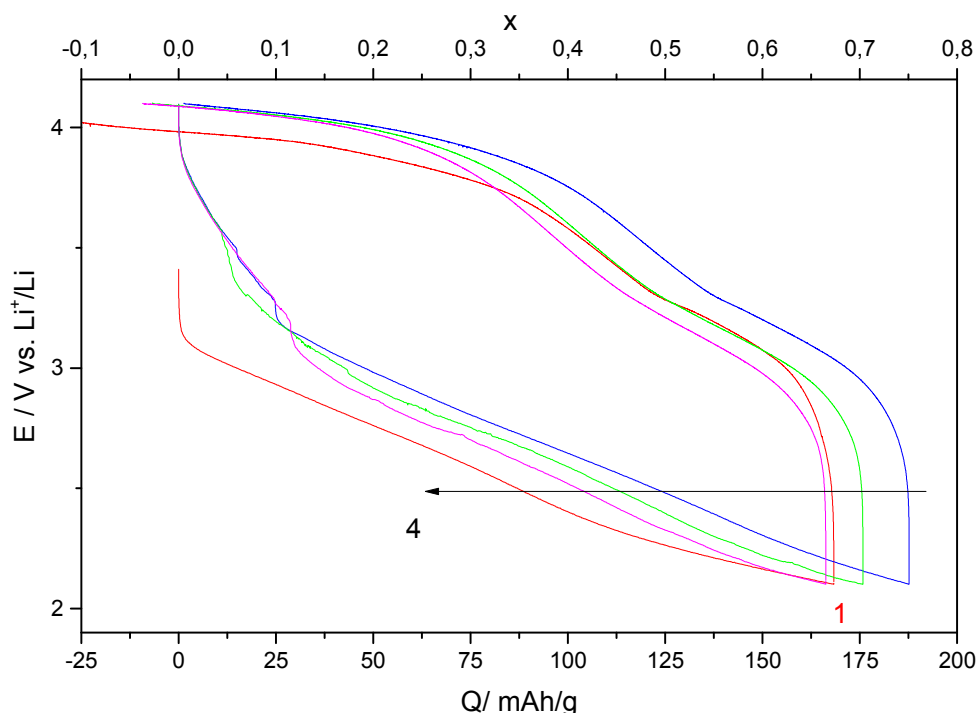


Figure 88 : Cyclage galvanostatique entre 2,1 et 4,1V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Tableau 38 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | Cred (mAh/g) ± 10% | Cox (mAh/g) ± 10% | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|-------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 168 | 222 | 3,10 | 0,60 |
| 2 | 188 | 189 | 3,20 | 0,55 |
| 3 | 176 | 182 | 3,20 | 0,55 |
| 4 | 166 | 175 | 3,20 | 0,55 |

Comme pour les composés précédents, la voltampérométrie cyclique a permis de déterminer les coefficients de diffusion du lithium en réduction et en oxydation (Figure 89). Selon la même méthode que précédemment, on détermine les pics de courant (Figure 90 et Tableau 39). Ainsi, on obtient $D_{Li} = 2.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en réduction et $D_{Li} = 1.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en oxydation.

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

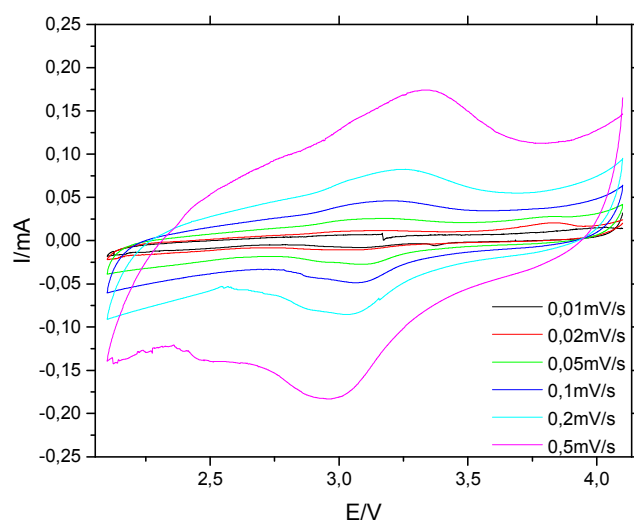


Figure 89 : Voltampérogrammes cycliques obtenus à plusieurs vitesses de balayage

Tableau 39 : Pics de courant en oxydation et en réduction observés par voltampérométrie cyclique

| v (mV/s) | I _{red} (A) | E _{red} (V) | I _{ox} (A) | E _{ox} (V) |
|----------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| 0,01 | | | | |
| 0,02 | 4,78E-6 | 3,07 | 3,05E-6 | 3,07 |
| 0,05 | 1,46E-5 | 3,1 | 7,60E-6 | 3,13 |
| 0,1 | 2,44E-5 | 3,08 | 1,59E-5 | 3,19 |
| 0,2 | 4,56E-5 | 3,05 | 3,06E-5 | 3,24 |
| 0,5 | 7,56E-5 | 3,01 | 6,11E-5 | 3,34 |

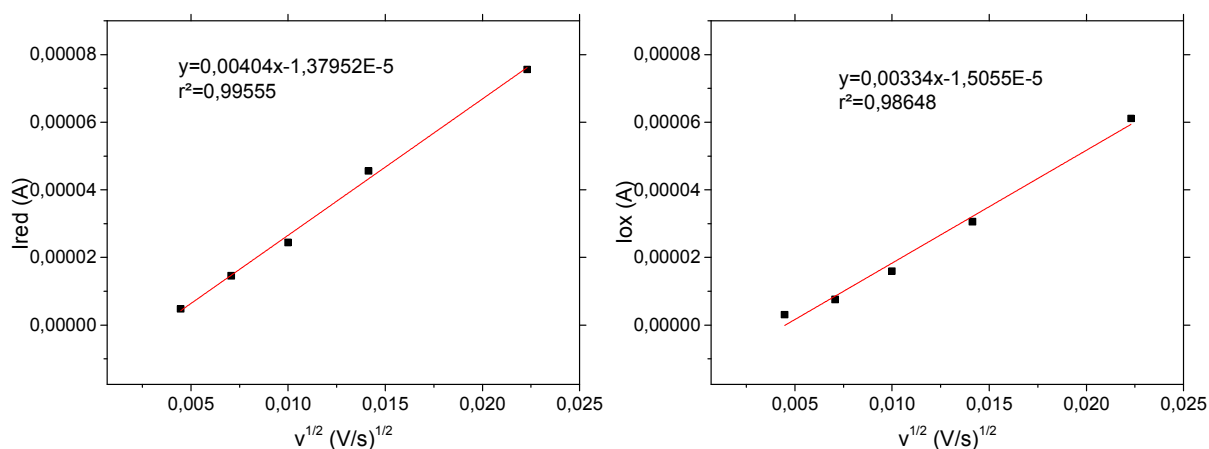


Figure 90 : Intensité des pics de courant en oxydation (à droite) et en réduction (à gauche) en fonction de la racine de la vitesse de balayage

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

6. Discussion et conclusion

En résumé dans ce chapitre, on a synthétisé dans les mêmes conditions de température des matériaux à partir de différents précurseurs et on a pu constater que le choix du précurseur a un impact sur la composition du matériau final : avec soit l'obtention de la phase HTB-FeF₃ soit de r-FeF₃. On a pu également voir que le choix du précurseur a aussi des répercussions sur la texture du composé et qu'il est possible de générer de la porosité (libération de gaz à effet porogène lors de la synthèse).

Les performances électrochimiques de ces matériaux ont également été testées afin de voir si l'augmentation de la porosité permet une meilleure diffusion du lithium lors du cyclage.

Le Tableau 40 présente les propriétés structurales, texturales et électrochimiques des matériaux synthétisés. Au regard de ces résultats, si on compare les valeurs de capacités et de surfaces spécifiques, les deux matériaux qui présentent les capacités les plus faibles ont également les surfaces spécifiques les moins importantes. Il semble donc que texture et performance soient liées l'une à l'autre, et on peut penser que la mesoporosité est favorable pour de bonnes performances électrochimiques. Il est important de noter que ces deux composés présentent une faible surface spécifique et ne présentent pas non plus de macroporosité.

Cependant la macroporosité semble également jouer un rôle sur les performances électrochimiques, comme le montre le composé obtenu à partir de FeCl₃. (voir Figure 91) En effet ce matériau ne présente pas de surface spécifique mais de la macroporosité (observée par MEB) et montre des performances intéressantes avec une première capacité de réduction (233 mAh/g) proche de la capacité théorique (237 mAh/g).

Tableau 40 : Propriétés structurales, texturales et électrochimiques des matériaux synthétisés

| Précurseur | FeSi ₂ | FeSi | FeCl ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeS ₂ |
|--------------------------------------|--|--|--|---|--|
| Composition | - r-FeF ₃ - r-FeF ₃ non cristallisé | - r-FeF ₃ - FeF ₂ | - HTB-FeF ₃ - r-FeF ₃ | - HTB-FeF ₃ - HTB-FeF ₃ non cristallisé | - r-FeF ₃ : majoritaire - traces de FeS ₂ |
| S _{BET} (m ² /g) | 10,2 | 5,2 | 7,9 | 14,3 | 6,0 |
| macroporosité (MEB) | oui | non | oui | oui | non |

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

| taille pores (Å) | | 37 | 42 | | 90 |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| D_{Li} reduction (cm ² /s) | $9,3 \cdot 10^{-11}$ | $2,5 \cdot 10^{-10}$ | $1,7 \cdot 10^{-9}$ | $6,6 \cdot 10^{-11}$ | $2,3 \cdot 10^{-10}$ |
| D_{Li} oxydation (cm ² /s) | $9,4 \cdot 10^{-11}$ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | $2,4 \cdot 10^{-10}$ | $5,3 \cdot 10^{-11}$ | $1,5 \cdot 10^{-10}$ |
| C_{red1} (mAh/g) | 231,9 | 157,6 | 232,7 | 270,8 | 168,3 |
| C_{ox1} (mAh/g) | 289,2 | 166,8 | 219,5 | 297,7 | 221,8 |

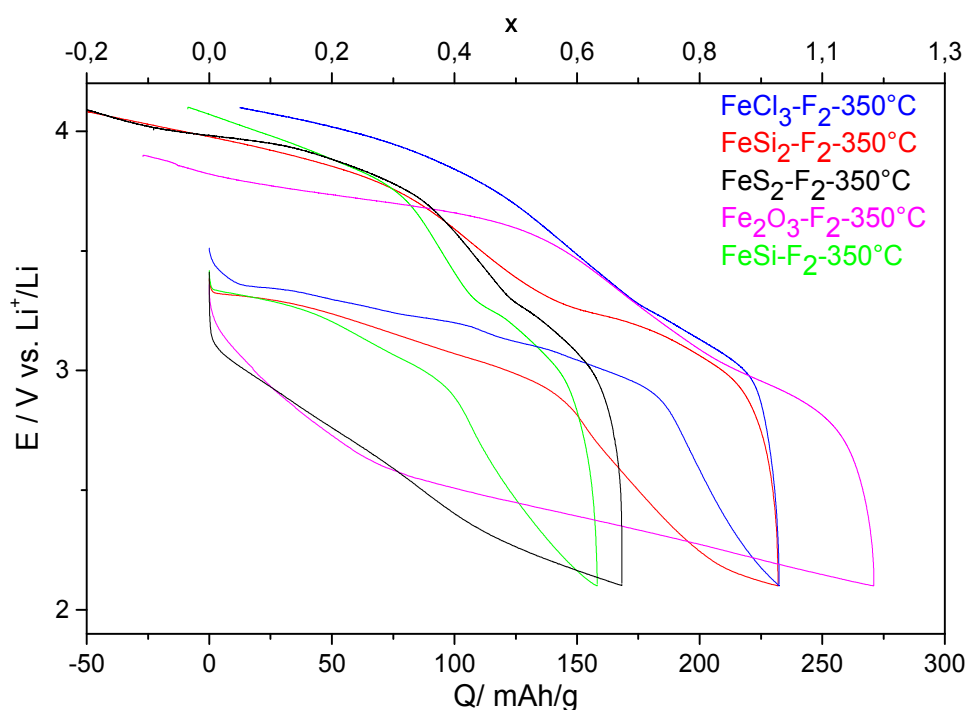


Figure 91 : Comparaison du premier cycle de chaque composé entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

La Figure 92 présente la superposition du premier cycle des matériaux ayant les meilleures valeurs de capacités. Il paraît délicat de sélectionner le matériau le plus prometteur, cependant le composé issu de la fluoration de Fe₂O₃, même si il présente les valeurs de capacité les plus importantes, ne semble pas être le plus prometteur pour ce type d'application, notamment en raison de sa forte hystérèse.

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF₃ : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

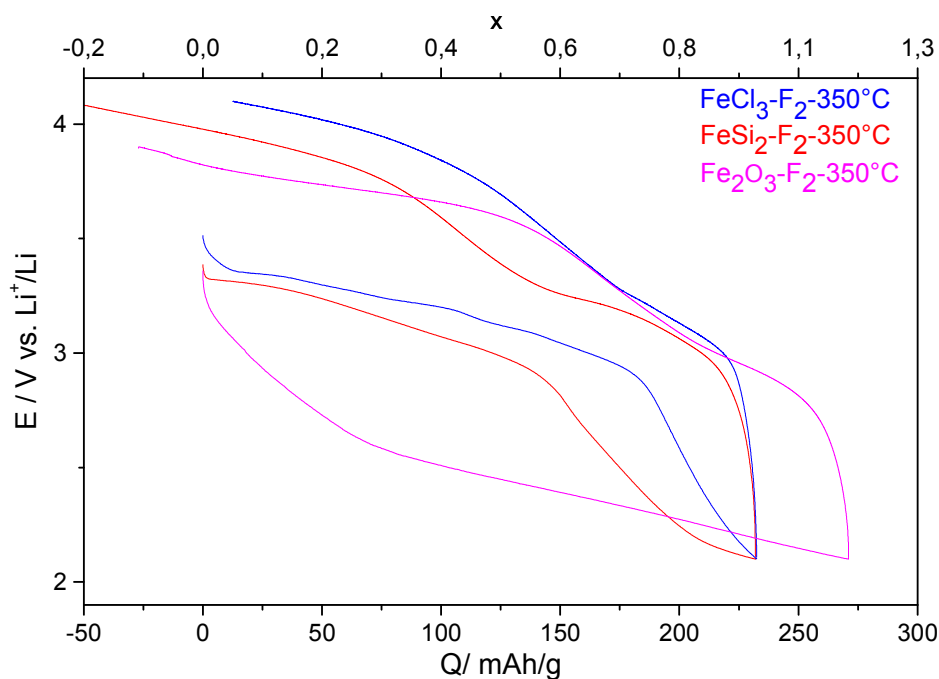


Figure 92 : Comparaison du premier cycle des composés obtenus à partir de FeCl₃ (bleu), FeSi₂ (rouge) et Fe₂O₃ (rose) entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

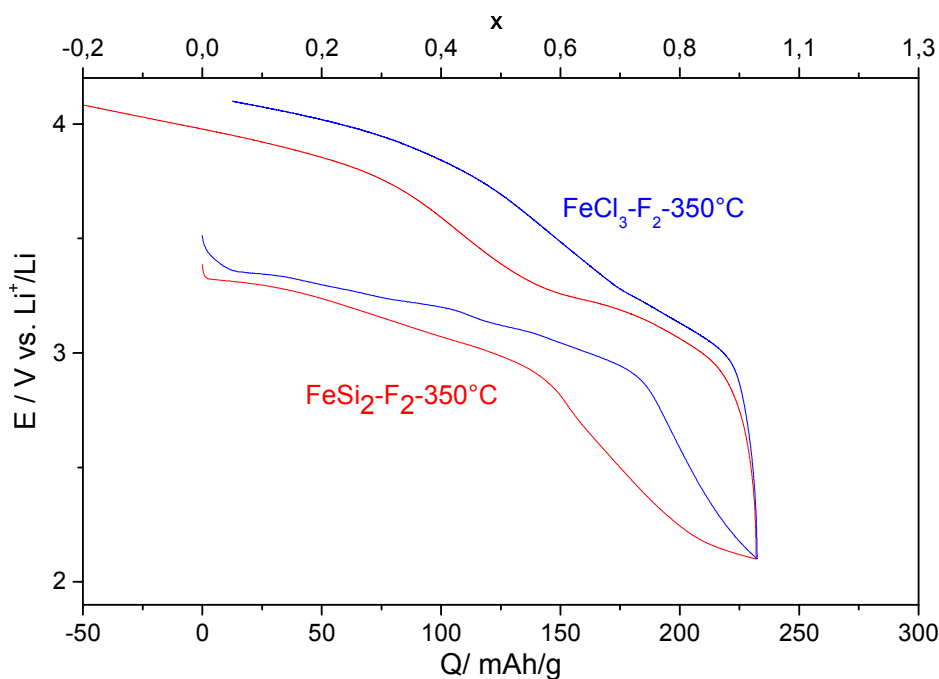


Figure 93 : 1^{er} cycle galvanostatique entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation

Chapitre III : Matériaux inédits à base de FeF_3 : synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques

La Figure 93 présente le premier cycle des composés ex FeCl_3 et ex FeSi_2 , on peut voir que l'on obtient une première capacité de réduction de 238 mAh/g ce qui correspond à la capacité théorique de FeF_3 . Néanmoins si l'on ne regarde que le premier cycle on peut dire que les propriétés électrochimiques de ces deux composés sont équivalentes.

Ces résultats montrent bien le lien entre texture du matériau et performances électrochimiques. Cependant, il est délicat de définir quel matériau semble être le plus prometteur pour ce type d'application en se basant uniquement sur ces résultats. Pour cela des études plus poussées seraient nécessaires, notamment en cyclabilité. Néanmoins, on peut voir que pour le composé obtenu à partir de FeSi_2 , il a été possible d'abaisser la température de synthèse de la phase $\alpha\text{-FeF}_3$ à 350 °C, et qu'en raison de sa texture favorable à la diffusion du lithium, ce composé présente des performances électrochimiques bien supérieures à celles obtenues dans le chapitre II. De plus, ce matériau de structure rhomboédrique présente l'avantage de ne pas exister sous forme hydratée mais de présenter des canaux favorables à la bonne diffusion du lithium, ce qui fait de lui un candidat très prometteur pour son utilisation comme matériau d'électrode positive. Au regard de ces résultats, il semble important de poursuivre les tests sur ce composé mais il semble également possible d'imaginer pouvoir synthétiser de nouveaux matériaux à partir d'autres précurseurs afin de moduler encore la texture des composés.

Chapitre IV : Synthèses,
caractérisations et propriétés
électrochimiques en insertion
de phases lithiées

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

| | |
|---|-----|
| 1. Introduction..... | 113 |
| 2. Synthèses des phases α - Li_3FeF_6 selon trois voies de synthèse différentes..... | 114 |
| 2.1. Synthèses | 114 |
| 2.2. Caractérisations | 115 |
| 2.3. Etude des performances électrochimiques | 118 |
| 2.4. Comparaison des trois voies de synthèse..... | 122 |
| 3. Phases lithiées, synthèse par broyage mécanique | 124 |
| 3.1. Synthèse par broyage mécanique de LiFe_2F_6 | 125 |
| 3.2. Synthèse par voie mécano-chimique de Li_3FeF_6 | 134 |
| 4. Tests en batterie..... | 139 |
| 5. Discussion et conclusion | 143 |

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

1. Introduction

Comme on a pu le voir auparavant dans le premier chapitre, les ions lithium sont stockés au montage dans l'électrode positive pour les batteries commercialisées actuellement. Cette configuration est devenue courante en raison des problèmes de croissances dendritiques lors de la charge dans le cas de batteries contenant du lithium métallique comme anode. Or le problème majeur de FeF_3 est l'absence de lithium dans le matériau initial. Un moyen de résoudre le problème serait d'utiliser des anodes lithiées. Néanmoins, ce type de matériau reste difficile à produire. Le plus simple reste donc d'insérer du lithium au sein de fluorures de fer, afin de faciliter la commercialisation de ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus lors de la synthèse et de la caractérisation de phases lithiées. Comme présenté dans le chapitre bibliographique, seules les phases Li_3FeF_6 et LiFe_2F_6 ont pu à ce jour être synthétisées. Dans le cadre de ce chapitre, nous avons donc choisi de nous intéresser dans un premier temps à la phase α - Li_3FeF_6 (variété allotropique basse température) selon trois voies de synthèse. Le but de cette première partie sera d'évaluer l'impact de la voie de synthèse (texture, taille de particules) sur les propriétés électrochimiques. Les trois voies de synthèse envisagées sont : la voie sol-gel, la synthèse par voie céramique et la synthèse par précipitation en milieu HF. Les matériaux obtenus seront caractérisés notamment par ATG (afin de voir les traces d'eau éventuelles), par MEB (de façon à évaluer la texture du matériau), ainsi que par diffraction des rayons X. Cette dernière permettra l'identification de la structure cristalline, la validation de la synthèse de la phase et d'en préciser les impuretés éventuelles.

Le but final de cette étude sera de synthétiser un panel de phases lithiées présentant différentes stœchiométries et de tester leurs propriétés électrochimiques afin de définir quelle phase présente le meilleur compromis entre durée d'utilisation et cyclabilité. Cette phase sera ensuite testée en batterie dite « complète ». Pour cela, nous présenterons dans une dernière partie une autre voie de synthèse : le broyage mécanique. Cette autre voie de préparation pourrait permettre l'obtention à l'échelle industrielle de phases lithiées à différentes stœchiométries. L'optimisation du protocole sera effectuée sur la phase LiFe_2F_6 puis appliquée à la synthèse de α - Li_3FeF_6 . Ces phases seront également caractérisées en termes de structure et de texture. Enfin leurs performances électrochimiques seront évaluées en cyclage galvanostatique.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

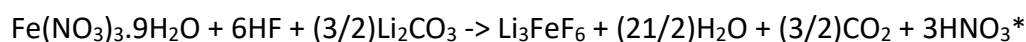
2. Synthèses des phases α -Li₃FeF₆ selon trois voies de synthèse différentes

2.1. Synthèses

➔ voie sol-gel

La première voie de synthèse de la phase α -Li₃FeF₆ présentée est la voie sol-gel. Les échantillons synthétisés par voie sol-gel n'ont pas été fait à l'Institut mais ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration avec A. Basa de l'université de San Pablo-CEU.(107) Le protocole de synthèse est le suivant : une quantité de Fe(NO₃)₃.9H₂O est dissoute dans de l'eau distillée, puis mélangée en proportions stœchiométriques à une solution aqueuse de HF (40 %). Après l'ajout d'une quantité stœchiométrique de Li₂CO₃, la solution est maintenue à température constante. Le fluorure est ensuite précipité par ajout de propan-2-ol. La poudre obtenue est finalement centrifugée, lavée deux fois avec du propan-2-ol, séchée à 60 °C pendant une nuit à l'étuve puis stockée sous atmosphère inerte.

La réaction mise en œuvre lors de la synthèse est la suivante :

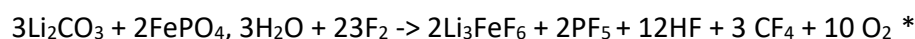


* équation validée par Factweb

Un post traitement a ensuite été réalisé au laboratoire sous fluor moléculaire F₂ pendant 3h30 à 250 °C afin d'éliminer les OH résiduels.

➔ voie céramique

La deuxième voie de synthèse mise en œuvre pour l'obtention de α -Li₃FeF₆ correspond à une voie céramique. Pour cette synthèse, un mélange contenant 3 équivalents de carbonate de lithium et 2 équivalents de phosphate de fer hydratés préalablement homogénéisé ont subi une fluoration gaz-solide sous flux de fluor moléculaire pur durant 3 jours à 500 °C. Le composé a ensuite été séché sous vide à 100 °C pendant 2 heures pour enlever toute trace de HF physisorbé puis stocké sous atmosphère inerte.



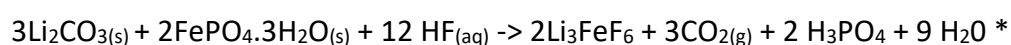
* équation validée par Factweb

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

→ voie HF

Pour la troisième synthèse du composé α - Li_3FeF_6 , la synthèse par voie HF aqueux est mise en œuvre. Cette synthèse est inspirée des travaux de Gonzalo et al.(37,38), les précurseurs, préalablement mélangés sont dissous dans un large excès de HF. Le composé obtenu est dissous une nouvelle fois dans le HF et chauffé à 80 °C dans le bain de sable jusqu'à évaporation complète. La phase obtenue a finalement été séchée sous vide à 100 °C pendant 2 heures puis stockée sous atmosphère inerte.

La réaction de synthèse est la suivante :



* équation validée par Factweb

2.2. Caractérisations

La Figure 94 présente le diffractogramme X de la phase obtenue par la voie sol-gel. Ainsi on peut voir que cet échantillon est assez bien cristallisé, cependant le fond continu de diffusion nous laisse penser à la présence d'une partie amorphe dans le matériau. En revanche par comparaison avec les diffractogrammes théoriques, le diffractogramme obtenu nous permet d'affirmer la présence de la phase Li_3FeF_6 mais également de FeF_3 de structure rhomboédrique (r- FeF_3) formé lors du post traitement sous F_2 . Après comparaison avec le diffractogramme de r- FeF_3 , il est possible d'indexer le pic manquant. Il y a donc la présence de FeF_3 rhomboédrique au sein du matériau.

Les quantités synthétisées (quelques mg) de ce matériau ne nous permettent par d'effectuer un affinement Rietveld ou de mettre en œuvre de la spectroscopie Mössbauer, il n'est donc pas possible de déterminer le pourcentage de r- FeF_3 présent dans le matériau.

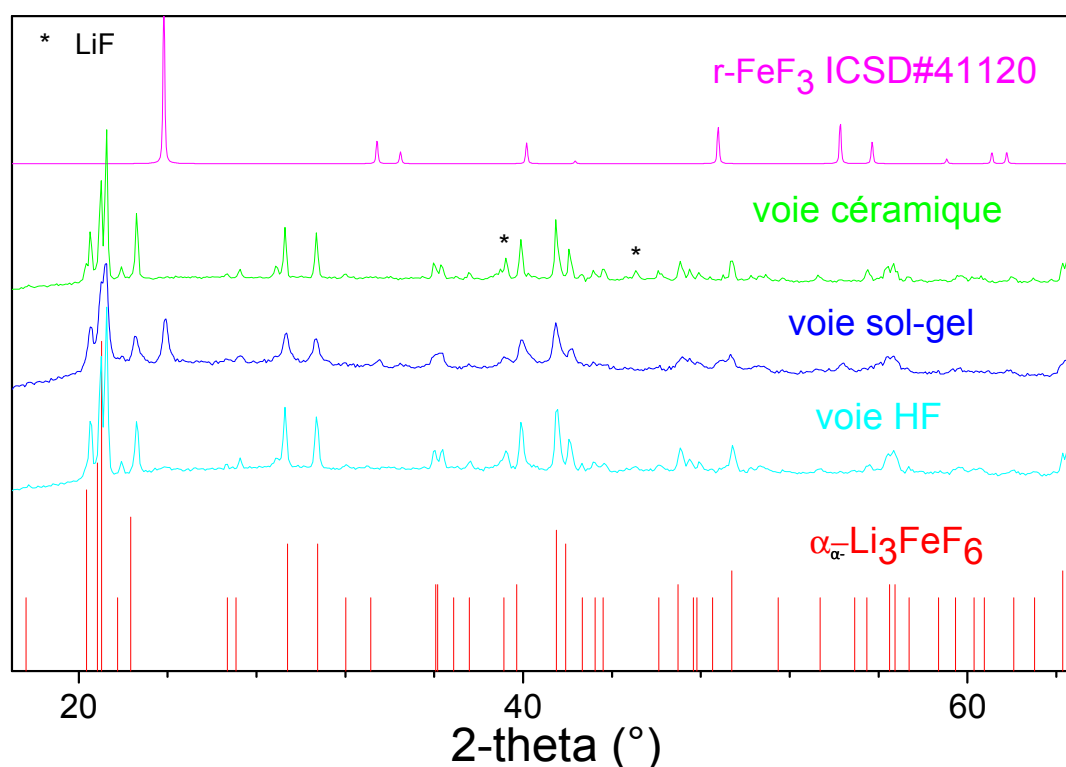


Figure 94 : Diffractogrammes X des composés synthétisés comparés à la signature DRX de α - Li_3FeF_6 obtenu par Tressaud et Al. (36)

La Figure 94 présente le diffractogramme X du produit préparé par voie céramique et la comparaison avec les diffractogrammes théoriques de LiF et de α - Li_3FeF_6 . Comme on peut le voir par comparaison avec ces diffractogrammes, tous les pics peuvent être indexés à l'exception d'un pic situé à $2\theta = 45,1^\circ$. Après comparaison du pic non indexé avec le diffractogramme théorique de LiF, ce pic s'indexe avec les pics à $2\theta = 39,1^\circ$ et à $2\theta = 45,1^\circ$ du LiF. Ainsi il semble que le matériau soit bien composé de α - Li_3FeF_6 mais également d'une faible quantité de LiF.

Cependant, comme pour la synthèse par voie sol-gel, les quantités de matériaux obtenues sont très faibles et ne permettent de mettre en œuvre de la spectroscopie Mössbauer et/ou un affinement Rietveld. Il n'est donc pas possible de déterminer le pourcentage de LiF contenu dans le matériau.

Le diffractogramme X du composé obtenu par précipitation en milieu HF (Figure 94) montre que la synthèse par voie HF donne une phase mal cristallisée. En effet, il y a un fort écart avec la ligne de base, et la largeur des pics n'est pas caractéristique d'une phase bien cristallisée. En comparant avec le diffractogramme X théorique du composé α - Li_3FeF_6 , on

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

peut voir que l'ensemble des pics peut être indexés et que l'on a bien obtenu la phase α - Li_3FeF_6 .

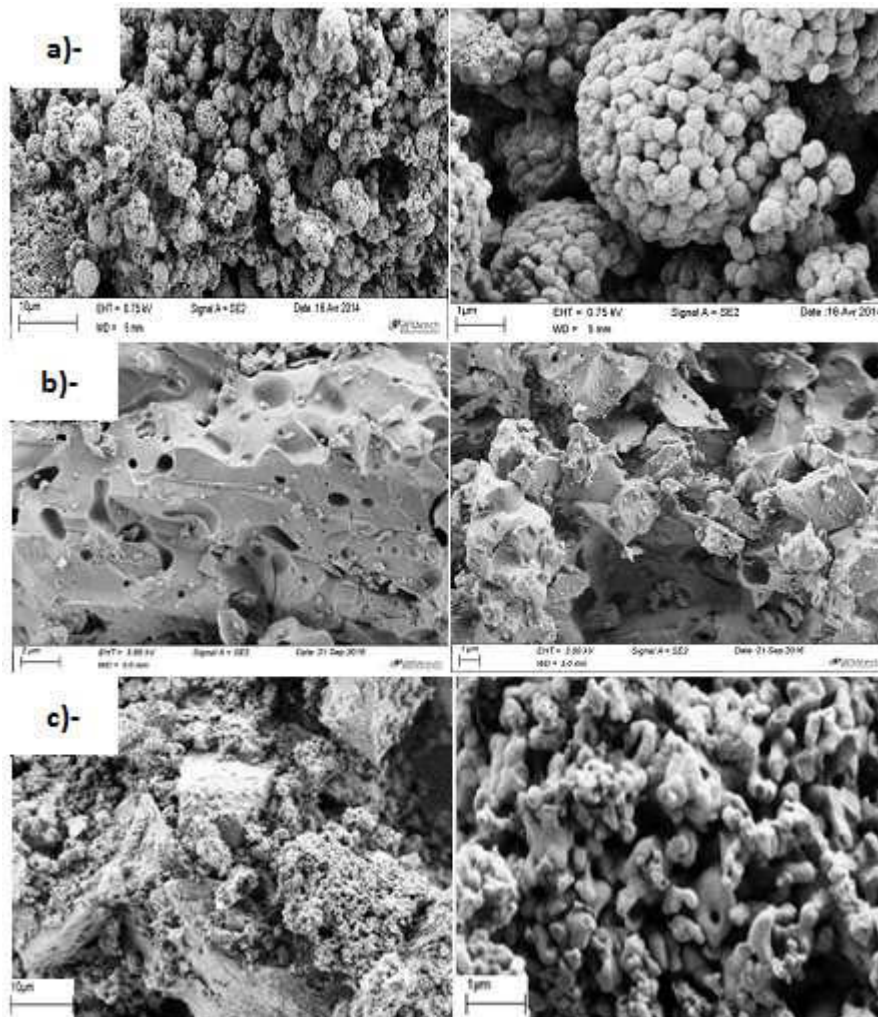


Figure 95 : Clichés obtenus par MEB de Li_3FeF_6 préparé par voie sol-gel (a), voie céramique (b) et par précipitation en milieu HF (c)

Les clichés obtenus par MEB du composé préparé par voie sol-gel, mettent en évidence deux échelles de particules : la première, de l'ordre de $5 \mu\text{m}$ de forme sphérique rassemblant de plus petites sphères de diamètres inférieurs au micron. Entre ces petites sphères, des macropores de l'ordre de 100 nm existent et seront favorables à la diffusion des ions lithium. (Figure 95.a)

Les images obtenues par MEB du composé préparé par voie céramique (Figure 95.b) permettent également d'avoir une idée de la texture de la phase et de la taille des particules. Il est donc possible de voir que le matériau semble bien cristallisé et compact avec une taille de grains moyenne de l'ordre de $5 \mu\text{m}$. La présence de quelques pores d'un

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

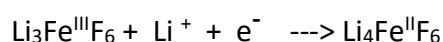
diamètre de l'ordre de 1 μm est également mise en évidence, cependant le matériau ne semble pas présenter de macrotexture particulière.

En revanche, les clichés du composé préparé par précipitation en milieu HF, montrent que le matériau obtenu semble très inhomogène avec des tailles de particules allant de 5 à 20 μm (présence de toutes petites particules agglomérées autour de plus grosses). Ces clichés montrent aussi la présence de macropores de 700nm à 1 μm de diamètre. Cette macroporosité est souhaitable car elle favorise la diffusion du lithium au sein du matériau. Elle semble être constituée par l'agrégation de particules inférieures à 1 μm . Contrairement au matériau obtenu par voie céramique, celui-ci est beaucoup moins compact et pourrait être beaucoup plus prometteur pour son utilisation en tant que matériau d'électrode positive. Il est important de noter que ce matériau présente aussi des particules dont la taille est sensiblement proche de celle obtenue par voie sol-gel.

2.3. Etude des performances électrochimiques

Après avoir caractérisé ces différents produits, leurs performances électrochimiques sont évaluées par cyclage galvanostatique. La mise en forme de l'électrode est la même que dans les chapitres précédents (voir annexe 3.1.). La préparation du mélange matériau actif/noir d'acétylène est différente car ils ont été mélangés manuellement et non pas par broyage mécanique, en raison des faibles quantités de produit disponibles. La batterie est également testée à 60°C avec une densité de courant de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation. L'électrolyte utilisé est également LiClO₄ PC 1M. Néanmoins, le matériau est cyclé cette fois entre 1,8 V et 4,1 V (contre 2,1-4,1 V dans les chapitres précédents) suite à un premier test rapide qui a permis de déterminer la limite entre la réaction d'insertion et de conversion pour ce matériau.

Ainsi, entre 1,8 V et 4,1 V, on doit observer uniquement le processus d'insertion. Celui-ci s'opère suivant la réaction ci-dessous :



Sur la Figure 96, on a représenté le cyclage galvanostatique de ce matériau. Dans ce cas, les cycles montrent une réversibilité correcte de la pile avec des pertes de capacité assez faibles de 26 % en oxydation et de 28 % en réduction au bout de 10 cycles. Cependant, la capacité de la pile obtenue dès le 1^{er} cycle est relativement faible comparée à la capacité théorique de ce matériau (140 mAh/g) avec 75 mAh/g et 58 mAh/g au bout de 10 cycles soit

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

environ 50 % de la capacité théorique. On peut donc penser que seule une partie du matériau cycle.

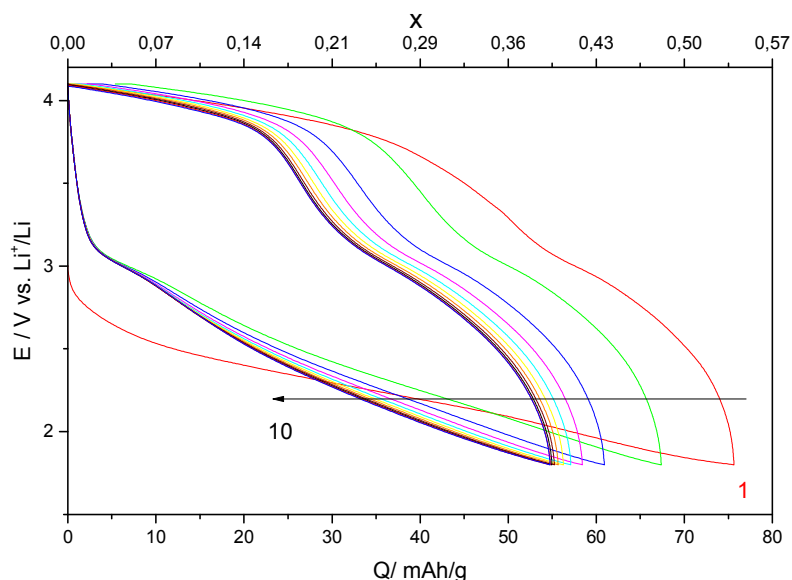


Figure 96 : Cyclage galvanostatique de la phase obtenue par voie sol-gel entre 1,8 et 4,1V

Tableau 41 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | x réduction ± 0,02 | x oxydation ± 0,02 | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|-------|-----------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 0,54 | 0,55 | 2,96 | 0,74 |
| 2 | 0,48 | 0,43 | 3,07 | 0,71 |
| 3 | 0,44 | 0,41 | 3,01 | 0,65 |
| 4 | 0,42 | 0,40 | 2,97 | 0,62 |
| 5 | 0,41 | 0,39 | 2,95 | 0,59 |
| 6 | 0,40 | 0,39 | 2,93 | 0,57 |
| 7 | 0,40 | 0,39 | 2,91 | 0,56 |
| 8 | 0,39 | 0,39 | 2,89 | 0,55 |
| 9 | 0,39 | 0,40 | 2,88 | 0,54 |
| 10 | 0,39 | 0,40 | 2,88 | 0,54 |

Le Tableau 41 montre que le potentiel moyen de 2,9 V et une polarisation de 0,6 V. (Comme dans les chapitres précédents, les potentiels moyens ont été calculés comme la moyenne entre le potentiel de réduction et d'oxydation à $C_{red,n}/2$ (avec n=nombre de cycles entre 1 et 10). La polarisation a quant à elle été calculée comme étant la différence entre le potentiel d'oxydation et le potentiel moyen à $C_{red,n}/2$.) Le cyclage présente également une large hystérèse. Si on compare ces résultats avec le travail de Gonzalo et al., on peut voir

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

qu'étant donné la taille des particules ($<1 \mu\text{m}$), les performances sont médiocres : 0,5 en moyenne au premier cycle pour la valeur de x contre 0,7 pour les matériaux de Gonzalo (38). De plus, l'allure des courbes de charge et décharge sont très différentes avec une forte hystérèse et l'absence de plateau autour de 3V. Ce matériau semble donc relativement peu prometteur pour le type d'application visée.

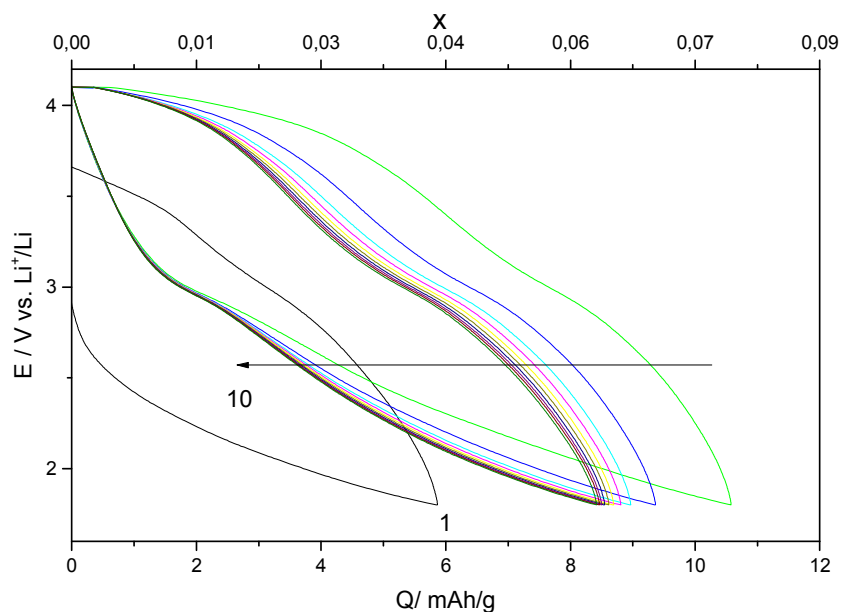


Figure 97 : Cyclage galvanostatique de la phase obtenue par voie céramique entre 1,8 et 4,1 V

Tableau 42 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | x réduction $\pm 0,002$ | x oxydation $\pm 0,002$ | Emoy (V) $\pm 0,02$ | polarisation (V) $\pm 0,02$ |
|-------|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,042 | 0,110 | 2,56 | 0,47 |
| 2 | 0,075 | 0,085 | 2,99 | 0,60 |
| 3 | 0,067 | 0,076 | 2,92 | 0,50 |
| 4 | 0,064 | 0,074 | 2,88 | 0,46 |
| 5 | 0,063 | 0,072 | 2,88 | 0,44 |
| 6 | 0,062 | 0,071 | 2,87 | 0,44 |
| 7 | 0,062 | 0,071 | 2,86 | 0,43 |
| 8 | 0,061 | 0,070 | 2,85 | 0,43 |
| 9 | 0,061 | 0,070 | 2,84 | 0,42 |
| 10 | 0,061 | 0,070 | 2,84 | 0,42 |

Les propriétés électrochimiques de la phase obtenue par voie céramique ont ensuite été testées par cyclage galvanostatique à 60°C avec une densité de courant de réduction de 10 mA/g et de 2 mA/g en oxydation sur 10 cycles entre 1,8 et 4,1 V (Figure 97). Les conditions de mise en forme de l'électrode sont les mêmes que pour la synthèse par voie

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

sol-gel. De la même façon, aucun broyage mécanique du matériau actif et du noir d'acétylène n'a été effectué au préalable en raison de la quantité de matière insuffisante.

Les cycles de charge et de décharge obtenus montrent que la pile cycle très peu. En effet les capacités sont très faibles : 6 mAh/g pour le 1^{er} cycle et 10 mAh/g au bout de 10 cycles soit environ 0,04 Li⁺ insérés. Il y a donc peu d'insertion réversible du lithium pour ce matériau lors des cycles de charge et de décharge. Cependant, le Tableau 42 montre que la pile présente un potentiel moyen élevé de 2,9 V et une polarisation moyenne de 0,46 V. Les performances sont à nuancer en raison de la présence de LiF au sein du matériau dans des quantités inconnues. En effet, les calculs de capacités et de taux d'insertion ont été faits sur la base de la masse de matériau déposé sur l'électrode donc du mélange de α -Li₃FeF₆ et de LiF. Le LiF étant électrochimiquement inactif, idéalement, il serait nécessaire de déterminer son pourcentage dans le matériau afin de recalculer les valeurs de capacités. Néanmoins les quantités de matériau disponibles sont très limitées et ne permettent pas de mettre en œuvre ce type d'analyse.

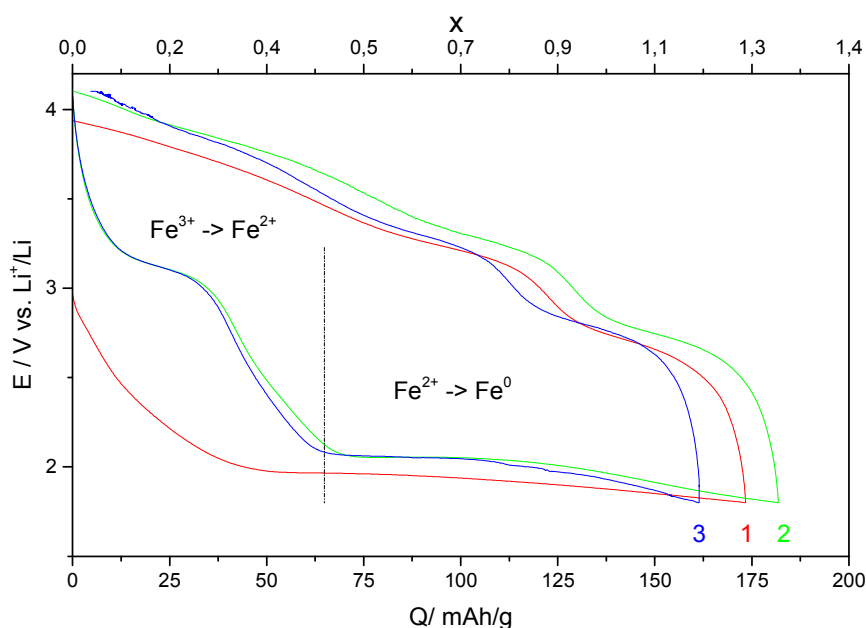


Figure 98 : Cyclage galvanostatique de la phase obtenue par voie HF entre 1,8 et 4,1 V

Tableau 43 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | x réduction ±0,02 | x oxydation ±0,02 | Emoy (V) ±0,02 | polarisation (V) ±0,02 |
|-------|----------------------|----------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | 1,24 | 1,42 | 2,61 | 0,66 |
| 2 | 1,30 | 1,30 | 2,71 | 0,66 |
| 3 | 1,15 | 1,12 | 2,71 | 0,65 |

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

Les tests de cyclage galvanostatique effectués dans les mêmes conditions que précédemment montrent ici une bonne réversibilité des cycles de charge et de décharge. Cependant les capacités obtenues sont cette fois supérieures à la capacité théorique (140 mAh/g) du matériau en insertion, elle est de 172 mAh/g pour le 1^{er} cycle et de 149 mAh/g au bout de 3 cycles (Figure 98). Cette augmentation de capacité par rapport à la capacité théorique montre la réaction de conversion au sein de la cathode confirmée par la présence d'un plateau à 2 V. Ce matériau présente un potentiel moyen de 2,7 V ainsi qu'une polarisation de 0,66 V. Il présente également une large hystérèse mais qui est tout de même moins importante que celle des deux composés étudiés précédemment. Cependant, après cette première décharge, le composé ne cycle pas, il est impossible de recharger la pile car le potentiel reste systématiquement <3,2V en oxydation. (tests effectués sur 4 piles)

En revanche, on peut voir que si l'on regarde les valeurs de capacités entre 2,1 et 4,1 V, gamme de potentiel qui correspond uniquement à l'insertion (avant le plateau), on obtient des valeurs comprises entre 50 et 75 mAh/g. Cela correspond à des performances du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la voie sol-gel.

2.4. Comparaison des trois voies de synthèse

En comparant les performances des matériaux obtenues suivant les trois voies de synthèse, il est difficile d'établir le classement du matériau le plus intéressant d'un point de vue électrochimique. La voie sol-gel semble la être la plus prometteuse si l'on souhaite s'intéresser à la cyclabilité du matériau. Cependant les capacités obtenues restent très faibles (entre 58 et 75 mAh/g en insertion) comparé à la capacité théorique de Li_3FeF_6 . C'est donc le seul matériau qui semble pouvoir insérer réversiblement des ions lithium au sein de sa structure. Comme on a pu le voir, le matériau obtenu par voie HF permet d'atteindre des capacités spécifiques élevées mais supérieures à la capacité théorique en raison du processus $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$. En revanche, le matériau obtenu par synthèse céramique présente une texture très compacte et permet une très faible insertion des ions lors des cyclages.

Tableau 44 : Tableau récapitulatif des trois voies de synthèse

| | Céramique | HF | sol-gel |
|-------------------------|-----------|------------------------------------|--|
| Impuretés | LiF | | r- FeF_3 |
| Texture | compacte | taille particules <1 μm | Billes <1 μm macroporosité |
| Tenue en cyclage | 10 cycles | | 10 cycles |

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

| | | | |
|---------------------------------------|----------|-----------|----------|
| Capacité de première réduction | 10 mAh/g | 175 mAh/g | 65 mAh/g |
| Capacité en fin de cyclage | 5 mAh/g | | 54 mAh/g |

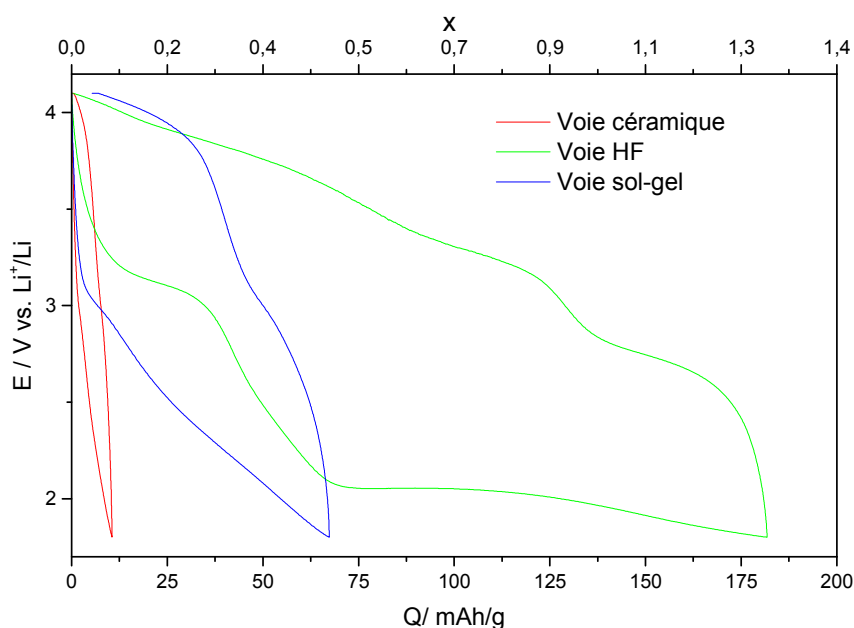


Figure 99 : comparaison du premier cycle de la phase synthétisée par voie HF (vert), par voie céramique (rouge) et par voie sol-gel (bleu)

Le matériau obtenu par voie HF permet d'atteindre les capacités les plus élevées, mais la perte de capacité est importante et le matériau ne permet pas une cyclabilité supérieure à 3 cycles. La Figure 99 présente le premier cycle de chaque matériau entre 1,8V et 4,1 V. En comparant ces trois composés, on peut voir que seul le composé obtenu par voie HF présente un plateau caractéristique de la réaction de conversion ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$). Si on regarde la valeur de capacité obtenue en réduction à 2,1 V en fin d'insertion (avant le plateau), on peut voir que l'on se situe dans les mêmes valeurs de capacités que le composé obtenu par voie sol-gel.

Ces résultats peuvent également être mis en corrélation avec la taille des particules observées par microscopie. Gonzalo et al. ont montré que la capacité spécifique de la phase $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ augmente avec la diminution de la taille des particules (38) (Figure 100). On peut donc dire que nos résultats sont bien en accord avec cette étude car les valeurs de capacités les plus faibles sont obtenues pour le composé synthétisé par voie céramique : matériau qui présente les tailles de particules les plus importantes. En revanche, les composés obtenus par voie HF et par voie sol-gel présentent des tailles similaires inférieures à $1\mu\text{m}$ et

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

présentent également des performances similaires en insertion, résultats également en accord avec les travaux de Gonzalo et al..

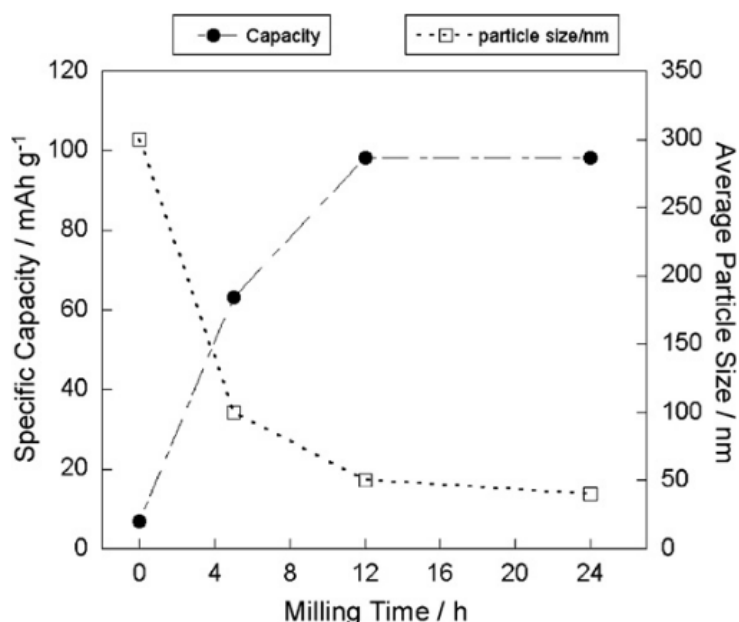


Figure 100 : Evolution de la capacité et de la taille des particules en fonction du temps de broyage(38)

Cependant on peut remarquer que la tenue en cyclage des matériaux notamment de la voie sol-gel semble plutôt intéressante. En effet, la perte de capacité semble relativement faible, elle est de 26 % en oxydation et de 28 % en réduction au bout de 10 cycles. Ce matériau semble avoir une bonne tenue en cyclage même si ce résultat doit être confirmé sur un plus grand nombre de cycles.

3. Phases lithiées, synthèse par broyage mécanique

Après avoir synthétisé et caractérisé au niveau structural, textural et électrochimique les phases Li_3FeF_6 obtenues par ces 3 voies de synthèse, leurs performances électrochimiques ont été comparées et sont globalement peu satisfaisantes. Suite à ce travail, la phase obtenue par voie sol-gel semble la plus prometteuse avec une perte de capacité de 26 % en oxydation et de 28 % en réduction. Une voie d'amélioration possible de la capacité spécifique pourrait être la diminution de la taille des particules comme l'ont montré Gonzalo et al. par broyage mécano-chimique. En effet, nous avons vu que la capacité spécifique est directement liée à la taille des particules et donc au temps de broyage du matériau après synthèse.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

De cette façon, Liao et al. ont montré qu'il était possible de synthétiser la phase LiFe_2F_6 par voie mécano-chimique (41). Le principe de cette synthèse consiste à broyer mécaniquement un mélange stœchiométrique de LiF , FeF_2 et FeF_3 avec un broyeur à haute énergie pendant 40h sous atmosphère inerte. La mise en œuvre de cette technique pourrait permettre la synthèse de cette phase puis l'obtention de phases lithiées présentant des stœchiométries différentes en faisant varier les quantités de réactifs de façon stœchiométrique. Cette voie de synthèse présente de nombreux avantages dont la facilité de mise en œuvre, sa réalisation sur des quantités importantes (ici 4 grammes) et pourrait être facilement applicable d'un point de vue industriel.

Dans le but de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans la première partie de ce chapitre, nous avons choisi de synthétiser la phase $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$. Cependant pour des raisons pratiques, (quantités de réactifs disponibles à ce moment-là) le premier essai de ce type de synthèse a été fait sur une autre phase lithiée : LiFe_2F_6 . Le but de ce premier essai est de voir si le protocole de synthèse, notamment le temps de broyage peut être optimisé. La suite de ce travail présente donc l'optimisation du temps de broyage sur la phase LiFe_2F_6 , puis les résultats obtenus sur la phase Li_3FeF_6 .

Puis nous avons choisi de nous inspirer du protocole de Liao et al. afin de synthétiser la phase Li_3FeF_6 afin de voir s'il est possible de le décliner pour synthétiser des phases lithiées de stœchiométries différentes. Ainsi, en partant de cette publication, nous nous sommes demandés s'il était possible de synthétiser la phase Li_3FeF_6 en broyant un mélange stœchiométrique de LiF et de FeF_3 , et s'il était possible de réduire le temps de broyage de cette synthèse.

3.1. Synthèse par broyage mécanique de LiFe_2F_6

La mise en œuvre de ce type de protocole est relativement simple : tout d'abord nous avons effectué le mélange stœchiométrique LiF , FeF_2 et FeF_3 (sous atmosphère inerte) dans le bol du broyeur. Nous avons choisi d'utiliser une quantité totale de réactifs d'environ 4g afin de se placer dans des conditions de broyage optimales, c'est-à-dire de façon à ce que le bol de 50mL soit à moitié plein et contenant 10 billes inox de diamètre 10mm.

La Figure 101 présente le diffractogramme X du mélange initial (T0) avant broyage, par comparaisons avec les diffractogrammes théoriques on peut voir qu'il n'y a pas de réactivité. Il est important de noter que le FeF_3 utilisé est de structure HTB- FeF_3 . (composé synthétisé et caractérisé dans le chapitre II)

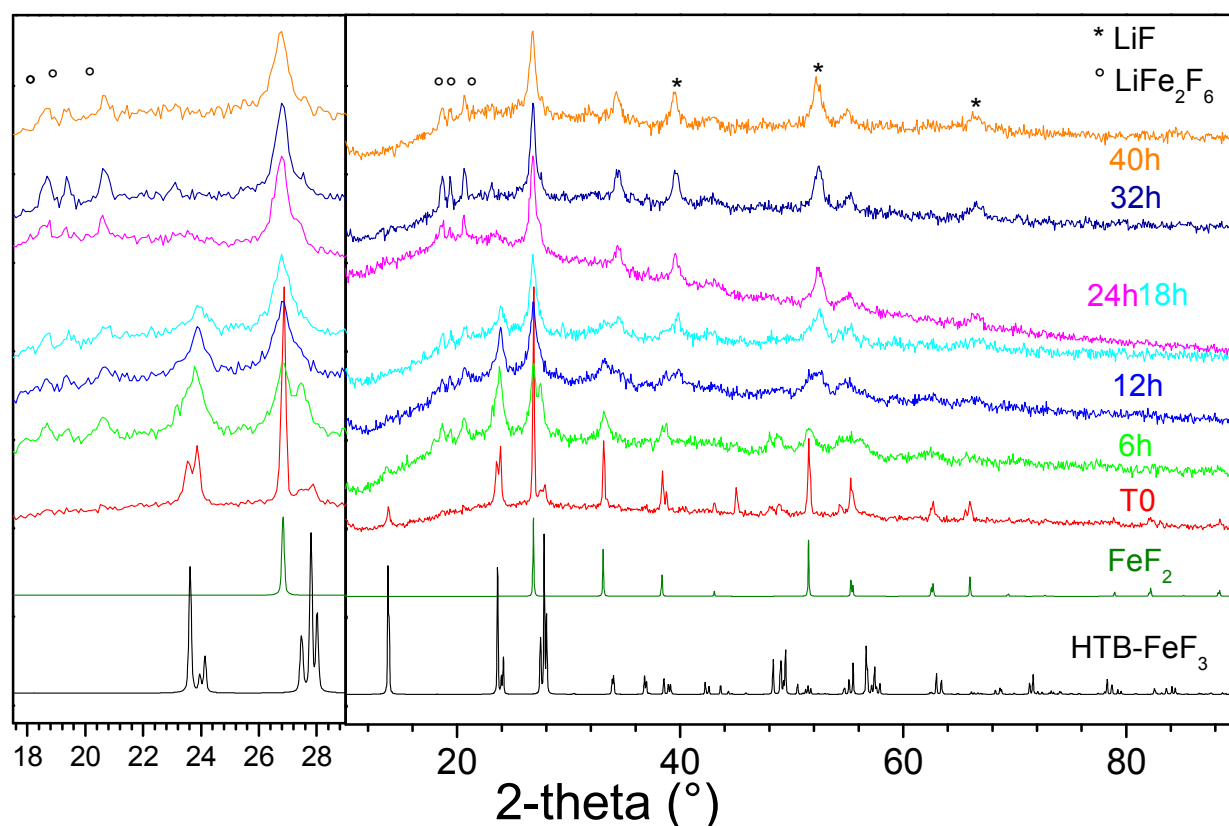


Figure 101 : Diffractogrammes X des différents prélèvements effectués au cours du broyage

La Figure 102 présente les clichés MEB réalisés sur le mélange initial. Ainsi, on peut voir les composés bien cristallisés comme le fluorure de lithium (LiF) et le FeF_2 respectivement présents sous forme de petits cubes et bâtonnets.

Ce mélange a ensuite été broyé à haute énergie (350 rpm en alternant 9 minutes de broyage et 1 minute de pause) pendant 40h en effectuant des prélèvements de 150 mg et des analyses DRX au bout de 6, 12, 18, 24, 32 et 40 h. Nous avons ensuite analysé l'évolution des différents diffractogrammes en fonction du temps de broyage. (Figure 101)

La Figure 101 présente les diffractogrammes X des différents prélèvements au cours des 40 heures de broyage, on peut remarquer que les pics caractéristiques de LiF à $2\theta = 39^\circ$ et $2\theta = 45^\circ$ présents sur le diffractogramme du mélange initial disparaissent dès les 6 premières heures de broyage. Ces résultats montrent que LiF s'amorphise rapidement dès les premières heures de broyage. (On peut également voir que l'intensité des pics de FeF_2 et FeF_3 diminue avec l'augmentation du temps de broyage et au fil des prélèvements). De façon générale l'élargissement des pics traduit l'amorphisation du mélange.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

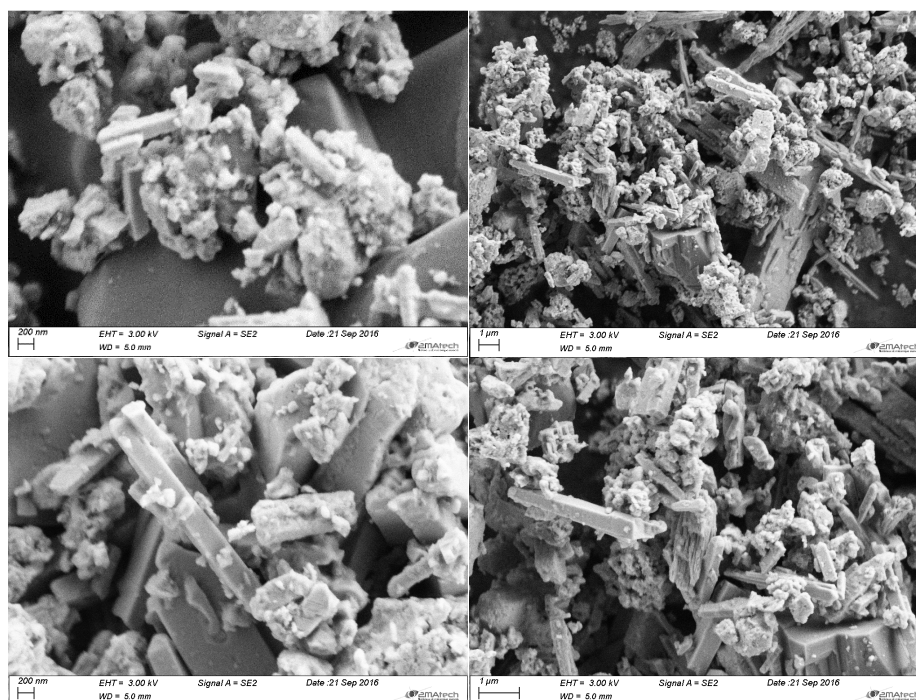


Figure 102 : Clichés de Microscopie Electronique à balayage (MEB) du mélange avant broyage

En revanche, à partir de 6 heures de broyage, la présence des phases FeF_2 et FeF_3 est toujours visible, mais on a l'apparition de pics caractéristiques de la phase LiFe_2F_6 .

Sur le diffractogramme X obtenu après 12h de broyage, l'intensité relative des pics caractéristiques des précurseurs a diminué par rapport à celle des pics de la phase LiFe_2F_6 . Le pic du FeF_3 à $2\theta = 17^\circ$ diminue par rapport à la phase LiFe_2F_6 . De plus même si les pics ne sont pas très fins, l'indexation du diffractogramme avec le diffractogramme théorique de LiFe_2F_6 est tout de même possible : on a donc bien la présence de LiFe_2F_6 . Cependant, par comparaison avec le diffractogramme théorique, on peut également voir que l'on a la présence de la phase Li_3FeF_6 .

Après 18 h de broyage on observe sur le diffractogramme X une augmentation de l'intensité des pics de la phase LiFe_2F_6 par rapport à ceux des précurseurs. On peut voir ce phénomène plus particulièrement en comparant les 2 pics de plus forte intensité des 2 phases comme précédemment ($2\theta = 26^\circ$ pour FeF_3 et $2\theta = 29^\circ$ pour LiFe_2F_6). Il reste cependant encore l'un des précurseurs sous forme cristallisée le FeF_3 .

Au bout de 24h de broyage, on peut voir, à l'élargissement des pics, que le mélange est de plus en plus amorphe. Cependant l'intensité relative des pics caractéristiques de la

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

phase LiFe_2F_6 continu d'augmenter et celle des pics des précurseurs de diminuer. De façon générale, les pics sont encore assez larges, la phase n'est pas encore bien cristallisée.

Après 32h de broyage, le mélange semble moins amorphe. Les pics les plus intenses du diffractogramme théorique de la phase LiFe_2F_6 sont bien présents et nets sur le diffractogramme obtenu, mais le pic le plus intense du LiF est encore présent. On remarque également que les pics sont plus étroits, LiFe_2F_6 cristallise légèrement. Cependant, au-delà de 32h de broyage, on n'observe plus d'évolution.

Avec les diffractogrammes effectués au bout de 32h et de 40h, on peut donc affirmer la présence de la phase LiFe_2F_6 cristallisée, cependant la présence du pic à $2\theta = 20^\circ$ et d'un épaulement $2\theta = 28^\circ$ témoignent de la présence d'une impureté. Ces deux pics pourraient montrer la présence de restes de précurseurs. Afin de confirmer cette théorie, un affinement Rietveld a été réalisé. Ce dernier montre bien la présence de la phase LiFe_2F_6 à hauteur de 51,71 %, mais également la présence de HTB-FeF_3 (38,70 %) et de FeF_2 (9,59 %). Cet affinement a été validé par un χ^2 de 4,69.

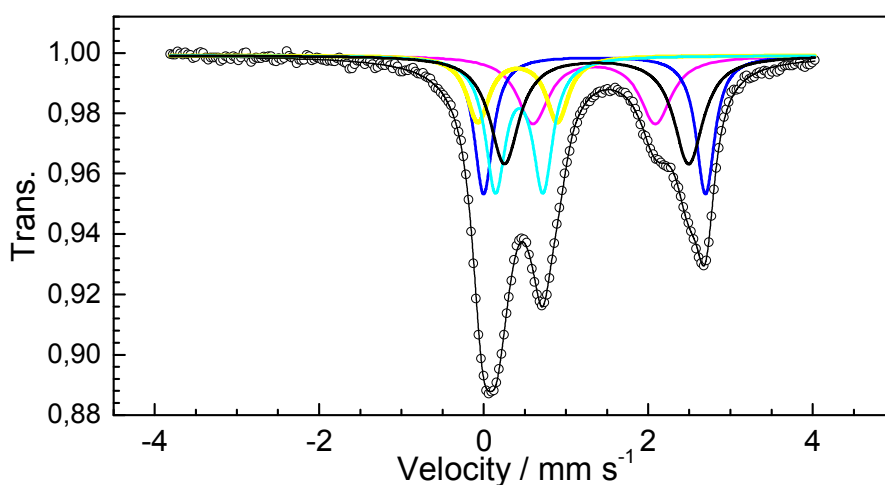


Figure 103 : Résultats de la spectroscopie Mössbauer du mélange après 40 heures de broyage

Cependant, comme on a pu le voir, la diffraction des rayons X est une technique qui sonde uniquement la partie cristallisée du matériau mais ne donne pas d'informations sur la composition chimique de la partie non cristallisée. Ce matériau a donc été ensuite étudié par spectroscopie Mössbauer, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 103. La multitude de phases présentes dans le composé ainsi que l'état très amorphe du composé rendent le spectre Mössbauer difficile à déssommer. Pour cela plusieurs composantes ont été nécessaires (Tableau 45) et montrent la présence de 43 % de LiFe_2F_6 .(89) Cette technique montre aussi la présence de 12 % de Fe^{3+} (HTB-FeF_3) et 45 % de Fe^{2+} (FeF_2). On

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

peut voir que ces résultats valident la nature chimique des phases identifiées par diffraction des rayons X.

Tableau 45 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | % | attribution |
|------------|-----------|-----------|-----------|----|----------------------------------|
| comp rose | 1,35 | 1,49 | 0,46 | 18 | FeF ₂ |
| comp noir | 1,37 | 2,24 | 0,43 | 27 | Fe ²⁺ |
| comp bleu | 1,35 | 2,70 | 0,26 | 21 | LiFe ₂ F ₆ |
| comp cyan | 0,43 | 0,58 | 0,29 | 22 | |
| comp jaune | 0,41 | 0,97 | 0,32 | 12 | Fe ³⁺ |

De plus, la Figure 106 montre les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge effectuée sur le mélange. Ainsi, on peut voir l'absence de bandes de vibrations des liaisons O-H, semble indiquer que le mélange ne contient pas de composés hydratés, ce qui peut être confirmé par l'analyse thermogravimétrique et l'absence de perte de masse en dessous de 300 °C (Figure 105).

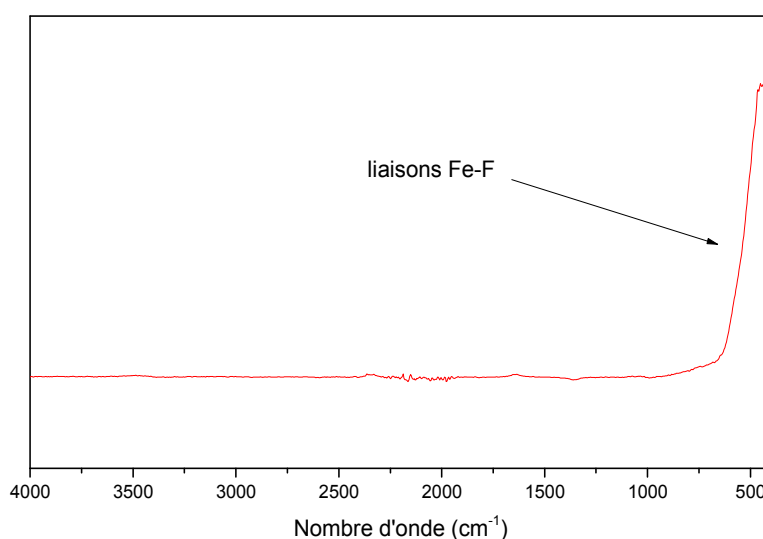


Figure 104 : Spectroscopie infrarouge obtenue en mode ATR

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

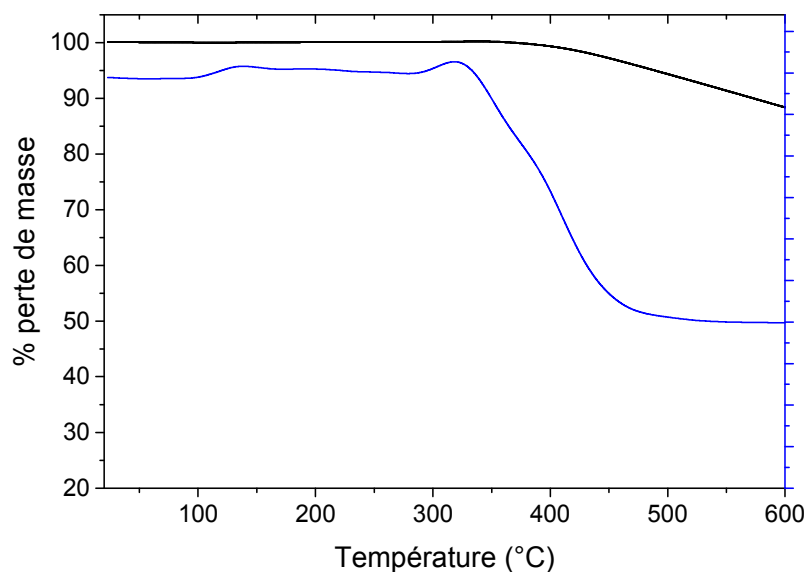


Figure 105 : Analyse thermogravimétrique de 20 à 600 °C (en noir), et sa dérivée (en bleu)

La Figure 106 présente les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) du mélange après 40 heures de broyage mécanique et montre que la texture du matériau est totalement différente de celle du mélange initial. Celle-ci semble très amorphe et présente des tailles de particules très petites, inférieures à 200nm. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu voir que les travaux de Gonzalo et al. ont montré qu'en diminuant la taille des particules, on améliore les performances électrochimiques, on peut donc penser que ce matériau sera favorable pour une application en matériau d'électrode positive.

Nous pouvons dire que d'après l'étude de ces résultats, il ne semble pas raisonnable de réduire le temps de broyage pour ce type de synthèse. De plus, la durée de broyage (40 heures) avait été définie par rapport aux informations trouvées dans la littérature. Ces conditions de broyage semblant idéales, la synthèse de la phase Li_3FeF_6 sera donc réalisée suivant ces mêmes conditions.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

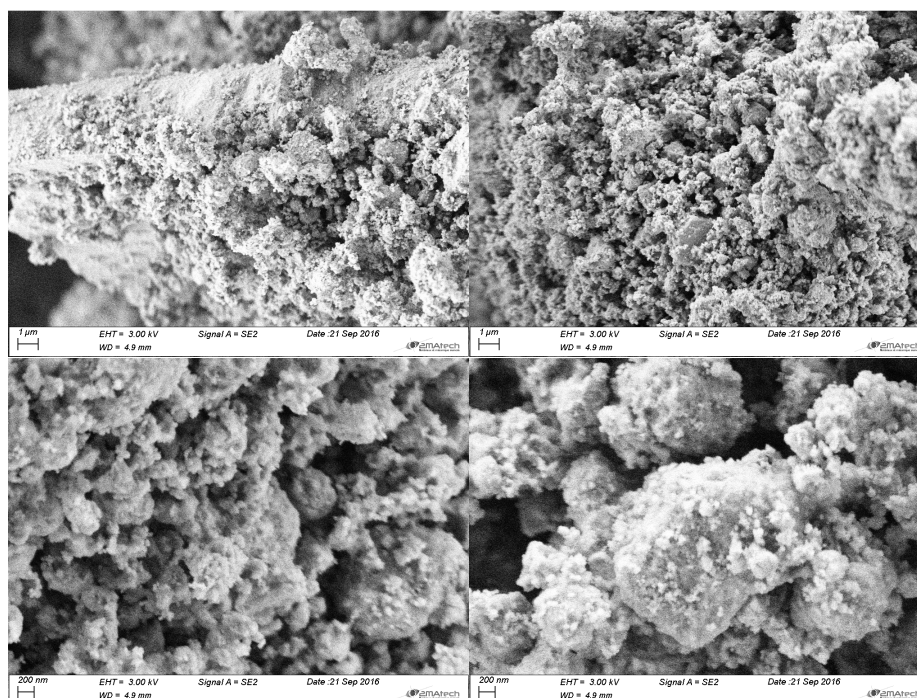


Figure 106 : Clichés de Microscopie Electronique à balayage (MEB) du composé obtenu après broyage mécanique

Outre le fait que ce matériau nous a permis de tester et de mettre en place ce protocole de synthèse, la présence de valence mixte dans le composé $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ est susceptible de rendre ce matériau très intéressant d'un point de vue électrochimique. Nous avons donc choisi de caractériser sa texture par adsorption à l'azote à 77 K (Figure 107) et ensuite de tester ses performances électrochimiques par cyclage galvanostatique. (Figure 108)

La Figure 107 présente l'isotherme d'adsorption obtenue pour ce composé ainsi que sa distribution de tailles de pores. Ces résultats montrent que le composé présente une importante surface spécifique $S_{\text{BET}}=12,2 \text{ m}^2/\text{g}$, (Tableau 46) ce qui est bien accord avec les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB). De plus, la distribution de taille de pores montre une répartition avec un diamètre centré sur 38 Å.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

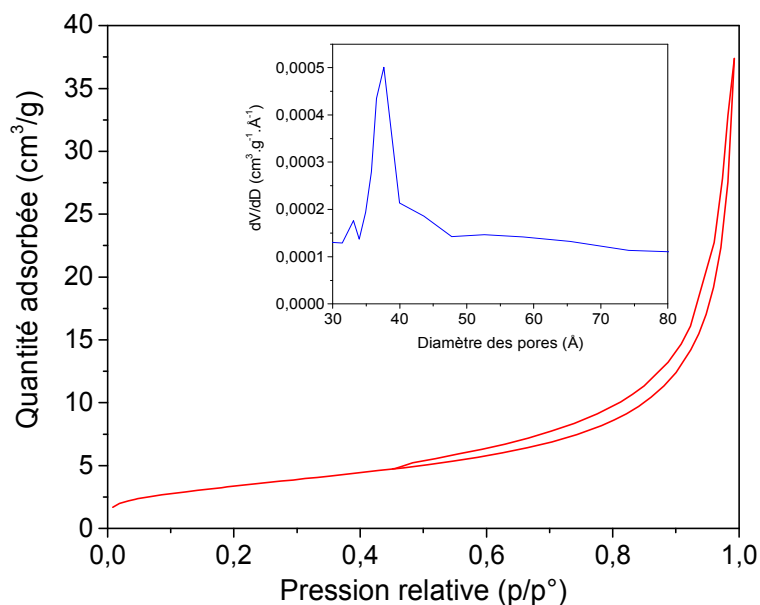


Figure 107 : Isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K et distribution de tailles de pores en encart

Tableau 46 : Données obtenues par adsorption à l'azote à 77 K

| Echantillon | SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | V_{macro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | V_{tot} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|-----------------|--|--|---|--|--|
| Matériau obtenu | 12,2 | 0,000 | 0,057 | 0,001 | 0,058 |

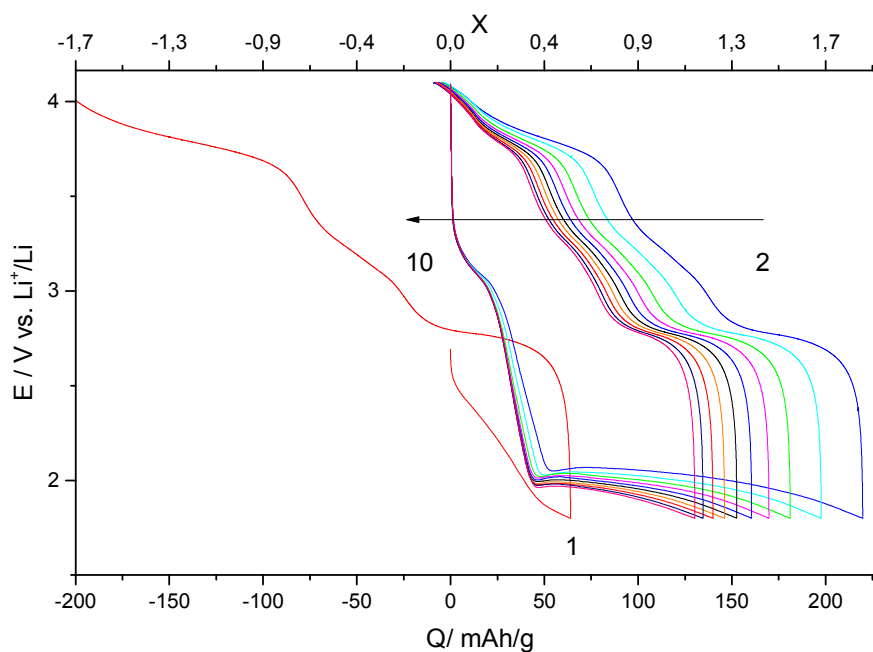


Figure 108 : Cyclage galvanostatique du composé issu du broyage mécanique entre 1,8 et 4,1 V

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

Tableau 47 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | x réduction ± 0,02 | x oxydation ± 0,02 | Emoy (V) ± 0,02 | polarisation (V) ± 0,02 |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0,27 | 1,17 | 2,42 | 0,31 |
| 2 | 0,93 | 0,94 | 2,65 | 0,60 |
| 3 | 0,83 | 0,85 | 2,63 | 0,59 |
| 4 | 0,76 | 0,78 | 2,61 | 0,60 |
| 5 | 0,71 | 0,74 | 2,58 | 0,57 |
| 6 | 0,67 | 0,70 | 2,56 | 0,59 |
| 7 | 0,64 | 0,67 | 2,57 | 0,59 |
| 8 | 0,62 | 0,65 | 2,56 | 0,59 |
| 9 | 0,59 | 0,62 | 2,57 | 0,60 |
| 10 | 0,56 | 0,59 | 2,55 | 0,60 |

La Figure 108 présente les résultats du cyclage galvanostatique du matériau issu du broyage mécanique dans les mêmes conditions que les autres matériaux présentés dans ce chapitre soit à 60 °C entre 1,8 et 4,1 V. Cependant, les quantités de matériau obtenues sont plus importantes que précédemment et auraient permis d'effectuer le broyage mécanique du matériau actif et du noir d'acétylène, néanmoins, afin que les résultats obtenus puissent être comparables tout au long de ce chapitre, nous avons choisi de ne pas réaliser le co-broyage.

Les courbes de charges et de décharges montrent une première capacité de décharge de 70 mAh/g à première vue éloignée de la capacité théorique de LiFe_2F_6 qui est de 115,2 mAh/g pour la première décharge. Cependant cette valeur a été calculée en fonction de la masse totale d'échantillon. Or, comme présenté précédemment, celui-ci est composé de 43 % de LiFe_2F_6 Et de 12% de FeF_3 . Le reste de l'échantillon étant composé majoritairement de Fe^{2+} (électrochimiquement inactif à ce potentiel lors de la première décharge), il est donc nécessaire de corriger cette valeur en fonction de la masse de LiFe_2F_6 seul et de FeF_3 . Ainsi on obtient une capacité de 118,7 mAh/g ce qui est beaucoup plus en accord avec la valeur théorique. En outre, ce matériau présente une capacité de première oxydation de 278 mAh/g, largement supérieure à la valeur précédente car en fin de réduction, l'échantillon contient le Fe^{3+} réduit en Fe^{2+} + le Fe^{2+} présent initialement dans le composé. Néanmoins, pour les autres cycles, il est délicat de comparer les performances obtenues avec des valeurs théoriques, car le mécanisme électrochimique de ce composé n'a jamais été étudié. Ainsi l'allure des courbes de charge et décharge et notamment la présence d'un plateau à 2,0 V (supérieur au plateau $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ de FeF_3) nous laisse penser que le mécanisme électrochimique de ce composé est bien différent de celui de FeF_3 . Pour cela, une demande

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

de temps de faisceau sur la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL a été déposée afin d'étudier ce mécanisme par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).

Ces résultats sont également en accord avec la littérature et plus précisément avec les travaux de Liao et al..(89) Dans cette étude, ils ont également synthétisé la phase LiFe_2F_6 par broyage mécanique et obtiennent une première capacité de décharge de 76 mAh/g pour la première réduction ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) et de 130 mAh/g pour la première oxydation (Fe^{2+} réduit + Fe^{2+} initial $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

La deuxième capacité de réduction est de 219 mAh/g, valeur qui est proche de la capacité théorique de FeF_3 , on peut donc se demander si lors de l'oxydation l'ensemble du lithium présent dans le composé est désinséré afin de revenir sur un composé de type FeF_3 en fin d'oxydation. Cependant, la présence d'un plateau autour de 2V semble montrer que la réaction de conversion se déroule également au sein de l'électrode positive ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$).

Ce composé présente néanmoins une bonne réversibilité malgré une polarisation importante de 0,6 V et une large hystérèse, il présente aussi un potentiel moyen élevé de 2,5 V (Tableau 47). (valeurs calculées selon la méthode définie précédemment)

3.2. Synthèse par voie mécano-chimique de Li_3FeF_6

Après avoir effectué l'optimisation du temps de broyage, nous avons synthétisé la phase Li_3FeF_6 par voie mécano-chimique. Pour cela un mélange stœchiométrique de LiF et de FeF_3 a été préparé puis placé dans le broyeur. Le broyage a cette fois été fait sans prélèvement intermédiaire, mais en 4 broyages de 10 h afin d'éviter une surchauffe du bol.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

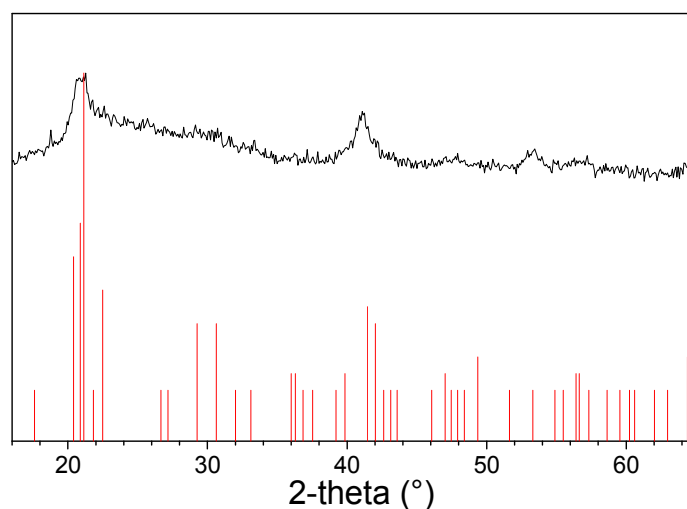


Figure 109 : Diffractogramme X de Li_3FeF_6 obtenu (noir) après broyage mécanique de LiF et FeF_3 et du Li_3FeF_6 théorique (rouge)

Le diffractogramme X obtenu montre que Li_3FeF_6 a été synthétisé. Malgré un fond amorphe important, tous les pics du diffractogramme semblent bien s'indexer avec le diffractogramme théorique. De plus la largeur des pics indique que le Li_3FeF_6 obtenu est très peu cristallisé.

Même si on obtient bien la signature de la phase attendue, la spectroscopie Mössbauer a été réalisée afin de déterminer la pureté de la phase Li_3FeF_6 . (Figure 110)

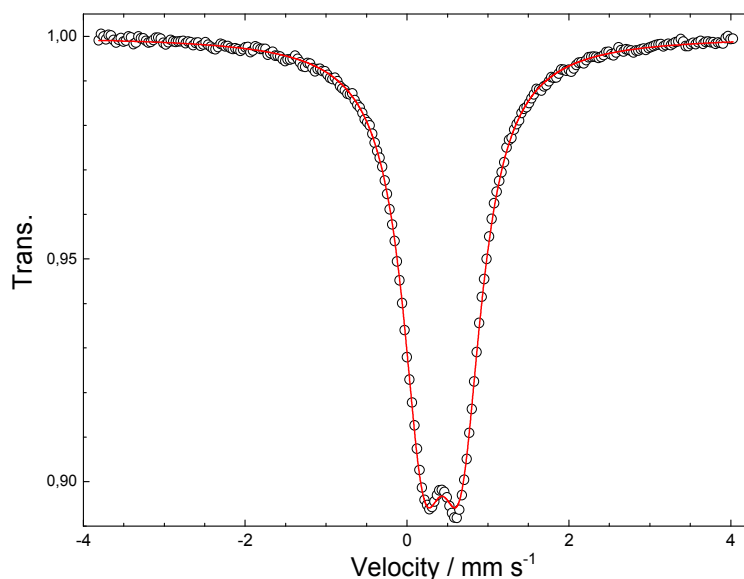


Figure 110 : Spectre Mössbauer du composé Li_3FeF_6 obtenu par broyage mécanique

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

Tableau 48 : Paramètres hyperfins provenant du spectre Mössbauer : IS : déplacement isomérique, QS : séparation quadrupolaire, LW : largeur à mi-hauteur des raies et % : pourcentage de phases

| Composante | IS (mm/s) | QS (mm/s) | LW (mm/s) | % | attribution |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----|----------------------------------|
| comp rouge | 0,43 | 0,46 | 0,64 | 100 | Li ₃ FeF ₆ |

La spectroscopie Mössbauer montre que le composé est constitué à 100% de Fe^{3+} . Néanmoins le signal présente une largeur très importante (0.64 mm/s) très certainement en raison de l'état mal cristallisé de l'échantillon (valeur LW élevée). Néanmoins nous pouvons affirmer que l'échantillon est très pur est constitué à 100 % de Li₃FeF₆.(108)

De plus, la Figure 111 montre les résultats de la spectroscopie infrarouge effectuée sur le mélange. Ainsi on peut voir l'absence de bandes de vibrations des liaisons O-H, on peut donc dire que le mélange ne contient pas de composés hydratés, ce qui peut être confirmé par l'analyse thermogravimétrique qui ne montre pas de perte de masse en dessous de 300°C (Figure 112).

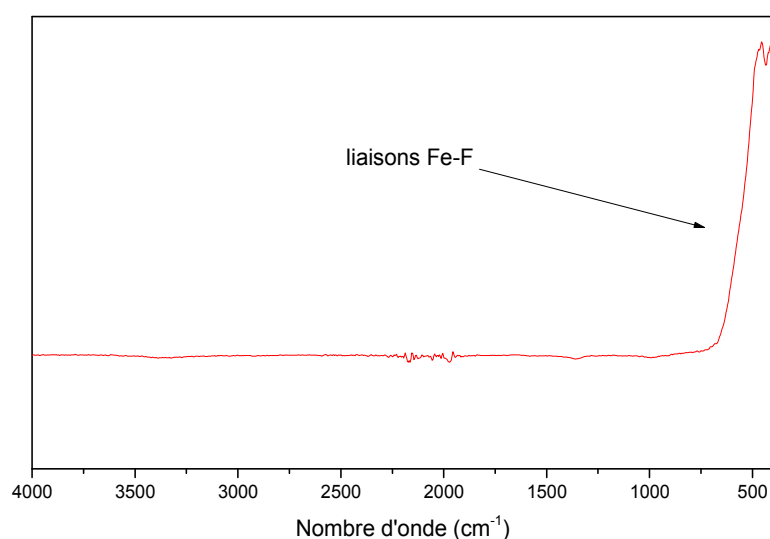


Figure 111 : Spectre infrarouge en mode ATR du composé Li₃FeF₆ obtenu par broyage mécanique

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

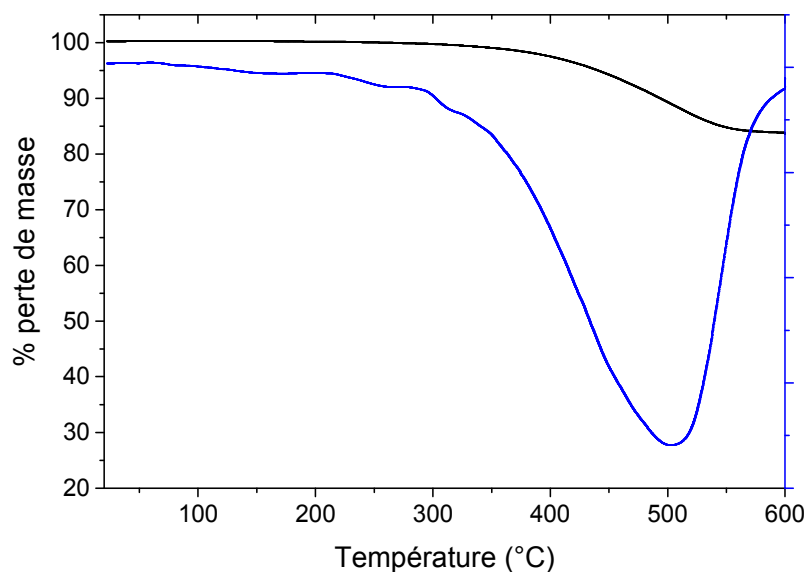


Figure 112 : Analyse thermogravimétrique entre 20 et 600 °C à 3 °C/min (en noir), et sa dérivée (en bleu)

Comme pour le matériau obtenu précédemment, les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montrent un composé avec des tailles de particules agrégées les unes aux autres et dont la taille est d'environ 200 nm.

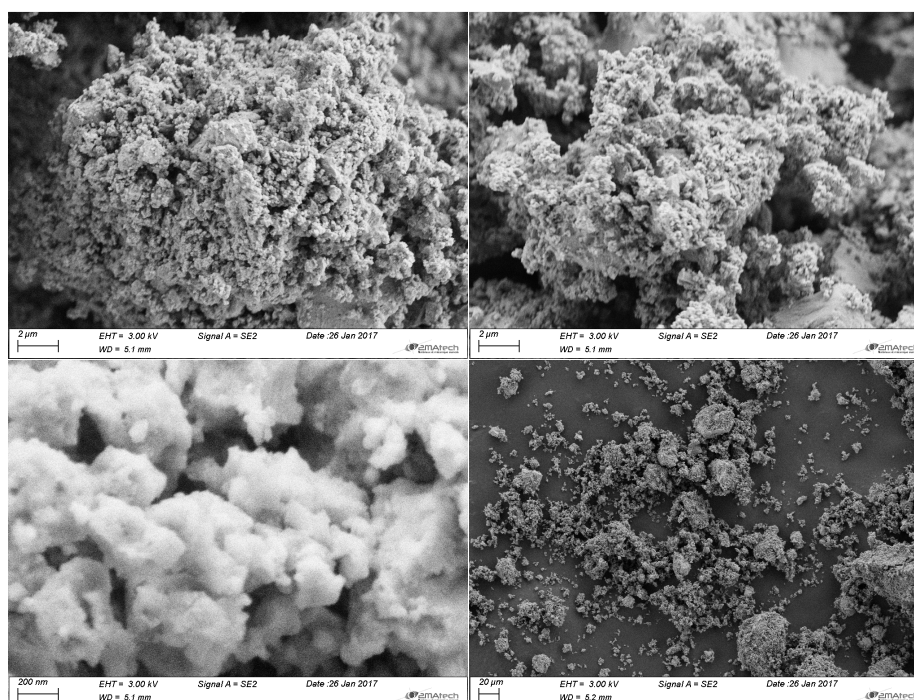


Figure 113 : Clichés de Microscopie Electronique à balayage (MEB) du Li_3FeF_6 obtenu après broyage mécanique

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

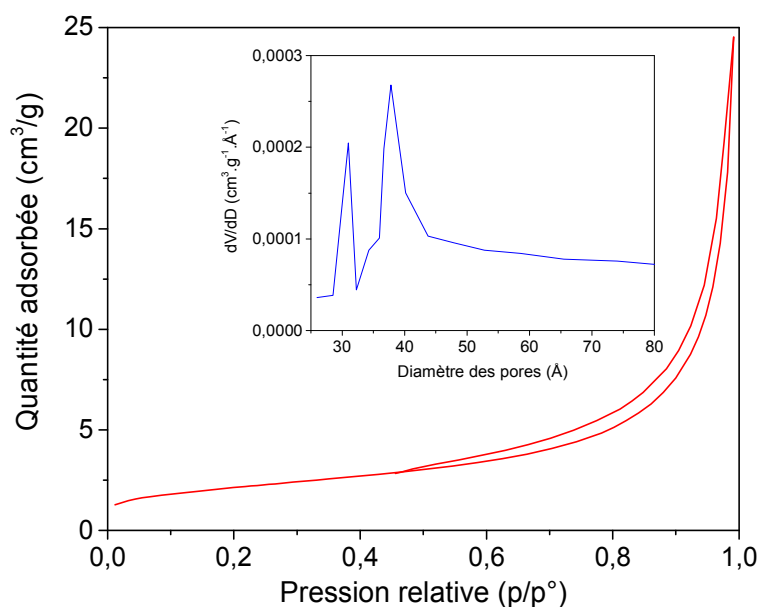


Figure 114 : Isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K et distribution de tailles de pores en encart

Afin de compléter la caractérisation de la texture de ce composé, celui-ci est analysé par adsorption à l'azote à 77 K selon les conditions d'analyses et de dégazage définies en annexes. Cette technique montre une surface spécifique plus faible que pour le matériau précédent : $S_{\text{BET}}=7,4 \text{ m}^2/\text{g}$, avec une distribution de taille de pores de diamètres centrés sur 40 et 30 Å. (Figure 114 et Tableau 49)

Tableau 49 : Données obtenues par adsorption à l'azote à 77 K

| Echantillon | SSA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | V_{micro} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) | V_{meso} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) | V_{macro} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) | V_{tot} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) |
|---------------------------|------------------------------------|--|---|--|--|
| Li_3FeF_6 | 7,4 | 0,001 | 0,038 | 0,000 | 0,039 |

Les résultats de l'étude des performances électrochimiques de ce matériau ne sont pas présentés dans ce chapitre car celles-ci sont toujours en cours. Néanmoins, la surface spécifique développée par cette voie de synthèse et la diminution de la taille des particules nous laissent penser que ce matériau pourrait être très prometteur pour une application comme matériau d'électrode positive. De plus, la facilité de mise en œuvre de cette méthode de synthèse semble elle aussi très prometteuse pour un transfert industriel.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

4. Tests en batterie

LiFe_2F_6 semble être également très prometteur que ce soit par ces performances mais également par la présence à la fois de Fe^{3+} et de Fe^{2+} au sein de ce composé. C'est donc pour ces raisons que nous avons choisi de le tester en l'intégrant à une batterie avec un matériau d'électrode négative commercial. Pour cela, nous avons le choix entre deux matériaux : du graphite et un matériau de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Ces deux matériaux ont été testés mais les résultats obtenus avec l'utilisation du graphite ne seront pas présentés. De plus avec ce composé on a un équilibre entre la capacité théorique du LTO (170 mAh/g) (voir Figure 115) et celle de notre composé (115 mAh/g) puisque cette dernière est inférieure à celle du LTO.

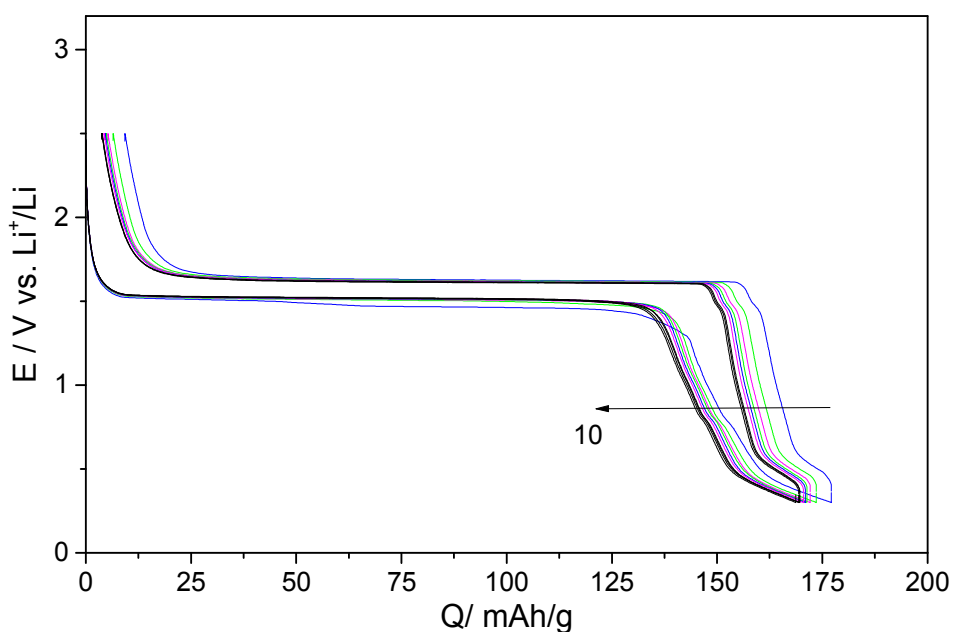


Figure 115 : Cyclage galvanostatique du LTO entre 0,3 et 2,5 V à 20 mA/g à température ambiante

Tableau 50 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique du LTO

| cycle | C réduction $\pm 0,02$ | C oxydation $\pm 0,02$ | Emoy (V) $\pm 0,02$ | polarisation (V) $\pm 0,02$ |
|-------|---------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 1 | 177,1 | 167,8 | 1,5 | 0,12 |
| 2 | 173,6 | 167,1 | 1,56 | 0,06 |
| 3 | 172,1 | 166,9 | 1,56 | 0,06 |

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

| | | | | |
|----|-------|-------|------|------|
| 4 | 171,4 | 166,5 | 1,56 | 0,06 |
| 5 | 170,9 | 166,3 | 1,56 | 0,06 |
| 6 | 170,5 | 166,2 | 1,56 | 0,06 |
| 7 | 169,7 | 165,8 | 1,56 | 0,06 |
| 8 | 169,5 | 165,7 | 1,56 | 0,06 |
| 9 | 169,4 | 165,6 | 1,56 | 0,06 |
| 10 | 168,7 | 164,9 | 1,56 | 0,06 |

Le matériau d'électrode négative que nous avons choisi d'utiliser présente la particularité de ne pas bien fonctionner à 60 °C. Or c'est à cette température que des tests ont été réalisés auparavant. Si l'on souhaite comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus pour LiFe_2F_6 vs Li^+/Li , il est important de le tester lui aussi à température ambiante. La Figure 116 présente le cyclage de LiFe_2F_6 vs Li^+/Li à température ambiante. Ainsi on peut voir que les performances sont plus proches des valeurs de capacités théoriques avec 64mAh/g pour la première décharge puis 116 mAh/g pour la deuxième. On peut également constater l'absence de plateau au niveau du profil de décharge. Contrairement aux différentes phases FeF_3 , ce composé semble présenter de meilleures performances à température ambiante, ceci est à mettre en corrélation avec la lithiation du composé qui lui confère des propriétés de conduction favorables. Ces propriétés de conduction devraient être étudiées pour mieux faire fonctionner les fluorures de fer.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

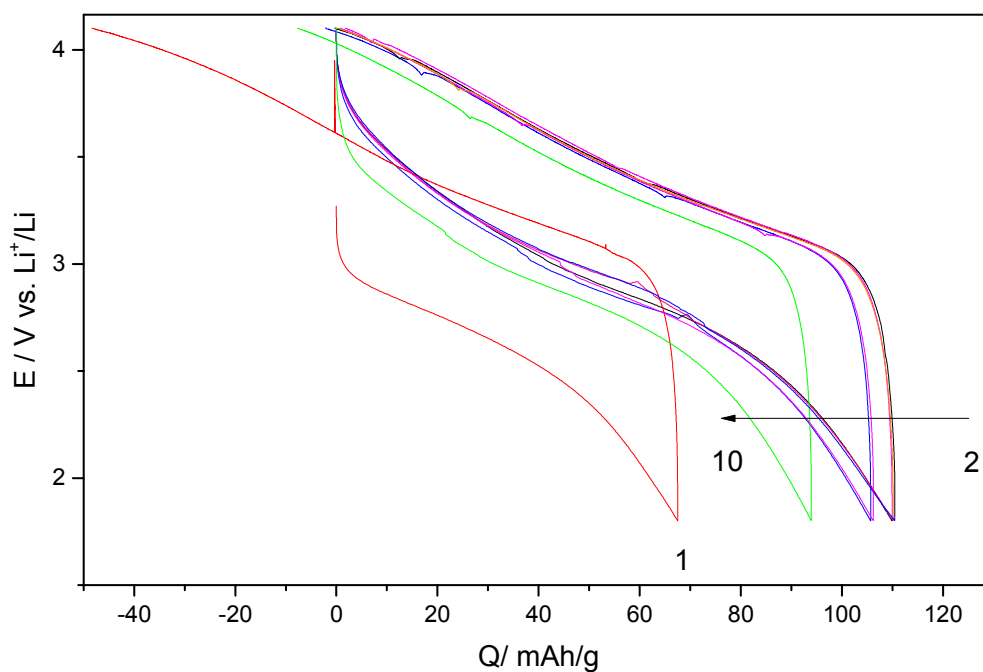


Figure 116 : Cyclage galvanostatique du composé LiFe_2F_6 issu du broyage mécanique entre 1,8 et 4,1 V à température ambiante

Tableau 51 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | $C_{\text{red}} \pm 0,02$ | $C_{\text{ox}} \pm 0,02$ | $E_{\text{moy}} (V) \pm 0,02$ | polarisation (V) $\pm 0,02$ |
|-------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 67,4 | 115,1 | 2,92 | 0,32 |
| 2 | 110,4 | 108,5 | 3,18 | 0,27 |
| 3 | 110,0 | 108,4 | 3,18 | 0,27 |
| 4 | 106,4 | 104,3 | 3,18 | 0,27 |
| 5 | 105,6 | 104,3 | 3,16 | 0,27 |
| 6 | 105,6 | 103,5 | 3,16 | 0,29 |
| 7 | 104,0 | 103,5 | 3,16 | 0,29 |
| 8 | 103,5 | 103,5 | 3,16 | 0,29 |
| 9 | 103,5 | 102,3 | 3,16 | 0,29 |
| 10 | 93,9 | 101,2 | 3,16 | 0,29 |

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

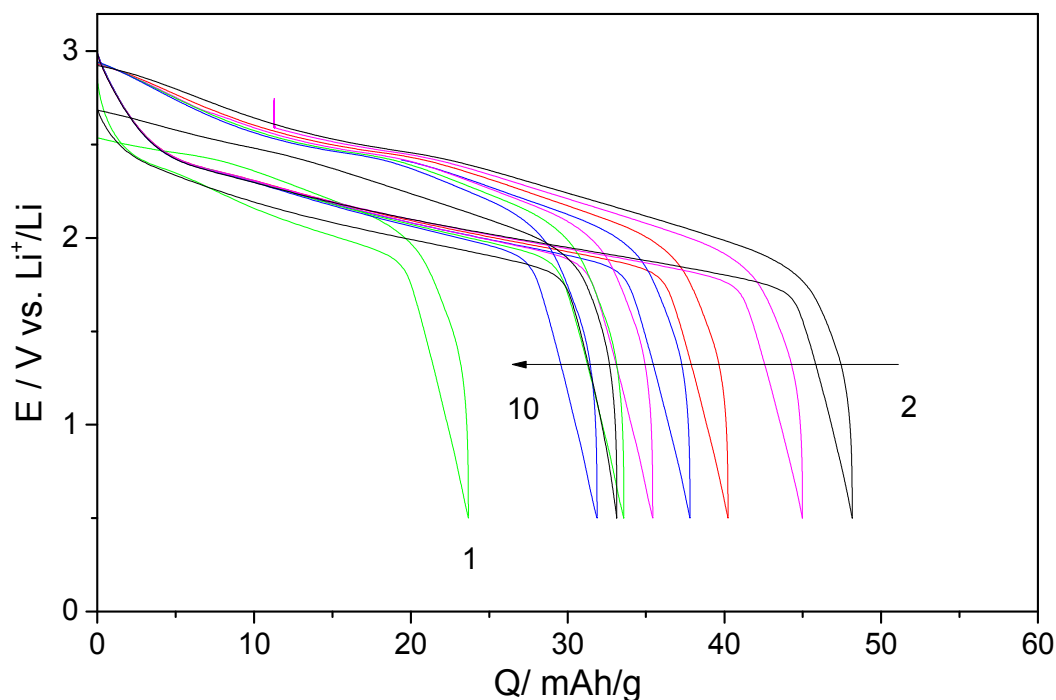


Figure 117 : Cyclage galvanostatique du composé LiFe_2F_6 en batterie dite « complète » avec comme matériau d'électrode négative un LTO commercial

La Figure 117 présente le cyclage galvanostatique de LiFe_2F_6 en système complet. Pour cela le cyclage a été réalisé en pile bouton avec une mise en forme d'électrode identique à celle présentée en annexe. La pile a subi une charge préalable puis a été déchargée avec une densité de courant de 10mA/g et de 2mA/g en oxydation entre 0,5 et 3,0 V. La figure présente une première capacité de décharge de 24mAh/g puis une deuxième plus importante de 48mAh/g pour finir à 32mAh/g au bout de 10 cycles.

Tableau 52 : Données obtenues à partir du cyclage galvanostatique

| cycle | $C_{\text{red}} \pm 0,02$ | $C_{\text{ox}} \pm 0,02$ | $E_{\text{moy}} (\text{V}) \pm 0,02$ | polarisation (V) $\pm 0,02$ |
|-------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 23,6 | 87,3 | 2,21 | 0,1 |
| 2 | 48,0 | 58,0 | 2,19 | 0,18 |
| 3 | 45,0 | 50,0 | 2,19 | 0,18 |

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

| | | | | |
|----|------|------|------|------|
| 4 | 40,2 | 34,2 | 2,19 | 0,18 |
| 5 | 37,7 | 40,5 | 2,19 | 0,18 |
| 6 | 35,4 | 37,4 | 2,19 | 0,18 |
| 7 | 33,6 | 34,6 | 2,19 | 0,18 |
| 8 | 33,6 | 34,6 | 2,19 | 0,18 |
| 9 | 32,4 | 33,5 | 2,19 | 0,18 |
| 10 | 31,9 | 30,9 | 2,22 | 0,15 |

Ces performances sont très prometteuses car elles montrent que ce type de système est susceptible de fonctionner. Cependant, les conditions de dépôts et de cyclage doivent être optimisées afin d'obtenir de meilleures performances. Pour cela il sera, entre autres, envisagé d'optimiser le rapport des masses de l'électrode négative et de l'électrode positive (N/P), comme le montrent les études en systèmes complets.(109)

Les courbes de charge et de décharge montrent également des profils extrêmement plats, très intéressants pour une application commerciale, avec une très faible hystérèse et très peu de polarisation (0,18 V) (voir Tableau 52). Néanmoins les conditions de cyclage et les masses de dépôt de LiFe_2F_6 nécessitent d'être optimisées afin de se rapprocher de la valeur de capacité théorique.

5. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu voir les premiers résultats concernant l'utilisation de fluorures de fer contenant du lithium dans leur structure. Pour cela nous avons choisi de nous focaliser dans un premier temps sur la phase $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$. Cette phase a donc été synthétisée selon trois voies de synthèses : sol-gel, céramique et HF. Le but de cette première partie était de voir quelles étaient les conséquences de la voie de synthèse sur le matériau final, et plus particulièrement sur leurs performances électrochimiques. De cette façon, il a été possible de moduler la texture de la phase $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ ainsi que la taille des particules obtenues.

L'étude des performances électrochimiques de ces matériaux a montré que la diminution de la taille des particules a un impact sur les performances, avec entre autre, une augmentation de la capacité, cela étant en accord avec la littérature.

Parmi ces trois premiers matériaux, on a pu voir que le composé synthétisé par voie sol-gel semble se démarquer des autres. Cependant, les faibles performances obtenues et la difficulté de transposer cette méthode de synthèse à un processus industriel nous ont conduits à envisager une autre voie de synthèse : le broyage mécanique.

Chapitre IV : Synthèses, caractérisations et propriétés électrochimiques en insertion de phases lithiées

A l'aide de cette technique nous avons ainsi pu synthétiser la phase Li_3FeF_6 mais également la phase LiFe_2F_6 . Cette dernière est une phase plus originale puisqu'elle présente à la fois du Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Le Li_3FeF_6 obtenu via cette méthode de synthèse est toujours à l'étude mais il promet d'être très intéressant d'un point de vue électrochimique. Le composé LiFe_2F_6 s'est révélé très prometteur et nécessitera de voir ses performances électrochimiques étudiées de façon plus poussées.

De plus, comme présenté auparavant, cette voie de synthèse présente de nombreux avantages comme la facilité de mise en œuvre et la possibilité de travailler sur des quantités de matière importantes. Cette technique permet également de développer une surface spécifique non négligeable, nécessaire et favorable pour la diffusion du lithium. Mais surtout il s'agit d'une méthode de synthèse qui pourrait nous permettre à l'avenir de synthétiser de nouvelles phases lithiées (avec des stœchiométries différentes) qui pourraient être plus intéressantes d'un point de vue électrochimique, afin de trouver un composé qui pourrait être transférable d'un point de vue industriel tout en alliant de bonnes performances et une bonne tenue en cyclabilité.

Enfin le premier test en système dit « complet » avec un LTO commercial comme électrode négative s'est montré très prometteur. Les conditions de cyclage et de mise en forme des électrodes restent encore à optimiser, cependant ces premiers résultats constituent la preuve de concept qu'un fluorure de fer lithié pouvant être utilisé comme matériau d'électrode positive pour batterie Li-ion.

Chapitre V : Etude du
mécanisme électrochimique
de l'insertion

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

| | |
|---|-----|
| 1. Etude du mécanisme : enjeux et premiers travaux | 147 |
| 2. Principe de la spectroscopie d'absorption X (XAS) | 148 |
| 2.1. L'EXAFS..... | 149 |
| 3. Enregistrement des échantillons..... | 152 |
| 4. Tests électrochimiques préalables pour les échantillons ex-situ..... | 153 |
| 5. Résultats XAS : échantillons ex-situ..... | 157 |
| 5.1. Echantillons de référence | 157 |
| 5.2. Résultats XAS : phase r-FeF ₃ | 159 |
| 5.3. Résultats XAS : phase HTB-FeF ₃ | 161 |
| 5.4. Résultats XAS : phase pyr-FeF ₃ | 163 |
| 6. Résultats XAS : cellule operando..... | 165 |
| 6.1. Introduction | 165 |
| 6.2. Cellule operando | 166 |
| 6.1. Electrochimie | 167 |
| 6.3 XAS operando | 169 |
| 6.1. EXAFS operando..... | 174 |
| 7. Conclusion | 180 |

1. Etude du mécanisme : enjeux et premiers travaux

Comme présenté dans le chapitre précédent, les matériaux d'électrodes positives nécessitent d'être lithiés. Cependant, afin de trouver de nouveaux matériaux de la famille des fluorures de fer qui pourraient allier performances et cyclabilité, l'étude du mécanisme électrochimique de FeF_3 semble être la clé. En effet, l'étude du mécanisme pourrait permettre d'identifier des phases lithiées formées lors du cyclage et qui présenteraient des capacités supérieures à celles des matériaux commercialisés actuellement ainsi qu'une stabilité structurale lors du cyclage permettant ainsi une très bonne cyclabilité.

A l'heure actuelle, dans la littérature, on trouve quelques études du mécanisme électrochimique des phases FeF_3 (voir chapitre I) notamment par diffraction des rayons X. Néanmoins, cette technique de caractérisation présente des limites et n'est donc pas suffisante pour une étude complète du mécanisme électrochimique. En effet, la diffraction des rayons X permet seulement de caractériser la partie cristallisée du matériau, or comme on a pu le voir le $\alpha\text{-FeF}_3$ a tendance à s'amorphiser au fil du cyclage. La diffraction nous donne donc seulement une étude partielle de l'échantillon. En outre, les différents diffractogrammes n'ont pas pu être obtenus « in operando » mais « in situ » la différence étant que la cellule est placée en relaxation pendant l'enregistrement. Il est donc possible qu'un changement structural s'opère lors de cette relaxation.

Pour cette étude la spectroscopie d'absorption X en transmission nous a semblé être idéale pour mieux comprendre le mécanisme électrochimique de FeF_3 . C'est une technique qui permet d'étudier l'environnement du fer et qui contrairement à la diffraction des rayons X, ne sonde pas une seule partie du matériau (partie cristallisée) mais l'intégralité. La ligne ROCK au synchrotron SOLEIL, permet également de faire cette étude « in operando ». Un proposal a donc été déposé en septembre 2015 et accepté en janvier 2016. L'enregistrement des données a pu être réalisé du 5 au 11 juillet 2016.

Ce travail s'est déroulé en deux parties : d'un côté l'étude d'électrodes « ex-situ » des trois phases FeF_3 obtenus par cyclage galvanostatique et arrêtées à différents stades de charge et de décharge. Et dans une deuxième partie, l'étude « operando » de deux phases en potentiométrie.

Pour l'analyse operando, nous avons été obligés de nous limiter à l'étude de deux phases en raison du temps limité de faisceau. Pour cela, nous avons choisi de nous intéresser à la phase rhomboédrique car le mécanisme électrochimique de cette phase n'a pas été complètement élucidé et nous avons aussi observé des ambiguïtés dans la littérature que nous nous sommes proposés de résoudre. Enfin nous avons fait le choix de nous focaliser sur la phase pyrochlore car au moment de cette étude aucun travail n'avait été fait dans la littérature sur cette phase. Néanmoins, lors de la période d'exploitation des résultats, un article relatant l'étude du mécanisme électrochimique de cette phase par XAS operando a

été publié (103), nous pourrions nous appuyer sur ce dernier pour l'interprétation de nos résultats. En revanche, contrairement à notre travail, il ne présente pas l'étude de l'oxydation mais seulement celle de la réduction, et ne donne que peu d'informations quant à l'identification de phases formées. Enfin, notre étude est également novatrice car la phase pyrochlore que nous avons étudiée est non hydratée, contrairement à la phase pyr-FeF₃·0,5H₂O présentée dans la publication.

2. Principe de la spectroscopie d'absorption X (XAS)

L'étude du mécanisme électrochimique de FeF₃ a été réalisée grâce à une technique qui permet de sonder l'environnement local d'un élément : la spectroscopie d'absorption X. Le terme spectroscopie d'absorption X est un terme général qui regroupe deux phénomènes : l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). La méthode de spectroscopie XAS consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant. La Figure 118 représente un spectre d'absorption classique dans lequel on distingue trois parties : le préseuil, le seuil et les oscillations lointaines.

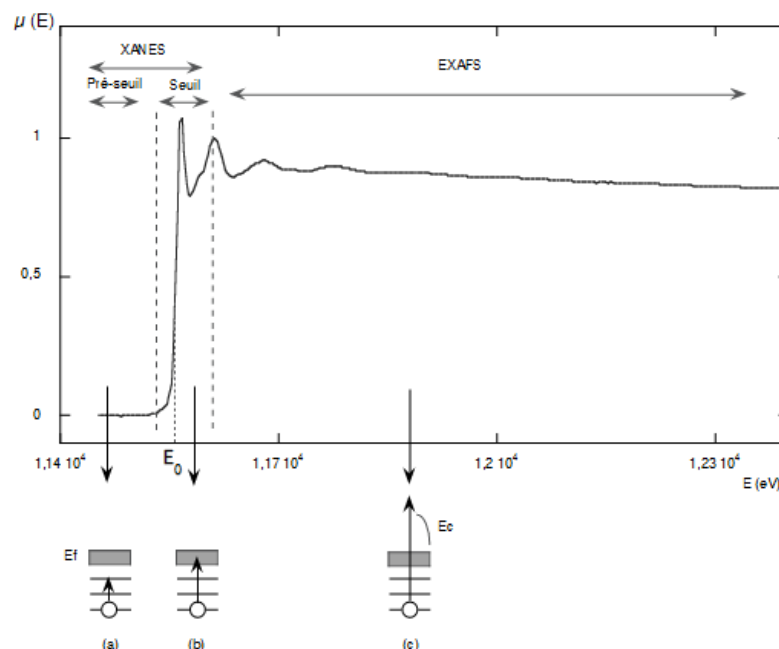


Figure 118 : Exemple d'un spectre d'absorption (XAS)

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

Ces différents domaines résultent du même phénomène physique, cependant les frontières ne sont pas fondamentalement définies. Le préseuil et la région du seuil qui s'étendent jusqu'à 50 eV après le saut d'absorption, sont appelés XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et les oscillations qui s'étendent après sont appelées EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Le balayage en énergie ($E=h\nu$, énergie du photon incident) est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement (dans le cas de cette étude : le fer). Lorsque l'énergie est inférieure au seuil étudié (E_0), l'absorption est faible et le coefficient d'absorption présente alors une décroissance monotone. Dans la région du préseuil, il peut y avoir des transitions électroniques vers des états discrets. Les variations de l'absorption dans cette zone sont donc liées à la structure électronique de l'atome ou de la molécule. Lorsque l'on atteint l'énergie d'ionisation, on observe une brutale augmentation du coefficient d'absorption. Un électron de cœur est alors éjecté, on l'appelle photoélectron, son énergie cinétique est $E_c=E-E_0$, où E est l'énergie du photon incident.

2.1. L'EXAFS

Le terme EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) concerne la partie oscillatoire de l'absorption du rayonnement X en fonction de l'énergie, au-delà du seuil d'absorption. Cette absorption peut être représentée par le coefficient μ et est obtenue le plus fréquemment par la mesure de l'atténuation du rayonnement X lors de son passage à travers un matériau.

Lorsque l'énergie est trop faible (avant le seuil), l'extraction d'un électron du niveau 1s (pour un seuil K) ou 2s, 2p (pour un seuil L) est impossible puisqu'aucun état vide n'est assez proche pour une transition. En revanche, si l'énergie augmente, la transition vers un niveau vide plus élevé en énergie peut avoir lieu et cela correspond à une brutale augmentation du coefficient d'absorption. Les phénomènes survenant dans cette zone peuvent alors donner des renseignements sur les niveaux électroniques du composé étudié. Pour les valeurs plus élevées de l'énergie, le photoélectron provenant de l'état de départ est éjecté dans le milieu avec une énergie cinétique E_c égale à la différence entre l'énergie du photon et celle correspondant au seuil d'absorption.

L'état final du photoélectron éjecté de l'atome peut être représenté dans une description ondulatoire par une onde sphérique dont l'origine est située sur l'atome absorbeur du rayonnement X. Si cet atome possède un atome voisin, ce dernier va rétrodiffuser l'onde initiale, donnant naissance à une onde rentrante. L'état final du système est alors la somme de l'onde directe et de toutes les ondes rétrodiffusées par tous les voisins de l'atome excité. C'est l'interférence entre ces ondes qui conduit à la variation sinusoidale

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

de l'absorption en fonction de l'énergie. L'amplitude et la fréquence de cette modulation dépendent respectivement de la nature des voisins et de leurs distances par rapport à l'atome absorbeur.

Néanmoins, cette description reste très schématique. En effet, une approche rigoureuse doit décrire comment le coefficient d'absorption est modulé par l'opérateur décrivant l'interaction dipolaire du champ électrique du rayonnement avec les fonctions d'onde incidente et finale du photoélectron (règle d'or de FERMI).

Dans le cas le plus fréquent d'une seule diffusion d'un seul électron à courte distance, l'absorption EXAFS peut être exprimée et normalisée par l'équation (1) valable pour des énergies suffisamment éloignées du seuil (>50 eV) et des désordres statiques ou thermiques modérés.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)} \quad (1)$$

$\mu(E)$ est le signal observé, $\mu_1(E)$ l'absorption atomique pure qu'aurait le composé sans les oscillations EXAFS et $\mu_0(E)$ l'absorption monotone de l'échantillon sans la discontinuité créée par le saut d'absorption au voisinage du seuil.

Pour pouvoir relier plus facilement $\chi(E)$ aux paramètres structuraux, on convertit l'énergie dans l'espace des vecteurs d'onde k selon la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e \cdot (E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (2)$$

La théorie, interprétée dans une approximation d'ondes planes, conduit alors à l'expression générale suivante :

$$k \cdot \chi(k) = S_0^2 \sum_j N_j \cdot F_j(k) \cdot e^{(-2\sigma_j^2 k^2)} \cdot e^{\frac{-2r_j}{\lambda_j(k)}} \cdot \frac{\sin[2kr_j + \varphi_{ij}(k)]}{r_j^2} \quad (3) \quad \text{où}$$

S_0^2 est un facteur d'échelle

N_j est le nombre de voisins du type j

$F_j(k)$ est l'amplitude de la rétrodiffusion par ces atomes

σ_j est le facteur de Debye-Waller qui prend en compte à la fois la vibration thermique et le désordre statique

r_j est la distance de ces atomes à l'atome absorbeur

$\lambda_j(k)$ est le libre parcours moyen de l'électron

$\varphi_{ij}(k)$ est le déphasage total du photoélectron qui dépend de la nature des atomes absorbeurs et rétrodiffuseurs

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

Un signal EXAFS est donc la somme d'ondes dues chacune à un type d'atome différent et/ou situé à une distance différente. Chacune de ces ondes individuelles peut être caractérisée par son amplitude et sa fréquence. L'amplitude dépend du nombre d'atomes rétrodiffuseurs de ce type et à leur distance, ainsi que leur pouvoir de rétrodiffusion lié à leur nature. La fréquence varie en fonction de la distance absorbeur-rétrodiffuseur et bien entendu, du déphasage d'origine atomique résultat du temps d'interaction du photoélectron avec les potentiels atomiques. On peut ainsi définir deux groupes de variables à l'intérieur desquels il existe une très forte corrélation : $\{F(k), \sigma, \lambda, N\}$ et $\{\phi(k), E_0, r\}$. Ces corrélations peuvent rendre l'interprétation d'un spectre expérimental très délicate. Ainsi N et σ influant de façon comparable sur l'intensité du signal, il pourra être difficile voire impossible, de discriminer entre une distorsion de l'environnement et la diminution du nombre de voisins, ces deux phénomènes atténuant le signal de manière assez semblable.

La présence du terme $(r_j)^2$ au dénominateur dans l'équation (3) illustre, entre autres choses, la spécificité de la technique en ce sens qu'elle n'est sensible qu'au très proche environnement de l'atome central. On peut estimer ainsi que le signal EXAFS ne concerne que les trois ou quatre premières couches d'atomes à une distance de 10\AA . On comprend alors que ce soit une technique de choix pour l'étude de l'ordre local.

A partir de l'équation (3), il est possible de simuler un signal d'EXAFS et, par un processus itératif, d'affiner un certain nombre des paramètres ci-dessus décrits, à partir d'un spectre expérimental. Parmi les différents paramètres, F_j et ϕ_{ij} sont caractéristiques de la nature des atomes absorbeurs et rétrodiffuseurs. Ils peuvent être obtenus soit à partir de valeurs théoriques tabulées, soit par le traitement de signaux EXAFS de composés modèles aussi proches que possible des produits étudiés. Dans ce dernier cas, on admet le plus souvent qu'il n'y a pas de modification du libre parcours moyen de l'électron et λ_j n'est alors pas affiné (λ_j apparaît souvent dans les expressions à travers le paramètre Γ : $\lambda_j(k) = K/\Gamma$). Si on utilise des valeurs théoriques, il faut alors multiplier par un facteur supplémentaire (S_0^2), le facteur d'échelle traduisant le fait que tous les électrons contribuant au saut d'absorption ne contribuent pas au phénomène EXAFS. On doit lui attribuer normalement une valeur fixe dépendant du numéro atomique de l'atome absorbeur.

Les affinements des spectres expérimentaux porteront donc généralement sur la détermination de la nature, du nombre et des distances des atomes rétrodiffuseurs ainsi que sur la dispersion de ces distances, aussi bien statique que dynamique.

3. Enregistrement des échantillons

Les échantillons ont été étudiés en XAS au synchrotron (SOLEIL). (Figure 119 et Figure 120)

Les spectres de XAS au seuil K du Fer ont été enregistrés sur la ligne de lumière ROCK de SOLEIL en mode transmission et à température ambiante. Le rayonnement monochromatique a été obtenu à l'aide d'un cristal double de Si (111).

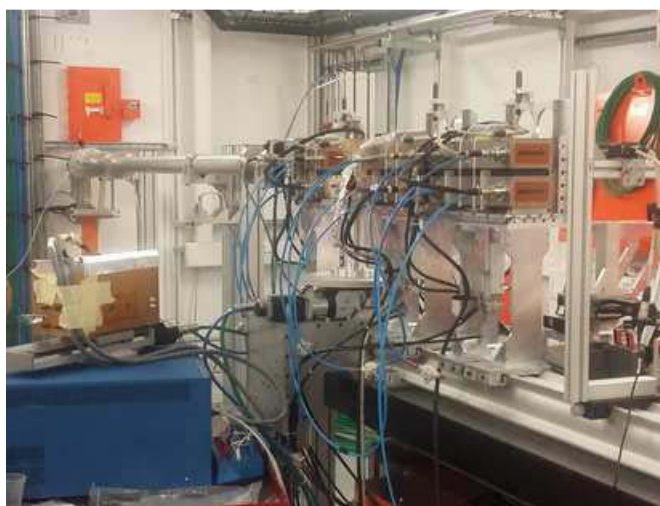


Figure 119 : Photo du poste expérimental de la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL

Les spectres XANES et EXAFS ont été traités en utilisant le logiciel Athéna.(110) Pour le XANES, chaque échantillon est enregistré en même temps qu'une feuille de fer métallique servant de référence pour la calibration en énergie des spectres. Pour l'analyse, une ligne de base linéaire a été utilisée pour la région de pré seuil et soustraite des spectres qui ont été également normalisés. Les données ont été calibrées en énergie en plaçant le maximum de la première dérivée de la feuille de fer à 7112 eV.

Pour l'analyse EXAFS, la ligne de base du pré seuil a été soustraite en utilisant une fonction linéaire. La ligne de base de post-seuil a été déterminée grâce à l'utilisation de l'algorithme Autobk avec un rayon de coupure $R_{bkg} = 1$ et un poids de $k = 3$ pour isoler les oscillations EXAFS $\chi(k)$. Le signal EXAFS extrait $\chi(k)$ a été pondéré en k^3 pour faire ressortir les oscillations de haute énergie et a ensuite subi une transformée de Fourier sur une gamme de k allant de 2,5 à 13 \AA^{-1} avec utilisation d'une fenêtre de Hanning (ΔK) de 1,0 \AA^{-1} ou de Kaiser-bessel ($dk=2$), obtenant ainsi l'amplitude des battements des spectres EXAFS dans l'espace R . La modélisation par EXAFS a entièrement été réalisée par Mme Stéphanie BELIN, Ingénieur de recherche au synchrotron Soleil.

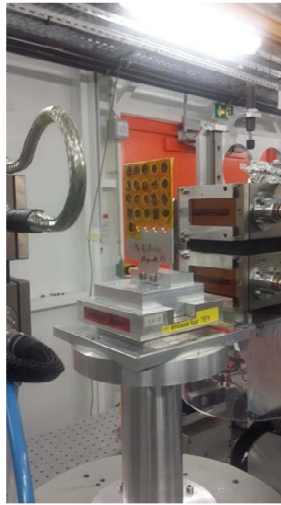


Figure 120 : Photo du passeur d'échantillons ex-situ

4. Tests électrochimiques préalables pour les échantillons ex-situ

La première partie de l'étude du mécanisme électrochimique a été réalisée sur des échantillons ex-situ des phases pyrochlore, rhomboédrique et HTB. Cependant, avant de commencer à préparer les différents échantillons, nous avons réalisé quelques tests électrochimiques afin de définir les conditions idéales de cyclage et de mise en forme des électrodes. Ces tests ont été nécessaires en raison de la durée importante des cyclages (faible densité de courant en oxydation) présentés dans les chapitres précédents qui nécessite d'être réduite pour obtenir de nombreux échantillons en un temps limité. Ces tests ont également été utiles pour résoudre des problématiques comme le choix d'un collecteur compatible avec la XAS (impossibilité d'utiliser un collecteur habituel en acier inoxydable car contenant du fer !). Il est important de noter que nous avons choisi de mener ces tests sur la phase HTB en raison des quantités importantes de matériau disponibles.

Parmi les facteurs contraignant l'analyse au synchrotron SOLEIL, on dénombre le cyclage en température (60 °C habituellement), nous avons voulu tester la cyclabilité de nos composés à température ambiante. La Figure 121 présente donc le cyclage galvanostatique obtenu en pile bouton (composition d'électrode similaire à celle présentée en annexe 3.1.) avec un collecteur en acier inoxydable à température ambiante entre 2,1 et 4,1 V et avec une densité de courant de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation. Cependant, les capacités obtenues dans ces conditions sont très faibles 77 mAh/g pour la première réduction et 63 mAh/g au bout de 8 cycles à comparer à 237 mAh/g et 152 mAh/g, respectivement pour un cyclage à 60 °C.

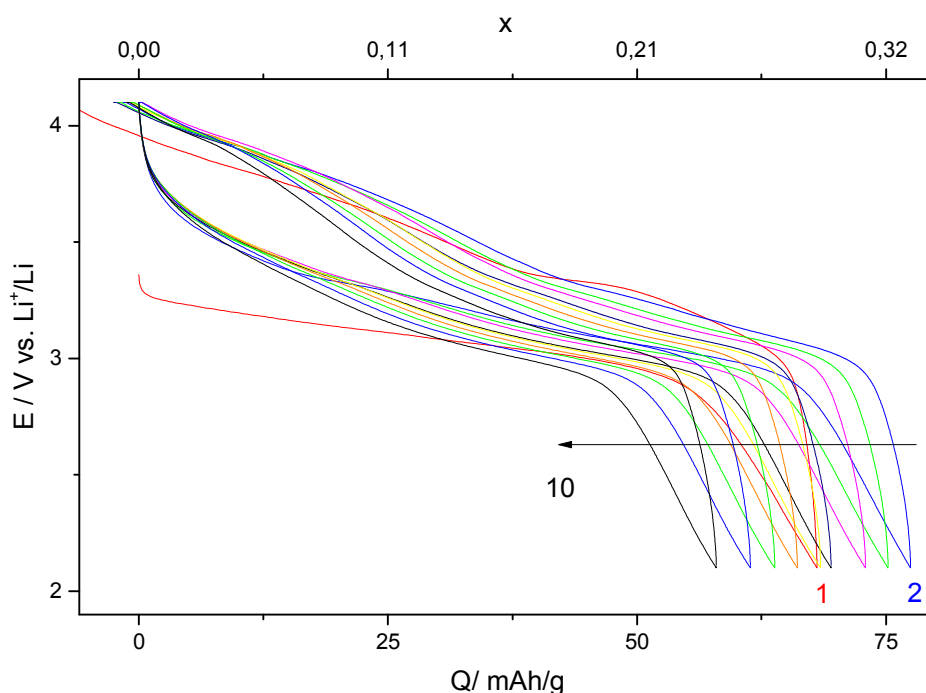


Figure 121 : Cyclage galvanostatique de HTB-FeF₃ entre 2,1-4,1 V à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation à température ambiante

Au regard de ces résultats, il est évident qu'il n'est pas satisfaisant de faire cycliser les échantillons à température ambiante. Un autre facteur limitant l'analyse au synchrotron réside dans la faible densité de courant utilisée en oxydation, nous avons donc choisi de l'augmenter pour voir l'impact sur la cyclabilité et les performances. Pour cela, la Figure 122 présente le cyclage de la phase HTB en pile bouton avec la même formulation d'électrode entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et 10 mA/g en oxydation à 60 °C.

Ainsi, on peut voir que l'augmentation de la densité de courant conduit à une diminution des capacités, mais que nous avons jugé acceptable pour cette étude car elle permettait de s'adapter au temps imparti pour l'analyse *operando*. Les capacités obtenues dans ces conditions sont 114 mAh/g pour la première réduction et 80 mAh/g au bout de 8 cycles à comparer à 237 mAh/g et 152 mAh/g, respectivement pour un cyclage à 2 mA/g en oxydation. L'augmentation de la densité de courant à 20 mA/g à la fois en réduction et en oxydation a également été testée mais cette valeur trop importante rend difficile la cyclabilité de la pile.

L'augmentation de la densité de courant à 10 mA/g en oxydation semble donc être le bon compromis pour la réalisation des échantillons *ex-situ* comparables à des conditions *operando*.

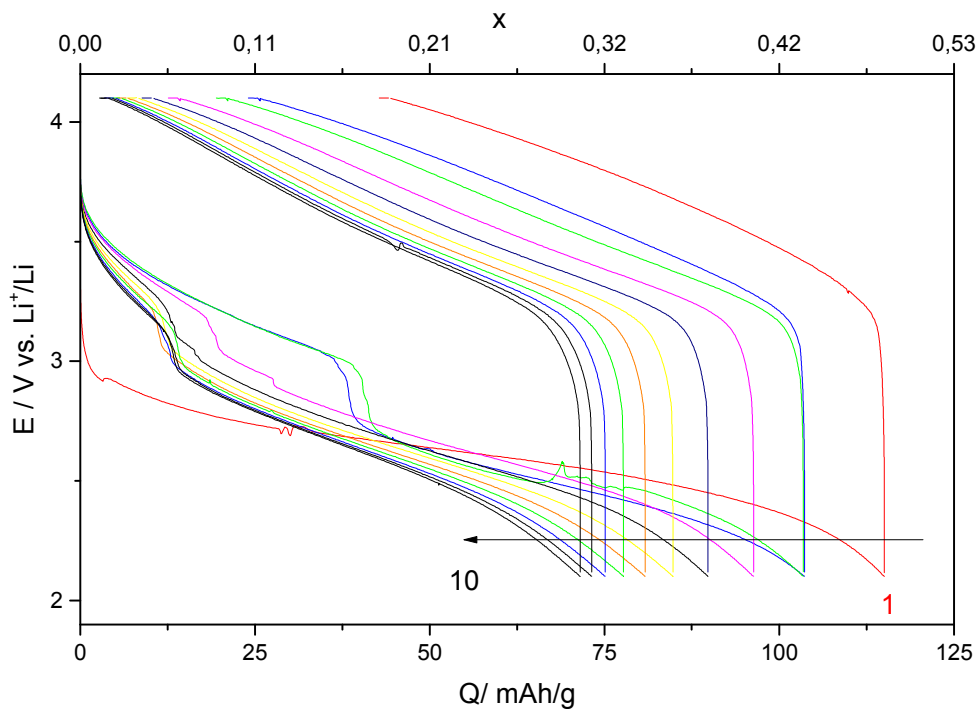


Figure 122 : Cyclage galvanostatique de HTB-FeF₃ à 10 mA/g en réduction et en oxydation entre 2,1-4,1 V à 60 °C

Après avoir choisi la densité de courant il est important de choisir le collecteur à utiliser. En effet, ces tests ont jusqu'à présent été réalisés avec un collecteur en inox, or ce type de collecteur contient du fer, il ne peut donc pas être utilisé en XAS. Il nous faut donc un collecteur de grande pureté, pour cela nous avons trois types de collecteurs à disposition : de l'aluminium, du carbone pyrolytique, et du cuivre.

Afin de déterminer quel collecteur est le plus adapté, on a réalisé des cyclages galvanostatique dans les conditions définies précédemment. Le premier test a donc été réalisé sur un collecteur en cuivre, cependant une très faible cyclabilité a été obtenue avec ce matériau très certainement en raison de la très mauvaise adhérence du dépôt sur le collecteur. Nous avons ensuite testé de l'aluminium (Figure 123), l'adhérence était elle aussi très mauvaise néanmoins nous avons pu observer une cyclabilité avec une bonne capacité de première réduction (>200 mAh/g) mais une très mauvaise tenue en cyclabilité (55 mAh/g au bout de 10 cycles) et une très forte hystérèse.

Enfin nous avons également testé un dernier type de collecteur : le carbone pyrolytique. Cette fois l'adhérence du dépôt été bien meilleure et les courbes de charge et de décharge (capacités et hystérèse) proches de ce que l'on a pu observer avec un collecteur en inox. (Figure 124)

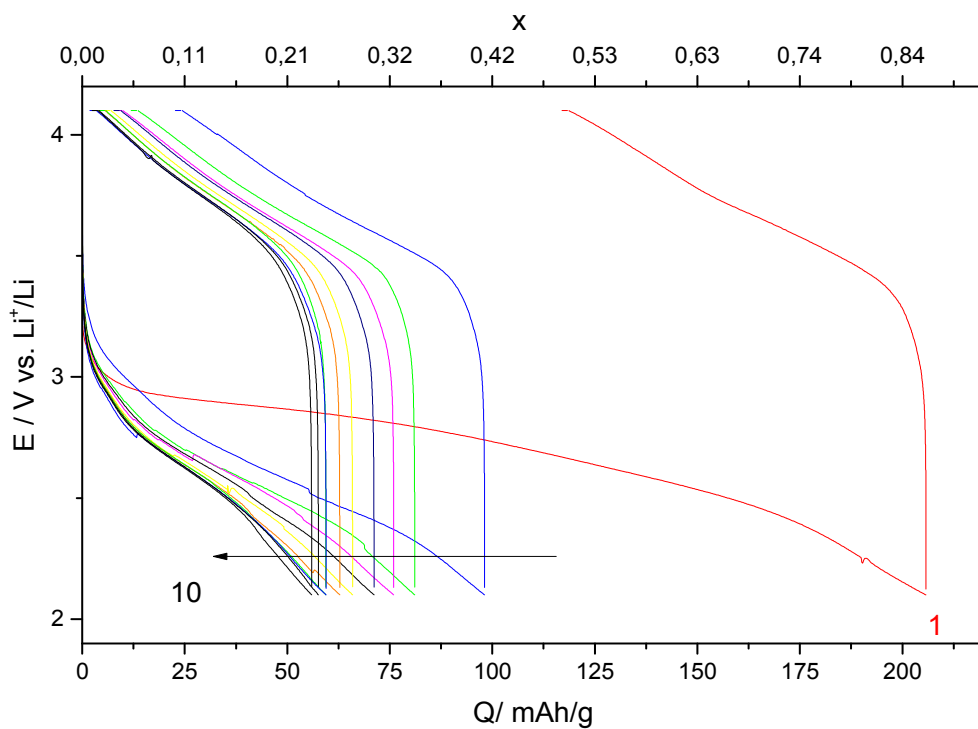


Figure 123 : Cyclage galvanostatique de HTB-FeF₃ à 10 mA/g en réduction et en oxydation entre 2,1-4,1 V à 60 °C sur collecteur en aluminium

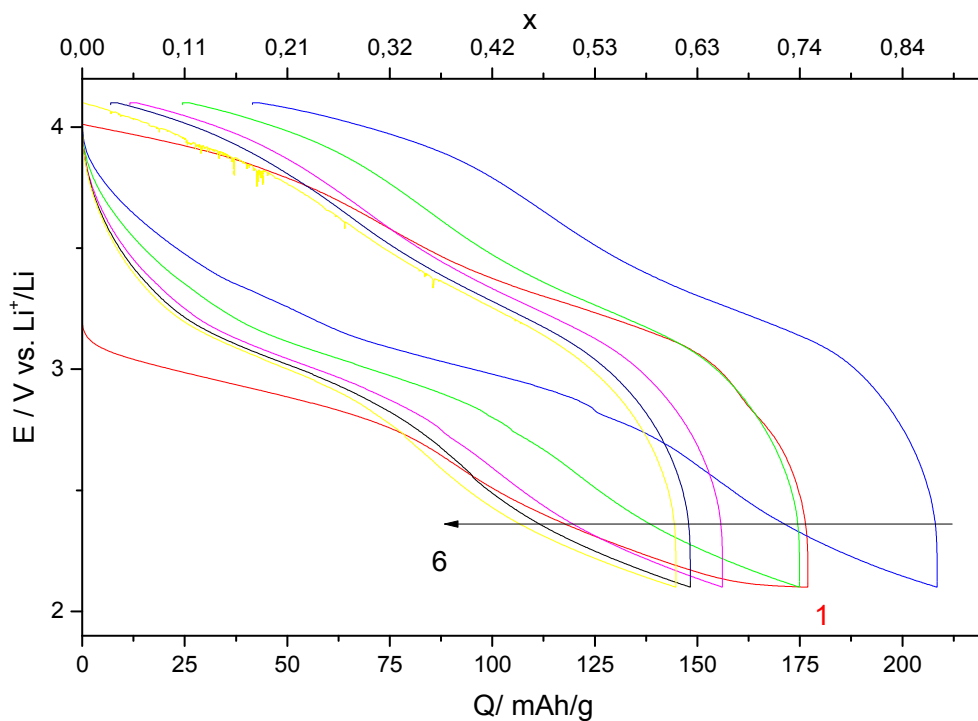


Figure 124 : Cyclage galvanostatique de HTB-FeF₃ à 10 mA/g en réduction et en oxydation entre 2,1-4,1V à 60°C sur collecteur en carbone

Ainsi après l'ensemble de ces tests, nous avons pu définir les conditions de cyclages des piles bouton pour la réalisation des échantillons ex-situ. Autrement dit avec une composition d'électrode identique à celle présentée en annexe mais déposée sur collecteur en carbone. Les cyclages ont été fait à 60 °C entre 2,1 V et 4,1 V à 10 mA/g en réduction et en oxydation.

5. Résultats XAS : échantillons ex-situ

5.1. Echantillons de référence

Pour réaliser cette étude, les échantillons ont été testés comme électrode en piles bouton et déchargés/chargés jusqu'à des valeurs de potentiels définis. Les piles ont ensuite été démontées de façon à récupérer les électrodes (dépôts + collecteur carbone) puis scotchés entre deux morceaux de kapton afin de ne pas être au contact de l'air.

Pour ces échantillons, seule la partie XANES su spectre d'absorption sera étudiée afin d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation du fer et sur la symétrie locale autour du fer. Ainsi, pour que les données obtenues puissent être exploitées, il a fallu également passer dans les mêmes conditions d'analyses des échantillons dits de « références », c'est-à-dire des échantillons de grande pureté et dont les degrés d'oxydation sont différents et bien connus afin de comparer leurs spectres d'absorption avec celui des échantillons ex-situ. Pour cela nous avons choisi les trois variétés allotropiques de FeF_3 : pyr- FeF_3 , r- FeF_3 et HTB- FeF_3 , dont le fer est au degré (III). Il nous fallait également un composé de degré d'oxydation (II), de ce fait nous avons utilisé un FeF_2 commercial et pour le fer 0 nous avons utilisé une feuille de fer métallique très pure.

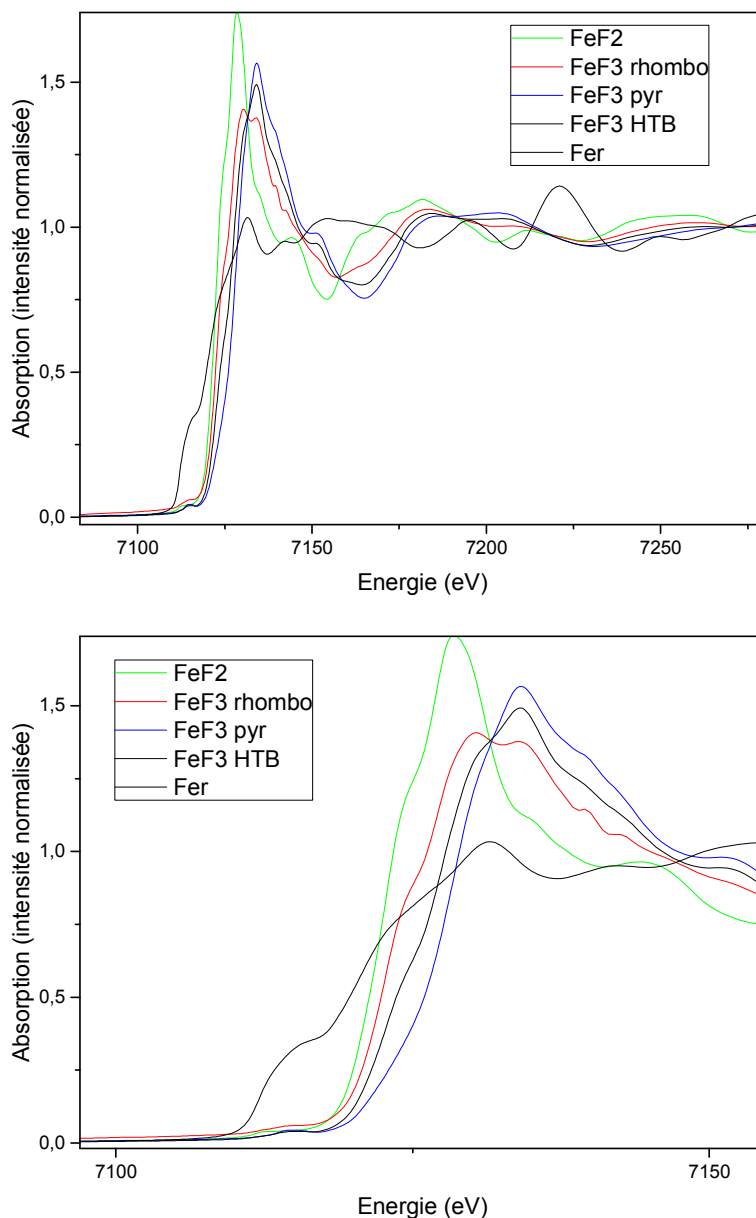


Figure 125 : Spectres d'absorption au seuil K du Fer des composés de référence

La Figure 125 présente le spectre d'absorption (μ) des échantillons de référence en fonction de l'énergie. Ces spectres ont été au préalable calibrés en énergie puis normalisés à l'aide d'une fonction mathématique et du logiciel « Athena ».

Tableau 53 : Evolution de l'énergie de la raie blanche du spectre d'absorption des composés de références.

| Référence | E (eV) |
|----------------------------|--------|
| FeF₂ | 7128 |
| r-FeF₃ | 7134 |
| HTB-FeF₃ | 7134 |
| pyr-FeF₃ | 7134 |

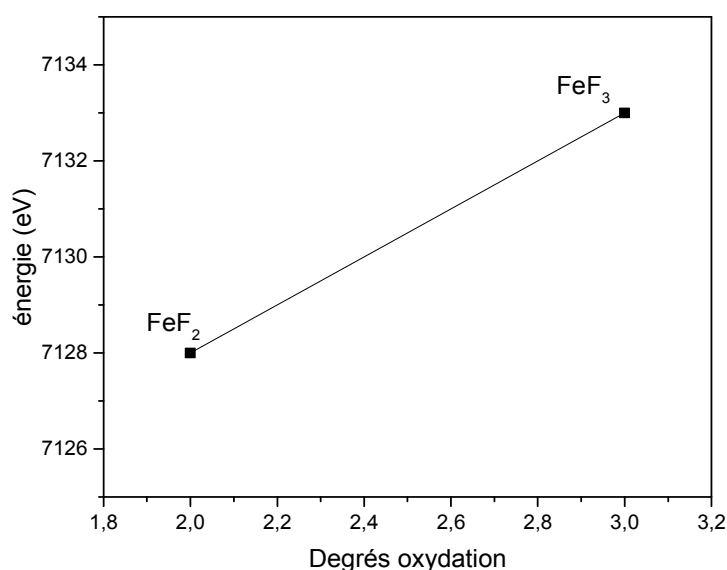


Figure 126 : Corrélations de l'état d'oxydation avec l'énergie au seuil

Pour chaque échantillon de référence, les valeurs d'énergies du point d'inflexion et de la raie blanche sont regroupées dans le Tableau 53 de façon à pouvoir tracer une abaque qui servira à déterminer le degré d'oxydation des échantillons ex-situ. Cependant, le fer métallique ne figure pas sur cette figure car l'environnement du fer est totalement différent à celui de FeF₂ et FeF₃ avec différentes contributions, la loi de Kunzli (qui montre que l'énergie augmente de façon linéaire en fonction du degré d'oxydation) n'est donc pas applicable. Pour la suite, nous déterminerons le degré d'oxydation uniquement pour les composés qui n'ont pas de contribution métallique.

5.2. Résultats XAS : phase r-FeF₃

Nous avons, pour la phase rhomboédrique étudié le cyclage en insertion sur trois cycles. Sur les trois décharges, nous avons réalisé à chaque fois deux points : 2,9 V et 2,1 V et

deux points en oxydation : 3,6 V et 4,1 V. La Figure 127 présente les spectres d'absorption des trois fins de réduction à 2,1V (à gauche) ainsi que les références FeF_3 et FeF_2 et (à droite) les spectres d'absorption obtenus en fin d'oxydation à 4,1V.

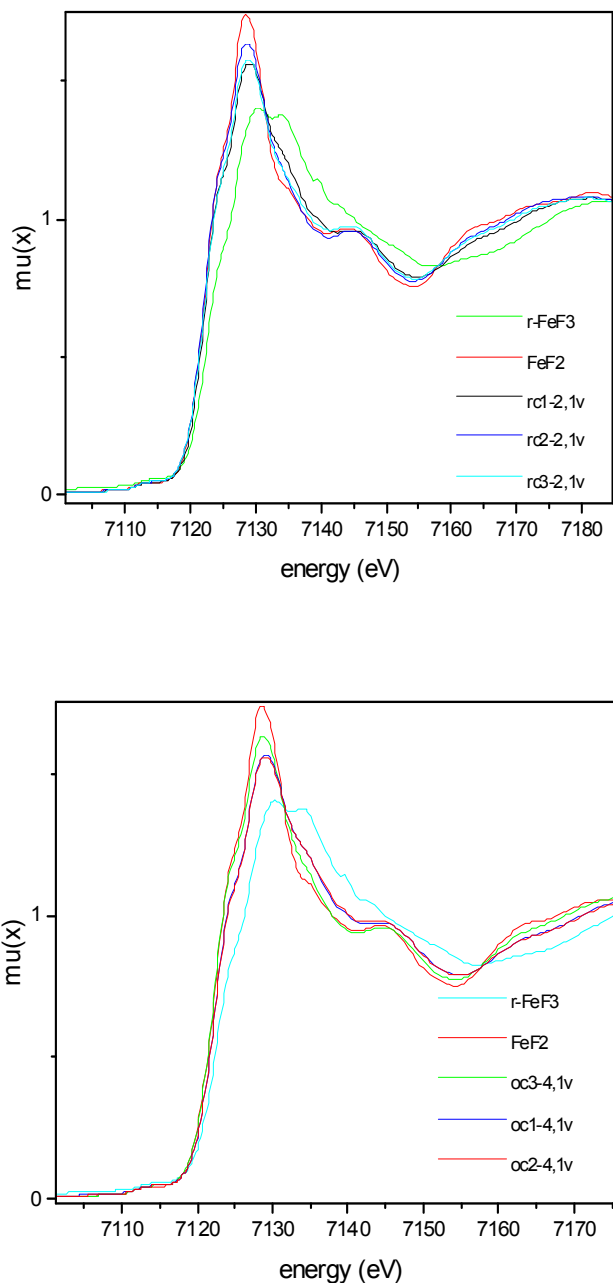


Figure 127 : Spectres d'absorption des échantillons ex-situ au seuil K du fer de la phase r- FeF_3 cyclés en insertion

Les spectres obtenus en fin de réduction ne montrent pas la présence de fer métallique, on est donc bien dans un processus d'insertion. En revanche, en fin d'oxydation,

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

les valeurs d'énergie de la raie blanche montrent que l'on ne revient pas au degré d'oxydation III du fer (III) mais plutôt à un mélange de fer(II) et fer(III).

Tableau 54 : Evolution de l'énergie de la raie blanche du spectre d'absorption et degré d'oxydation du composé.

| Echantillons | N° de cycle | Etat d'arrêt | Tension d'arrêt (V) | E (eV) | x | Degré oxydation |
|--------------|-------------|--------------|---------------------|--------|-----|-----------------|
| rc1-2,9V | 1 | réduction | 2,9 | 7130,8 | 0,1 | 2,6 |
| rc1-2,1V | 1 | réduction | 2,1 | 7129,0 | 1 | 2,2 |
| oc1-3,6V | 1 | oxydation | 3,6 | 7129,0 | 0,4 | 2,2 |
| oc1-4,1V | 1 | oxydation | 4,1 | 7129,2 | 0,5 | 2,25 |
| rc2-2,9V | 2 | réduction | 2,9 | 7128,8 | 0,3 | 2,15 |
| rc2-2,1V | 2 | réduction | 2,1 | 7128,8 | 0,4 | 2,15 |
| oc2-3,6V | 2 | oxydation | 3,6 | 7129,0 | 0,3 | 2,2 |
| oc2-4,1V | 2 | oxydation | 4,1 | 7129,2 | 0,4 | 2,25 |
| rc3-2,9V | 3 | réduction | 2,9 | 7129,2 | 0,4 | 2,25 |
| rc3-2,1V | 3 | réduction | 2,1 | 7129,0 | 1 | 2,2 |
| oc3-3,6V | 3 | oxydation | 3,6 | 7128,8 | 0,1 | 2,15 |
| oc3-4,1V | 3 | oxydation | 4,1 | 7128,8 | 0,3 | 2,15 |

Le Tableau 54 présente, pour chaque échantillon, la valeur du maximum de l'intensité du pic d'absorption en énergie et le degré d'oxydation correspondant, obtenu grâce à l'abaque (Figure 126). Ainsi, on peut voir que les variations du degré d'oxydation sont très faibles et semblent se stabiliser autour de 2,2. Le taux de lithiation x a été obtenu grâce aux courbes électrochimiques associées à chaque point.

5.3. Résultats XAS : phase HTB-FeF₃

La phase HTB-FeF₃ a également été étudiée en insertion sur les trois premiers cycles. Ainsi on a réalisé les points suivants : 2,9 V et 2,1 V en réduction (rc1, rc2 et rc3) et 3,6 V et 4,1 V en oxydation (oc1, oc2 et oc3). La Figure 128 présente la superposition des spectres d'absorption obtenus en fin de réduction à 2,1V ainsi que les références FeF₂ et HTB-FeF₃ (à gauche) et les spectres d'absorption obtenus en fin d'oxydation à 4,1 V (à droite). Ainsi on peut voir que hormis le rc2-2,1 V, les spectres d'absorption en fin de réduction se superposent plutôt bien à celui du FeF₂, on peut penser que l'on a majoritairement du fer(II) ce qui est en accord avec nos prédictions.

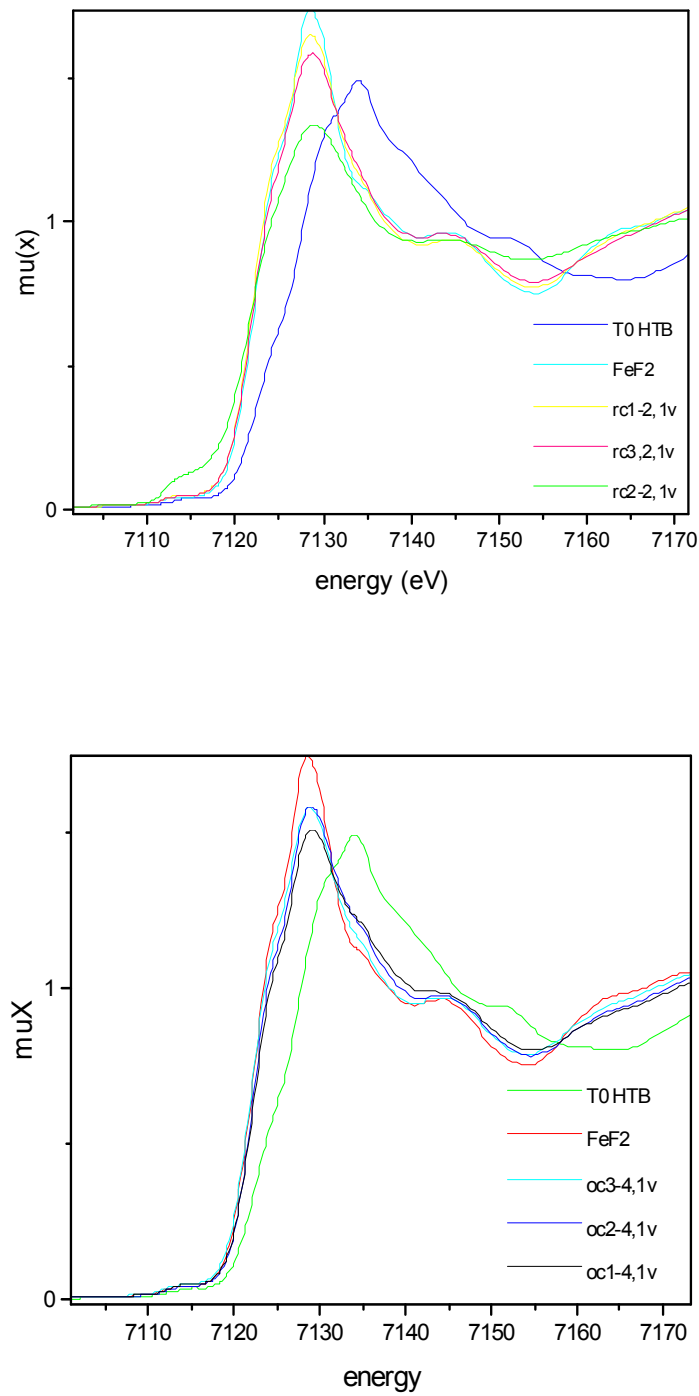


Figure 128 : Spectres d'absorption des échantillons ex-situ au seuil K du fer de la phase HTB-FeF₃ cyclés en insertion

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

Tableau 55 : Evolution de l'énergie de la raie blanche du spectre d'absorption et le degré d'oxydation du composé.

| Echantillons* | E (eV) | x | Degré oxydation |
|---------------|--------|-----|-----------------|
| rc1-2,9V | 7128,8 | 0,6 | 2,15 |
| rc1-2,1V | 7128,6 | 0,8 | 2,1 |
| oc1-3,6V | 7129,0 | 0,1 | 2,2 |
| oc1-4,1V | 7129,0 | 0,1 | 2,2 |
| rc2-2,9V | 7128,8 | 0,3 | 2,15 |
| rc2-2,1V | 7129,2 | 1 | 2,25 |
| oc2-4,1V | 7129,0 | 1 | 2,2 |
| rc3-2,9V | 7129,0 | 0,2 | 2,2 |
| rc3-2,1V | 7128,6 | 0,7 | 2,1 |
| oc3-3,6V | 7129,2 | 0,1 | 2,25 |
| oc3-4,1V | 7128,8 | 0,5 | 2,15 |

*Oc pour arrêt en oxydation, rc pour arrêt en réduction puis numero de cycle puis tension de coupure

Le Tableau 55 présente pour chaque échantillon la valeur en énergie de la raie blanche et la correspondance en degré d'oxydation obtenue grâce à l'abaque. Cependant, les variations du degré d'oxydation restent très faibles, il est donc délicat de définir une tendance lors du cyclage.

5.4. Résultats XAS : phase pyr-FeF₃

La phase pyr-FeF₃ a également été étudiée en insertion sur les trois premiers cycles. Ainsi on a réalisé les points suivants : 2,9 V et 2,1 V en réduction (rc1, rc2 et rc3) et 3,6 V et 4,1 V en oxydation (oc1, oc2 et oc3). La Figure 129 présente la superposition des spectres d'absorption obtenus en fin de réduction à 2,1 V ainsi que les références FeF₂ et HTB-FeF₃ (à gauche) et les spectres d'absorption obtenus en fin d'oxydation à 4,1V (à droite).

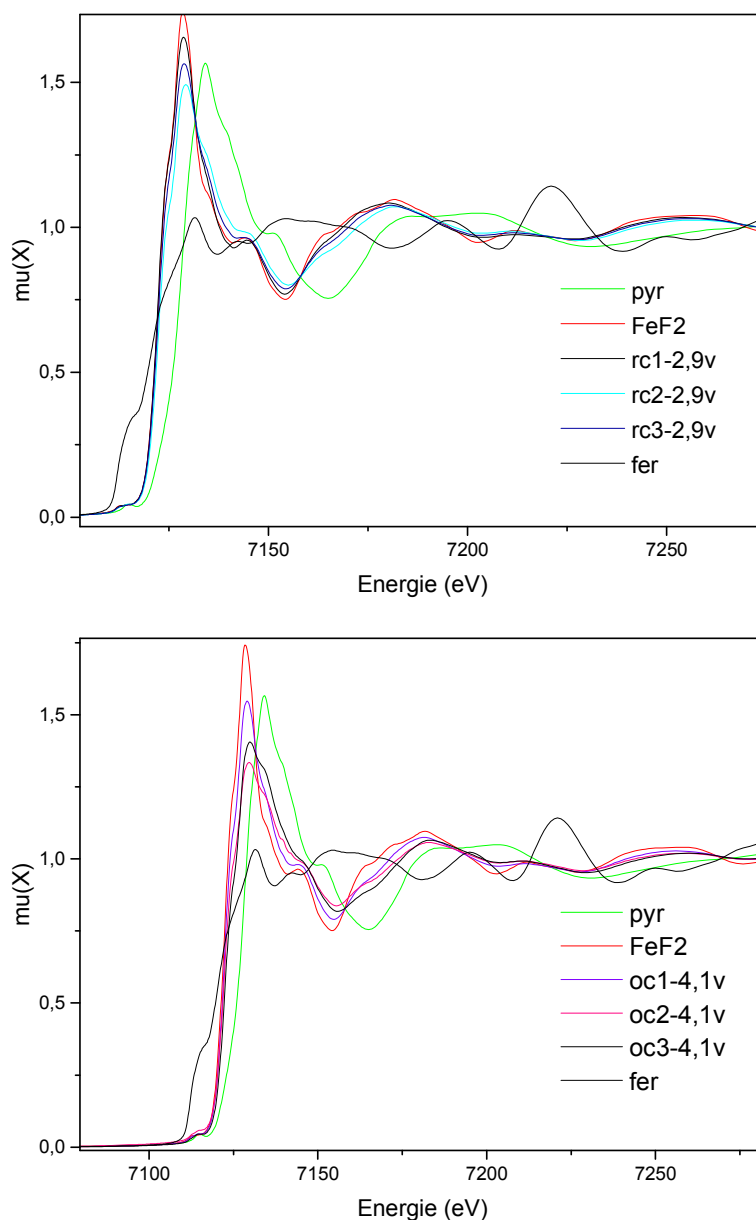


Figure 129 : Spectres d'absorption des échantillons ex-situ au seuil K du fer de la phase pyr-FeF₃ cyclés en insertion

Tableau 56 : Evolution de l'énergie de la raie blanche du spectre d'absorption et degré d'oxydation du composé.

| Echantillons* | E (eV) | x | Degré oxydation |
|---------------|--------|-----|-----------------|
| rc1-2,9V | 7128,6 | 1 | 2,1 |
| oc1-3,6V | 7129,2 | 0,2 | 2,25 |
| oc1-4,1V | 7128,8 | 0,5 | 2,15 |
| rc2-2,9V | 7129,2 | 0,1 | 2,25 |
| oc2-3,6V | 7128,4 | 0,2 | 2,05 |
| oc2-4,1V | 7129,3 | 0,4 | 2,26 |

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

| | | | |
|-----------------|--------|-----|------|
| rc3-2,9V | 7129,0 | 0,1 | 2,2 |
| rc3-2,1V | 7128,6 | 0,3 | 2,1 |
| oc3-3,6V | 7129,2 | 0,1 | 2,25 |
| oc3-4,1V | 7129,9 | 0,5 | 2,4 |

*Oc pour arrêt en oxydation, rc pour arrêt en réduction puis numero de cycle puis tension de coupure

Le Tableau 56 présente pour tous les échantillons, leurs correspondances en degrés d'oxydation et les valeurs en énergie de la raie blanche. Comme pour les phases HTB et r-FeF₃, nous pouvons dire que les variations des degrés d'oxydation observées restent très faibles et se stabilisent autour de 2,2.

En conclusion nous avons pu réaliser une étude ex-situ des trois phases de référence de FeF₃, cependant pour chaque échantillon, le XANES nous montre que le degré d'oxydation des différents composés est toujours stable autour d'une même valeur : 2,2. Néanmoins, il faut noter que les spectres d'absorption de ces échantillons ont été obtenus en ex-situ, il faut donc prendre en compte la relaxation qui a eu lieu entre le cyclage du matériau et le démontage de la pile. Ce problème a déjà été mis en évidence et est expliqué pour une autre famille de composés : TiSnSb(111). L'absence de résultats clairs pour les échantillons ex-situ montre bien l'intérêt d'étudier les matériaux in-operando, méthode qui a été utilisée pour la suite de ce travail.

6. Résultats XAS : cellule operando

6.1. Introduction

L'étude du mécanisme électrochimique par XAS operando a pu être menée sur deux cellules en simultané. Afin de se placer dans les conditions de cyclage idéales, les cellules ont été placées dans une boîte chauffante développée pour ce travail à 60 °C.

Sur chaque cellule un enregistrement sur trois points différents a été réalisé dans le but de voir si les évolutions structurales observées sont identiques en tous points de l'électrode.

Nous avons choisi d'étudier dans une cellule la phase rhomboédrique et dans la deuxième la phase pyrochlore. Pour la phase rhomboédrique nous avons choisi d'étudier uniquement la première réduction et à la fois la réduction et l'oxydation pour la phase pyrochlore.

6.2. Cellule operando

Pour anticiper et évaluer le comportement de nos matériaux dans la cellule operando, celle-ci nous a été envoyée et a pu être testée en amont des mesures sur la ligne ROCK.

La cellule operando est une cellule de type swagelok dont les extrémités comportent des fenêtres de béryllium quasi invisibles pour le faisceau. Cependant, pour réussir à faire cycliser nos matériaux au sein d'une telle cellule, nous nous sommes heurtés à de nombreux échecs et problèmes techniques. Il a fallu prendre en compte différents paramètres comme l'étanchéité de la cellule limitée dans le temps ou le relâchement de la pression des pistons qui entraînait une baisse du potentiel au fil de la relaxation.

En outre, même après avoir pris en compte ces paramètres, la recharge de la pile était impossible jusqu'au moment où le problème fut identifié : lors de la décharge le joint d'étanchéité se dégradait au contact de l'électrolyte. Après avoir échangé le joint de la cellule par du téflon, la cyclabilité fut possible. Néanmoins, comparé à un cyclage en pile bouton la cellule operando présentait une polarisation importante : entre 0,8 et 1 V. (voir Figure 130)

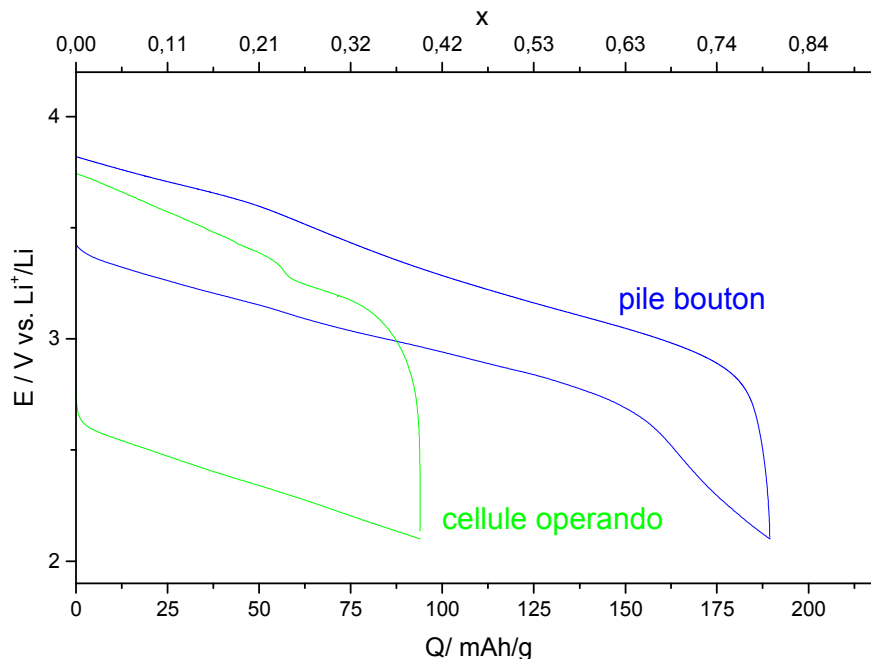


Figure 130 : Comparaison de la première charge et décharge en mode galvanostatique de la phase pyrochlore en pile bouton (bleu) et en cellule operando (vert) entre 2,1 et 4,1 V à 10 mA/g

Comme on peut le voir, la polarisation étant très importante, pendant l'operando, il est donc nécessaire de descendre à un potentiel plus bas si l'on souhaite observer l'insertion

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

complète d'un Li^+ . Pour cela nous sommes descendus à 0,8V pour la phase pyrochlore et 1 V pour la phase rhomboédrique.

6.3. Electrochimie

Le temps de disponibilité du faisceau étant limité il a fallu réfléchir à un moyen d'insérer et de désinsérer un lithium rapidement. Le cyclage galvanostatique étant trop lent par rapport au temps imparti, la solution qui a été envisagée est la potentiostampérométrie. Ainsi, en imposant un potentiel on force le lithium à s'insérer dans la structure du matériau. La vitesse d'insertion peut être différente par rapport à un cyclage où la densité de courant est imposée, il est donc possible que les phases formées soient différentes. Cependant la vitesse de formation des phases que nous avons observées étant plus rapide il est possible que cette démarche conduise à l'identification de phases lithiées plus stables d'un point de vue structurale et qui, si elles étaient synthétisées pourraient permettre un gain non négligeable en cyclabilité.

Pour l'étude du mécanisme électrochimique de la phase pyrochlore, le système est parti en réduction jusqu'à l'échange complet d'un électron, pour cela nous avons appliqué un potentiel de 1 V pour insérer $x=0,5$. Cependant la cinétique de réaction pour insérer un lithium était trop lente, nous avons donc imposé un potentiel de 0,8V pour arriver à un électron. Pour l'étude de l'oxydation nous avons ensuite imposé un potentiel de 4,1 V. (Figure 131 et Figure 132) En revanche pour l'étude de la première réduction de la phase rhomboédrique une palier à 1 V a été suffisant pour échanger un électron. (Figure 133)

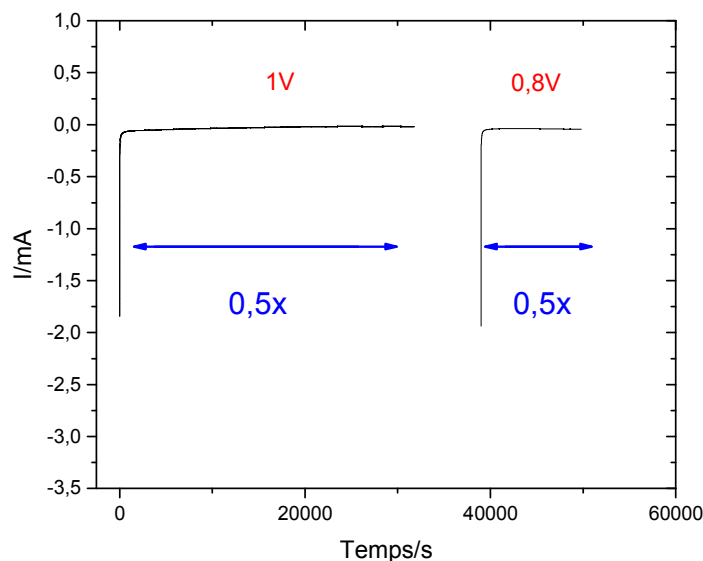


Figure 131 : Potentiostampérométrie de la phase pyrochlore en réduction

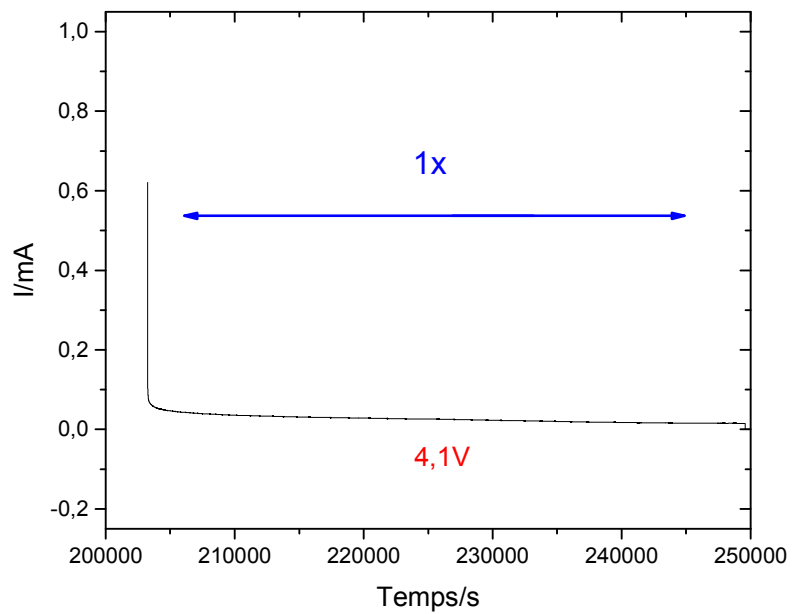


Figure 132 : Potentiostampérométrie de la phase pyrochlore en oxydation

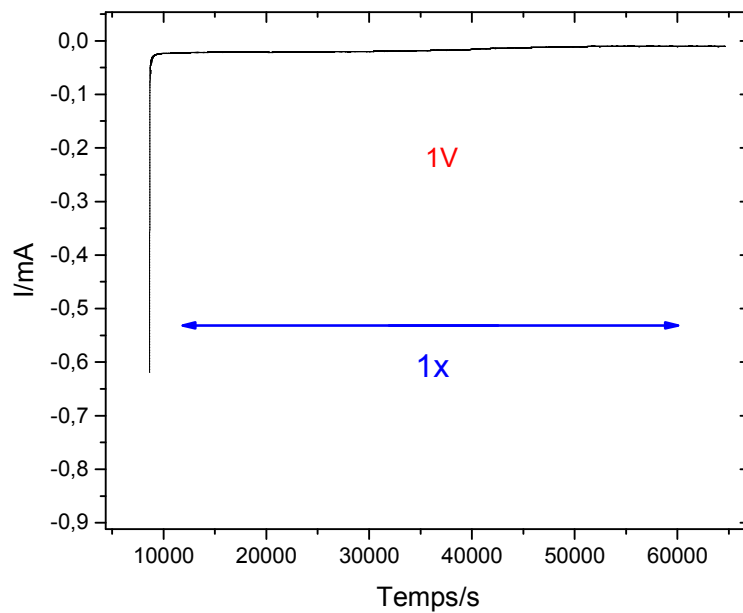


Figure 133 : Potentiostampérométrie de la phase rhomboédrique en réduction

6.4. XAS operando

L'enregistrement des spectres s'effectue avec le monochromateur Si(111) Quick-EXAFS de ROCK à 2 Hz qui donc va générer un spectre EXAFS toutes les 0,5 secondes. Pour obtenir un spectre de bonne qualité (rapport signal sur bruit suffisant) nous avons choisi de moyenner les données à 57 spectres et nous avons vérifié bien sûr qu'il n'y avait pas d'évolution entre le premier et le cinquante-septième spectre brut ni pour la phase rhomboédrique ni pour la phase pyrochlore que cela soit en réduction ou en oxydation.

Pendant l'expérience nous avons tout d'abord enregistré trois points sur la cellule contenant l'électrode pyrochlore en restant cinq minutes en chaque point (Figure 134) puis la seconde cellule est déplacée automatiquement sous le faisceau pour sonder trois points sur l'électrode r-FeF₃. Le potentiel électrochimique étant appliqué en continu, il se passe environ 30 minutes avant de revenir sur le premier point de la première cellule. Compte-tenu de la lenteur de l'évolution électrochimique de ces systèmes, notre façon de procéder a été adaptée à la fois pour permettre de suivre les évolutions structurales et électroniques attendues mais aussi de vérifier en plusieurs points que le mécanisme électrochimique mesuré et suivi, correspondait bien à l'ensemble de l'électrode, et aussi, troisième avantage, d'éviter l'endommagement des électrodes sous faisceau.

Pour extraire tout le bénéfice qu'offre la grande quantité de données enregistrées, des outils de normalisation et de calibration ont été développés sur ROCK et une analyse chimométrique a été réalisée par Stéphanie Belin de l'équipe ROCK (technique présentée en annexe 4.2.).

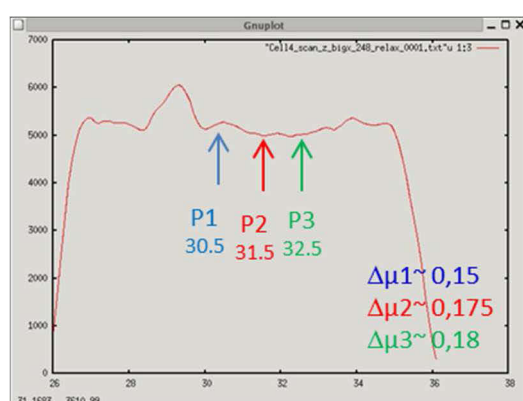


Figure 134 : Vue schématique des trois points où sont collectées les données (à droite) et intensité mesurée après la cellule en déplaçant verticalement la cellule sous le faisceau (à gauche). Les sauts aux seuils correspondants sont indiqués pour la phase pyrochlore à titre d'exemple.

6.5. XANES operando des phases pyrochlore et rhomboédrique

La Figure 135 présente l'ensemble des spectres moyennés pour la réduction de la phase pyrochlore (gauche) et de la phase rhomboédrique (droite). De cette façon on peut voir que l'on a bien une évolution des spectres d'absorption au fur et à mesure de l'insertion du lithium.

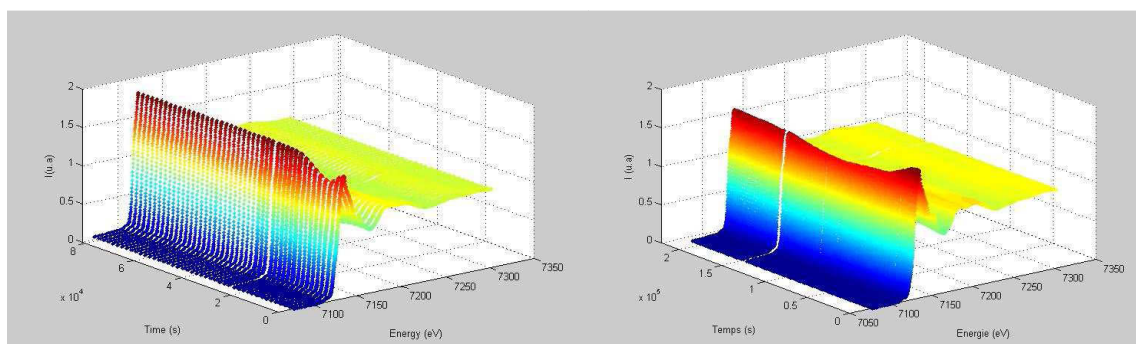
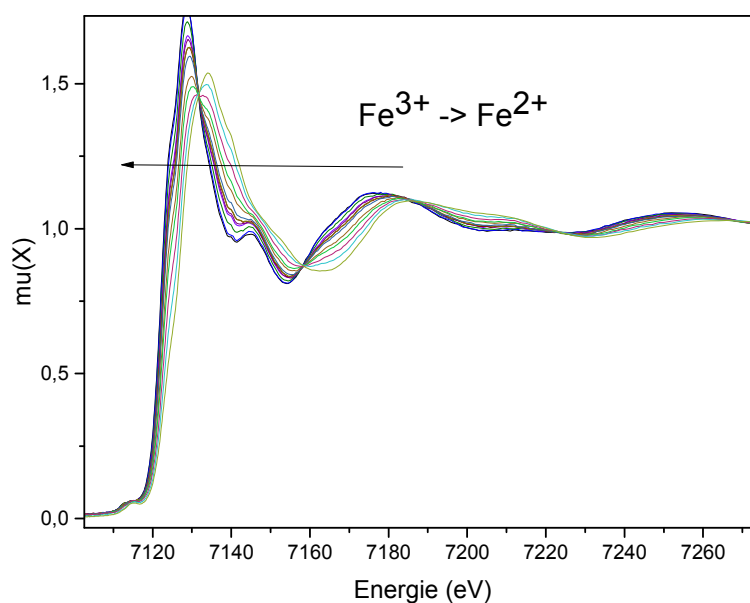


Figure 135 : Spectres d'absorption de la phase pyrochlore (à gauche) et de la phase rhomboédrique (à droite) pendant la réduction

La Figure 136 présente les spectres d'absorption lors d'évolution notables pour la phase pyrochlore en réduction et en oxydation. Ainsi, si on regarde l'évolution de la position en énergie du maximum d'absorption, on peut voir que l'on a bien la complète réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} si l'on reporte la valeur d'énergie (7128 eV) sur l'abaque présentée dans la partie précédente. Si l'on procède de la même façon, on peut voir que ce phénomène est totalement réversible en fin d'oxydation puisque l'on obtient bien du Fe^{3+} .



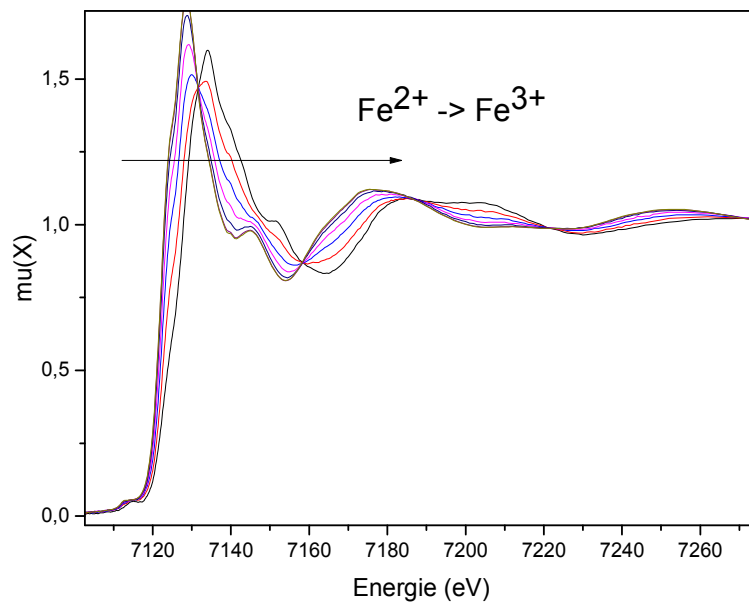


Figure 136 : Spectres XANES en réduction puis en oxydation de la phase pyrochlore

De façon similaire, la Figure 136 présente l'évolution des spectres d'absorption de la phase rhomboédrique, obtenus pendant la réduction. Ainsi, si on regarde l'évolution de l'emplacement en énergie du maximum d'absorption on peut voir que l'on a bien la complète réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} si l'on reporte la valeur d'énergie sur l'abaque présentée dans la partie précédente.

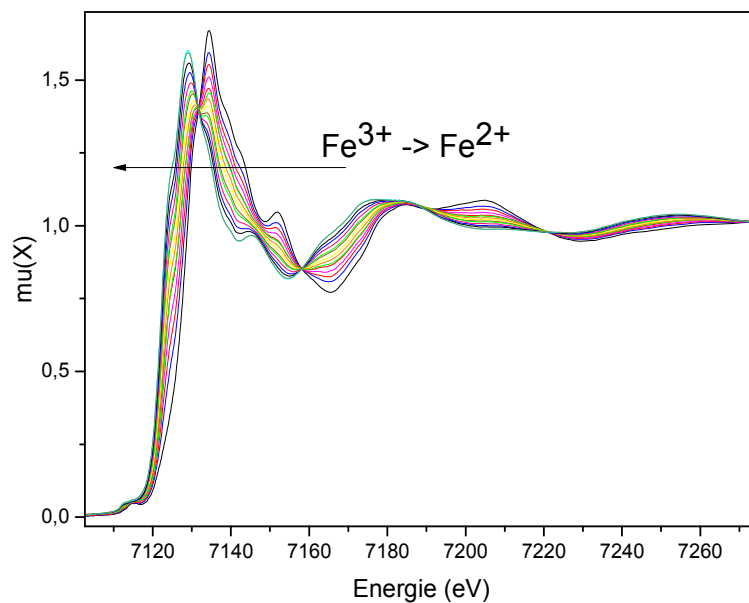


Figure 137 : Spectres XANES en réduction de la phase rhomboédrique

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

A partir de ces résultats, il est possible d'utiliser des techniques d'analyses par chimométrie basées sur des méthodes dites multivariées issues de l'algèbre linéaire. Ces analyses permettent d'estimer le nombre de composants nécessaires pour définir un mélange de phases inconnues et impliquées dans une réaction, de les identifier (reconstruction par exemple ici des spectres XAS pour chaque composant) et de suivre les évolutions de ces composants pendant la réaction étudiée. Cette technique a été mise en œuvre par Stéphanie Belin au synchrotron SOLEIL (technique présentée en annexe 4.2.).

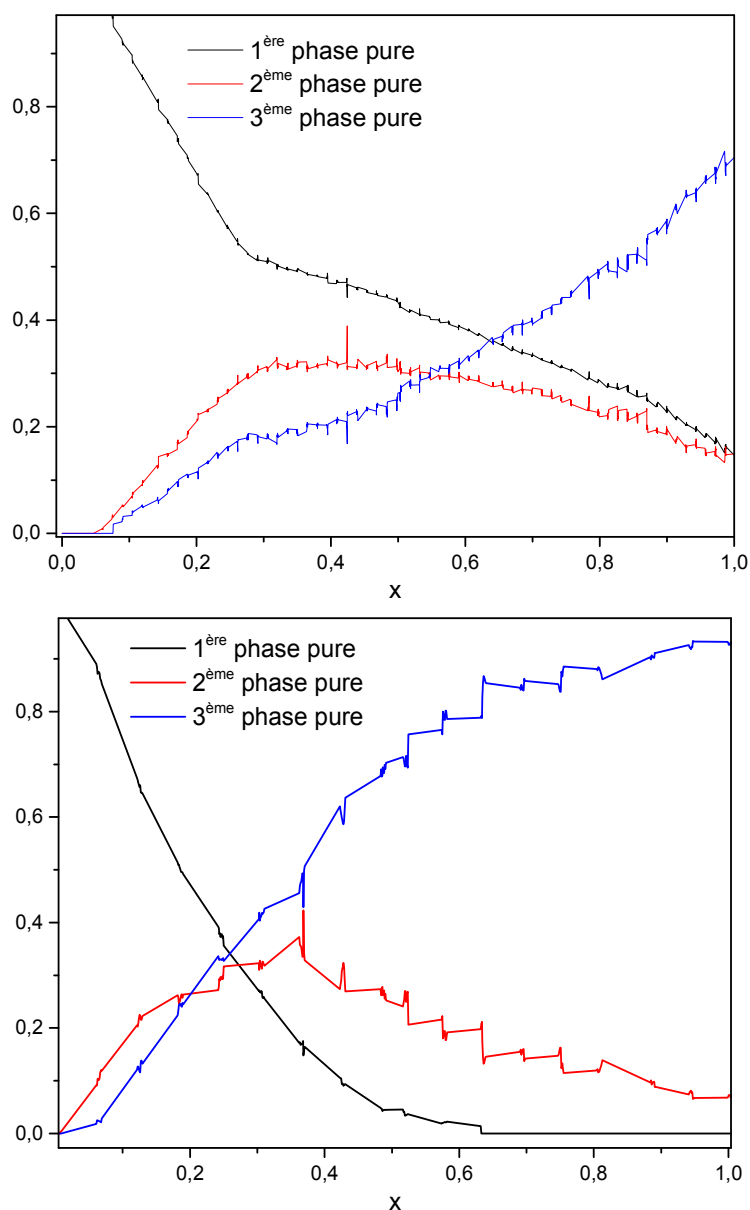


Figure 138 : évolution des trois phases formées lors de la décharge pour la phase pyrochlore (en bas) et pour la phase rhomboédrique (en haut)

Il a ainsi été possible d'identifier l'évolution de trois phases pendant la réduction de la phase pyrochlore et de la phase rhomboédrique pendant l'oxydation de la phase pyrochlore. La Figure 138 présente les résultats obtenus.

On peut voir que lors de la réduction, on a systématiquement l'évolution de trois phases, dont le maximum de la deuxième apparaît lorsque l'on a inséré 0,25 x, ewt qui pourrait correspondre à la phase $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ comme indiqué dans la littérature.(97,112) En revanche, l'évolution des phases est différente entre FeF_3 pyrochlore et FeF_3 rhomboédrique, en particulier avec la présence de deux pentes différentes pour la première phase de r- FeF_3 contrairement à l'évolution de la première phase de pyr- FeF_3 . A première vue, ces résultats semblent indiquer un mécanisme électrochimique différent entre ces deux structures.

De la même façon, pour l'oxydation de la phase pyrochlore (Figure 139), on observe également l'apparition d'une deuxième phase dont le maximum est atteint à un stade de délithiation de 0,35 x. Ainsi, la réduction de la phase pyrochlore et son oxydation semblent mettre en jeu à chaque fois trois phases.

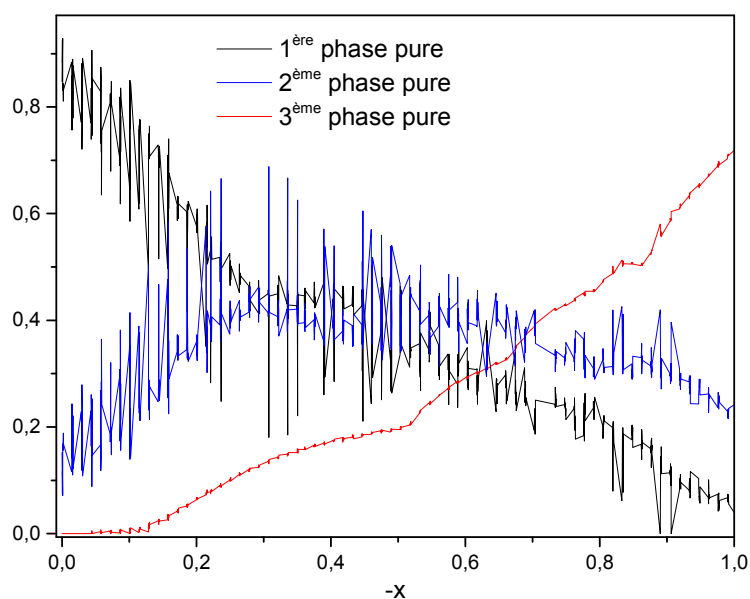


Figure 139 : évolution des trois phases formées lors de la charge pour la phase pyrochlore

6.6. EXAFS operando

A partir des résultats précédents, on peut extraire les spectres EXAFS de chaque phase pure. La Figure 140 présente les résultats obtenus pendant la réduction de la phase pyrochlore (en bas) et de la phase rhomboédrique (en haut).

Pour la phase pyrochlore on peut voir que l'on a bien trois phases de structure différentes (en particulier au niveau de la deuxième sphère de coordination) contrairement à la phase pyrochlore où la deuxième phase et la troisième phase semblent très proches d'un point de vue structural (EXAFS). La Figure 141 montre également les TF des trois phases obtenues pendant l'oxydation de la pyrochlore. On peut voir que les spectres sont similaires à la réduction et la TF de la troisième phase similaire à celui de la phase pyrochlore de départ.

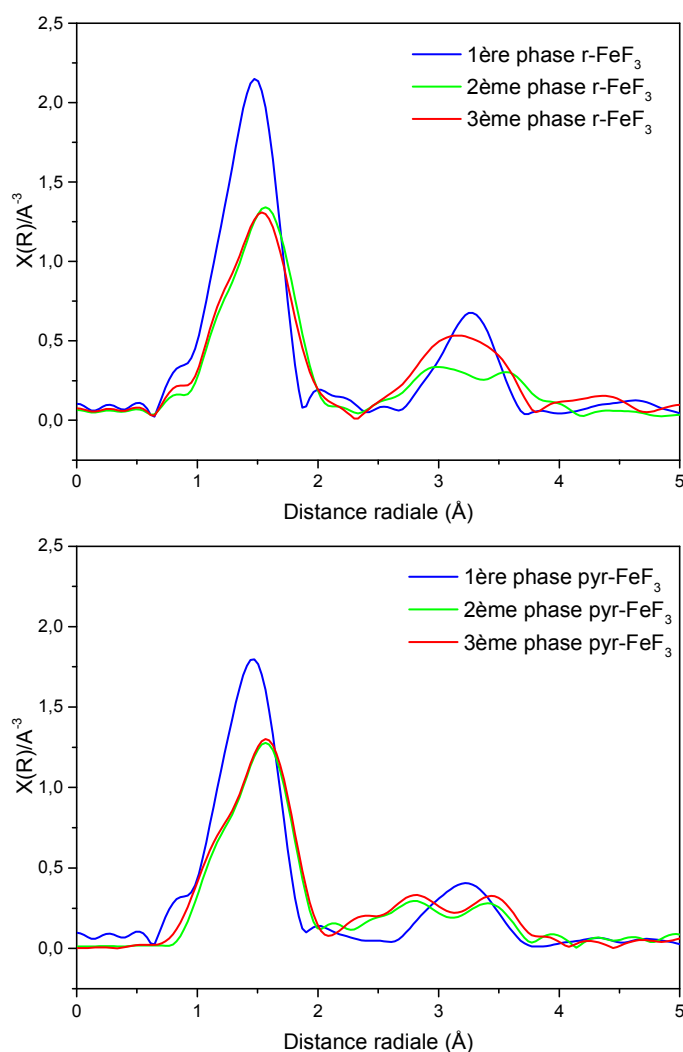


Figure 140 : TF des spectres EXAFS des trois phases pures pour FeF₃ pyrochlore (en bas) et pour FeF₃ rhomboédrique (en haut)

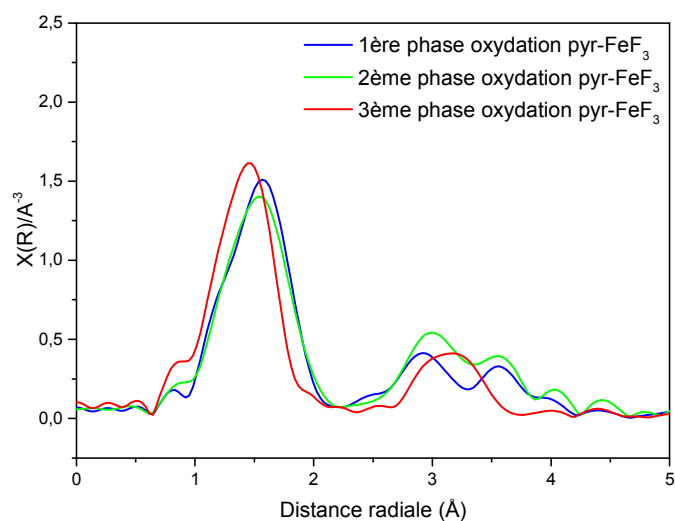


Figure 141 : TF des spectres EXAFS des trois phases pures pendant l'oxydation de FeF_3 pyrochlore

En revanche, si on compare les TF de ces phases on peut voir que celles obtenues pour la phase r- FeF_3 et celles obtenues pour la phase pyr- FeF_3 sont différentes. Il semble donc que la structure de départ a une influence sur le mécanisme électrochimique, étant donné que l'on a deux structures différentes et que le mécanisme électrochimique est différent.

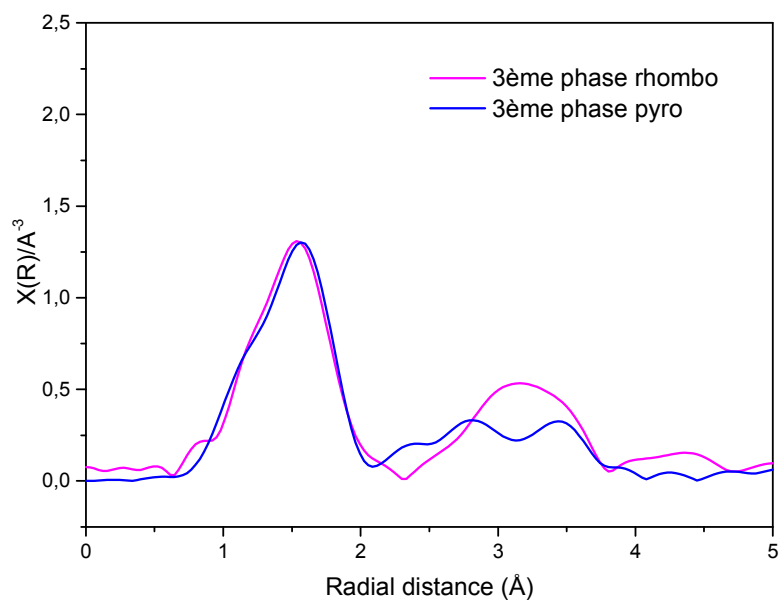


Figure 142 : TF des spectres EXAFS de la troisième phase pour FeF_3 pyrochlore (en bleu) et pour FeF_3 rhomboédrique (rose)

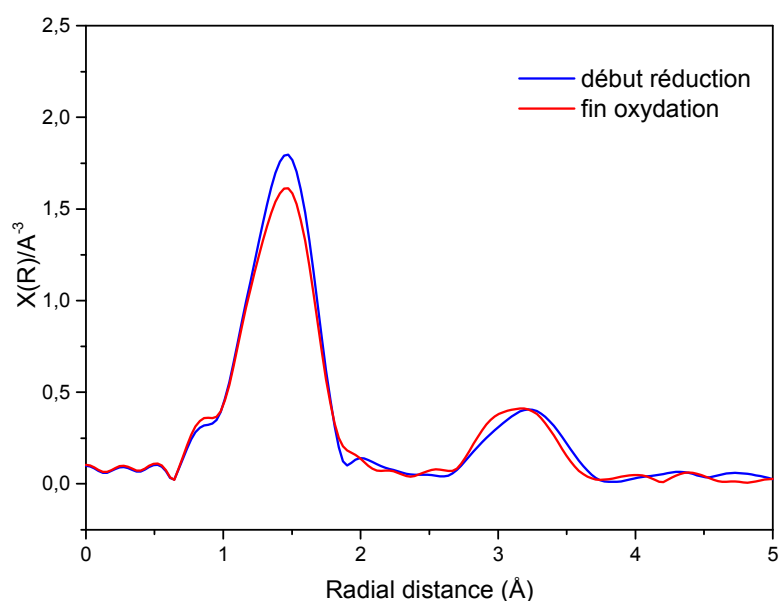


Figure 143 : TF des spectres EXAFS de la première phase obtenue lors de la réduction FeF_3 pyrochlore (en bleu) et pour la phase obtenue en fin d'oxydation (rouge)

Afin d'identifier les différentes phases formées lors de l'insertion du lithium, les spectres EXAFS des phases pures ont été modélisés à l'aide du logiciel ARTEMIS et de fiches cif de toutes les phases lithiées ou non lithiées à base de fluorures de fer.

Le Tableau 57, présente les paramètres de modélisation obtenus, et montre que la structure de la première phase correspond bien à la phase $r\text{-FeF}_3$. La modélisation a été validée par un R_f de 0,00523 (Figure 144). Pour les autres phases, différentes hypothèses ont été testées comme FeF_2 . La modélisation semble montrer que les phases 2 et 3 présentent une structure similaire de type $\text{Li}_{0,92}\text{FeF}_3$ à la différence que plus la phase contient du lithium, plus il est nécessaire de prendre en compte les chemins de diffusion du lithium dans la modélisation. Ainsi la modélisation est validée avec un R_f de 0,00443 (Figure 145) pour la deuxième phase et 0,00156 (Figure 146) pour la troisième phase.

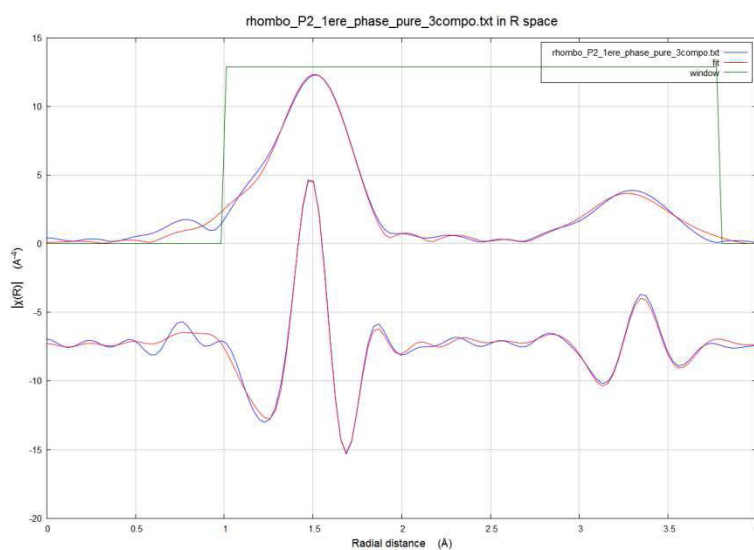


Figure 144 : Résultat de la simulation pour la phase 1 issue de la MCR-ALS dans l'espace des R (distance pseudo-radiale). Le spectre expérimental est dessiné en bleu et le résultat de la simulation en rouge Rf= 0.00523

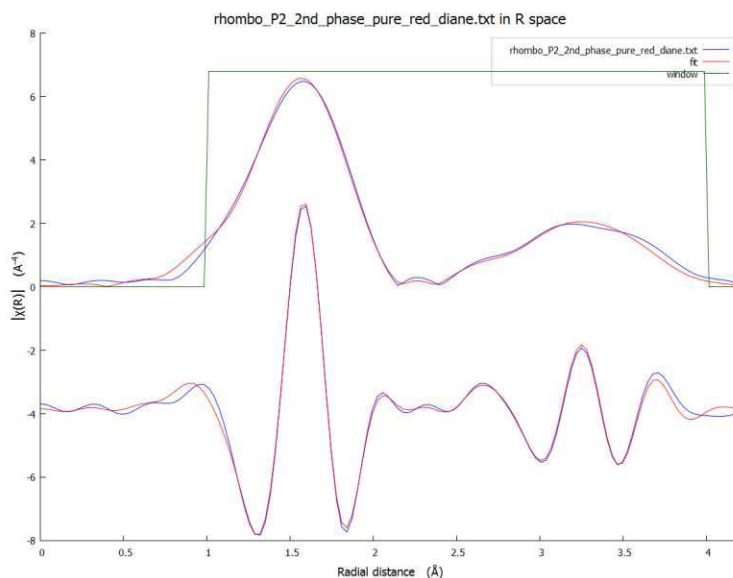


Figure 145 : Résultat de la simulation pour la phase 2 issue de la MCR-ALS dans l'espace des R (distance pseudo-radiale). Le spectre expérimental est dessiné en bleu et le résultat de la simulation en rouge Rf= 0,00156

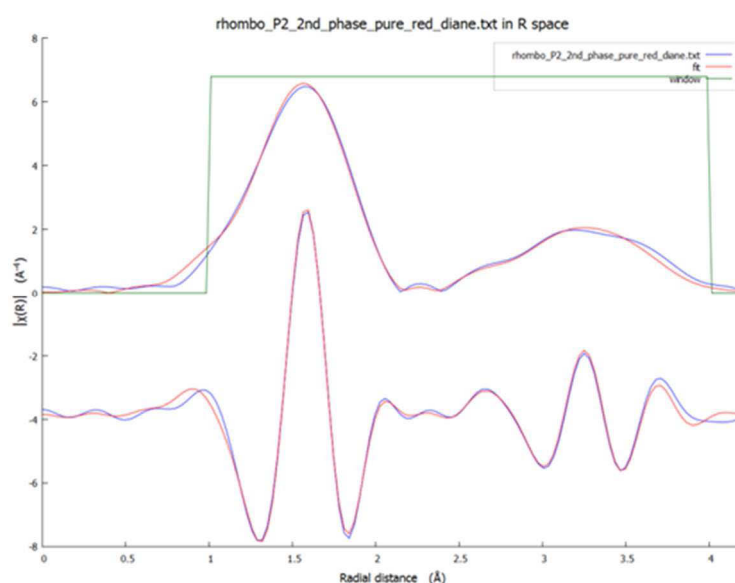


Figure 146 : Résultat de la simulation pour la phase 3 issue de la MCR-ALS dans l'espace des R (distance pseudo-radiale). Le spectre expérimental est dessiné en bleu et le résultat de la simulation en rouge $R_f = 0,00443$

Tableau 57 : Paramètres de modélisation des phases pures obtenus à partir du logiciel ARTEMIS lors de la décharge de la phase r-FeF₃

| | 1 ^{ère} phase | 2 ^{ème} phase | 3 ^{ème} phase | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|--|--|----------------|-------|------|----|---------|------|-----------|-----|---------|------|-------|----|---------|------|------------|-----|---------|------|------|----|---------|------|-----------|-----|---------|------|--|-------|---|----------------|-------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|---|-------|---|----------------|-------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|
| groupe d'espace | R-3C | R3C (Li _{0,92} FeF ₃) | R3C (Li _{0,92} FeF ₃) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rf (facteur d'accord) | 0,00523 | 0,00156 | 0,00443 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Domaine en k | 2,3 – 12 Å | 2,2-9,5 Å | 2,3 – 9,5 Å | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Domaine en R | 1 à 4 Å | 1 à 4 Å | 1 à 3,85 Å | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>6.</td><td>0,00485</td><td>1,93</td></tr> <tr><td>F1.1 F1.1</td><td>24.</td><td>0,00970</td><td>3,34</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6.</td><td>0,01371</td><td>3,71</td></tr> <tr><td>F1.1 Fe1.1</td><td>12.</td><td>0,01171</td><td>3,77</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>6.</td><td>0,01891</td><td>3,83</td></tr> <tr><td>F1.1 F1.1</td><td>12.</td><td>0,00970</td><td>3,93</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 6. | 0,00485 | 1,93 | F1.1 F1.1 | 24. | 0,00970 | 3,34 | Fe1.1 | 6. | 0,01371 | 3,71 | F1.1 Fe1.1 | 12. | 0,01171 | 3,77 | F1.2 | 6. | 0,01891 | 3,83 | F1.1 F1.1 | 12. | 0,00970 | 3,93 | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>3.</td><td>0,00810</td><td>2,09</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>3.</td><td>0,00810</td><td>2,01</td></tr> <tr><td>Li1.2</td><td>3.</td><td>0,01751</td><td>2,95</td></tr> <tr><td>F1.3</td><td>3.</td><td>0,01060</td><td>3,57</td></tr> <tr><td>F1.4</td><td>3.</td><td>0,01842</td><td>3,77</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6.</td><td>0,01313</td><td>3,77</td></tr> <tr><td>F1.5</td><td>3.</td><td>0,01847</td><td>3,66</td></tr> <tr><td>F1.6</td><td>6.</td><td>0,01847</td><td>3,99</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 3. | 0,00810 | 2,09 | F1.2 | 3. | 0,00810 | 2,01 | Li1.2 | 3. | 0,01751 | 2,95 | F1.3 | 3. | 0,01060 | 3,57 | F1.4 | 3. | 0,01842 | 3,77 | Fe1.1 | 6. | 0,01313 | 3,77 | F1.5 | 3. | 0,01847 | 3,66 | F1.6 | 6. | 0,01847 | 3,99 | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>3.</td><td>0,00721</td><td>1,97</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>3.</td><td>0,00721</td><td>2,09</td></tr> <tr><td>Li1.2</td><td>3.</td><td>0,00233</td><td>2,90</td></tr> <tr><td>F1.3</td><td>3.</td><td>0,00992</td><td>3,53</td></tr> <tr><td>F1.4</td><td>3.</td><td>0,01150</td><td>3,64</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6.</td><td>0,01065</td><td>3,69</td></tr> <tr><td>F1.5</td><td>3.</td><td>0,01150</td><td>3,96</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 3. | 0,00721 | 1,97 | F1.2 | 3. | 0,00721 | 2,09 | Li1.2 | 3. | 0,00233 | 2,90 | F1.3 | 3. | 0,00992 | 3,53 | F1.4 | 3. | 0,01150 | 3,64 | Fe1.1 | 6. | 0,01065 | 3,69 | F1.5 | 3. | 0,01150 | 3,96 |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 6. | 0,00485 | 1,93 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 F1.1 | 24. | 0,00970 | 3,34 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6. | 0,01371 | 3,71 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 Fe1.1 | 12. | 0,01171 | 3,77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 6. | 0,01891 | 3,83 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 F1.1 | 12. | 0,00970 | 3,93 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 3. | 0,00810 | 2,09 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 3. | 0,00810 | 2,01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.2 | 3. | 0,01751 | 2,95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.3 | 3. | 0,01060 | 3,57 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.4 | 3. | 0,01842 | 3,77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6. | 0,01313 | 3,77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.5 | 3. | 0,01847 | 3,66 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.6 | 6. | 0,01847 | 3,99 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 3. | 0,00721 | 1,97 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 3. | 0,00721 | 2,09 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.2 | 3. | 0,00233 | 2,90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.3 | 3. | 0,00992 | 3,53 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.4 | 3. | 0,01150 | 3,64 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6. | 0,01065 | 3,69 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.5 | 3. | 0,01150 | 3,96 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Le même travail a pu être réalisé pour la phase pyrochlore, le Tableau 58 présente les résultats des modélisations. Ainsi, la première phase obtenue pendant la décharge et la dernière obtenue en fin d'oxydation semblent correspondre à une structure pyrochlore. On peut considérer les modélisations satisfaisantes avec des R_f respectivement de 0,00717 et 0,00564.

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

De plus, des tentatives de modélisations ont été effectuées sur les autres phases formées lors de la décharge et de la charge avec les fiches cif de FeF_2 et de $\text{Li}_{0,92}\text{FeF}_3$ (voir annexe 6.2.). Les résultats obtenus permettent d'assurer que cette phase n'est pas la phase lithiée engendrée par le mécanisme électrochimique. La modélisation de ces phases montre des R_f trop élevés, qui montrent bien que celle-ci n'est pas satisfaisante.

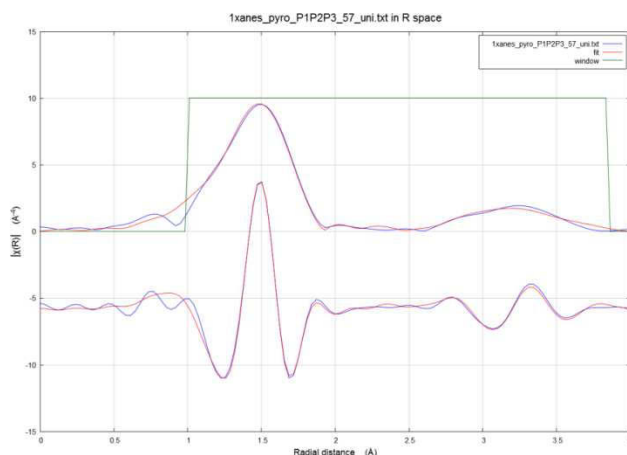


Figure 147 : Résultat de la simulation pour la phase 1 en réduction pour FeF_3 pyrochlore issue de la MCR-ALS dans l'espace des R (distance pseudo-radiale). Le spectre expérimental est dessiné en bleu et le résultat de la simulation en rouge $R_f = 0,00717$

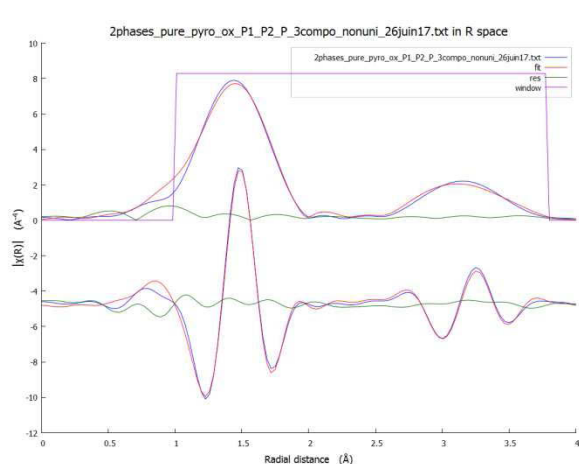


Figure 148 : Résultat de la simulation pour la phase 3 en oxydation pour la pyrochlore issue de la MCR-ALS dans l'espace des R (distance pseudo-radiale). Le spectre expérimental est dessiné en bleu et le résultat de la simulation en rouge $R_f = 0,00564$

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

Tableau 58 : Paramètres de modélisation des phases pures obtenus à partir du logiciel ARTEMIS pour la phase pyr-FeF₃

| | 1 ^{ère} phase réduction | 3 ^{ème} phase oxydation |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| groupe d'espace | Fd-3m | Fd-3m |
| Rf (facteur d'accord) | 0,0069 | 0,00564 |
| Domaine en k Domaine en R fit | 2,3 à 12 Å 1 à 3,85 Å | 2,2 à 9,5 Å 1 à 3,85 Å |
| | Atome N s ² R (Å) | Atome N s ² R (Å) |
| | F1,1 6. 0,00671 1,93 | F1.1 6. 0,00872 1,93 |
| | Fe1.1 6. 0,02023 3,82 | F1.1 F1.1 24. 0,01743 3,17 |
| | F1.2 6. 0,01672 3,54 | Fe1.1 6. 0,01964 3,71 |
| | F1.1 F1.1 24. 0,01342 3,21 | F1.2 6. 0,02203 3,49 |
| | F1.1 Fe1.1 12. 0,01683 3,67 | F1.1 Fe1.1 12. 0,01853 3,63 |

7. Conclusion

Dans le cadre de ce dernier chapitre, nous avons pu nous intéresser à l'étude du mécanisme électrochimique de fluorures de fer. Ce travail a pu être réalisé par spectroscopie d'absorption des rayons X, grâce à l'obtention d'un temps de faisceau sur la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL. Ainsi deux études ont été menées en parallèle : l'étude d'échantillons ex-situ sur les trois phases de références de FeF₃ et une étude « operando » réalisée sur les phases pyrochlore et rhomboédrique. Les résultats de ces travaux nous ont permis de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation d'une technique « operando » par rapport à une étude ex-situ en raison des changements structuraux induits par la relaxation des échantillons ex-situ.

L'étude « operando » a permis de collecter une quantité très importante de données acquises au cours du cyclage et nous a permis d'observer la réduction du fer(III) en fer(II) pendant la réduction puis l'oxydation totale du fer(II) en fer(III). De plus, la combinaison linéaire (MCR-ALS) réalisée en collaboration avec Stéphanie Belin, nous a permis d'observer l'évolution de trois phases lors de la décharge et de la charge. Ensuite le traitement et la modélisation du signal EXAFS de chacune de ces phases nous a montré que les mécanismes électrochimiques de la phase pyrochlore et de la phase rhomboédrique sont différents et que ceux-ci dépendent de la structure de départ. Ainsi nous avons réussi à identifier la formation de la phase Li_{0,92}FeF₃ lors de la décharge de la phase r-FeF₃. La modélisation de la phase obtenue en fin d'oxydation (pour la phase pyrochlore), nous montre le retour à la structure de départ de la phase pyrochlore. En outre, les tentatives de modélisations des phases obtenues lors de la décharge et la charge de la phase pyrochlore nous ont montrées que celles-ci correspondent aux structures Li_{0,92}FeF₃ et FeF₂. Par la suite, il sera donc nécessaire d'approfondir la modélisation de ces phases avec par exemple l'utilisation de

Chapitre V : Etude du mécanisme électrochimique de l'insertion

nouvelles fiches cif comme $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ ou avec la structure pyrochlore en prenant en compte les chemins de diffusion du lithium, dans le cas où on aurait formation d'une solution solide : hypothèse fortement probable en raison de la diminution constante du pourcentage de la première phase en fonction du taux de lithiation (Figure 138).

Le choix de se focaliser uniquement sur la phase pyrochlore et sur la phase rhomboédrique a été fait de façon stratégique par rapport à la littérature. Cependant depuis ce travail, il est intéressant de noter qu'une étude basée sur un positionnement similaire a été publiée.(103) Cela montre bien l'intérêt pour ces matériaux et pour notre positionnement. Néanmoins, l'originalité de la méthode de synthèse et plus particulièrement le fait que la phase pyrochlore ne soit pas hydratée permet de se démarquer des travaux déjà réalisés et constitue un choix très intéressant pour une application comme matériau d'électrode positive pour batterie Li-ion.

Ce travail ouvre le champ à de nombreuses perspectives et mérite d'être complété : pour cela du temps de faisceau supplémentaire a été demandé afin d'étudier différents aspects comme la transition entre insertion et conversion, le mécanisme électrochimique de la phase HTB- FeF_3 (afin de pouvoir comparer les trois variétés allotropiques des fluorures de fer) ou encore le mécanisme électrochimique jusqu'alors inconnu de phases lithiées comme LiFe_2F_6 (synthétisée dans le chapitre IV).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, une étude bibliographique poussée a permis de montrer tout l'intérêt des fluorures de fer comme matériaux d'électrode positive d'accumulateur lithium-ion. La diversité des variétés allotropiques, des méthodes d'obtention, des textures, des composites avec des formes carbonées font de ce sujet un travail de recherches conséquent et une forte émulation scientifique. Pour se différencier des travaux déjà menés, il faut rechercher de nouvelles voies de synthèse avant tout transposables industriellement.

Ainsi, de nouveaux matériaux fluorés à durée d'utilisation améliorée pour batteries Li-ion ont pu être développés. Cette augmentation de performances est liée à l'introduction de fluor dans la composition chimique des matériaux de batterie. De cette façon, on a pu voir que le fluorure de fer FeF_3 semble être un excellent candidat en raison de son potentiel d'oxydo réduction de 3,25V vs Li^+/Li et de sa capacité théorique de 235 mAh.g^{-1} (insertion).

Cette thèse a été menée suivant quatre grands volets : tout d'abord l'étude des trois variétés allotropiques de FeF_3 : la phase rhomboédrique $r\text{-FeF}_3$, bronze hexagonal de tungstène (HTB-FeF_3) et pyrochlore (pyr-FeF_3), l'étude de phases FeF_3 inédites, et l'étude de fluorures lithiés. Enfin un dernier volet concerne l'étude du mécanisme électrochimique de fluorures par spectrométrie d'absorption des rayons x réalisée au synchrotron SOLEIL.

A chaque fois l'étude des matériaux s'est faite avec la démarche suivante : avec tout d'abord la synthèse des fluorures de fer (le plus souvent par réaction gaz-solide avec l'utilisation du fluor moléculaire). Puis, dans un second temps, les matériaux ont été caractérisés en termes de structure et liaison chimique (à l'aide de techniques comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Mössbauer ou la diffraction des rayons X), ainsi qu'en termes de texture (par adsorption à l'azote à 77K et par Microscopie Electronique à Balayage). Enfin les propriétés électrochimiques de ces matériaux ont été évaluées par cyclage galvanostatique et par voltampérométrie cyclique. Le but de cette démarche étant de mettre en corrélation ces informations afin de comprendre quels sont les paramètres qui favorisent la diffusion du lithium dans le matériau.

Conclusion générale

Dans le cadre du deuxième chapitre, nous avons pu synthétiser différentes variétés allotropiques du fluorure de fer FeF_3 relativement pures. Ces phases ont ensuite pu être caractérisées et l'étude des performances électrochimiques nous a montré que seules les phases non hydratées, c'est-à-dire les phases pyrochlore, rhomboédrique et Bronze Hexagonale de Tungstène peuvent être chargées et déchargées. Cependant, pour ces trois phases, on a pu voir que pour un matériau de même composition chimique (FeF_3) mais de structure différente, on a des propriétés électrochimiques et des coefficients de diffusion variables. De façon générale, ce travail a permis de montrer que la phase pyrochlore présente de meilleures performances que celles présentées dans la littérature ce qui pourrait être dû à l'absence d'eau au sein du matériau. A contrario, les performances électrochimiques obtenues pour les autres phases sont moins bonnes que dans la littérature.

On a pu également voir que les résultats obtenus pour la synthèse de FeF_3 inédits à partir de précurseurs, montrent bien le lien entre texture du matériau et performances électrochimiques. Cependant, il est délicat de définir quel matériau semble être le plus prometteur pour ce type d'application en se basant uniquement sur ces résultats. Pour cela des études plus poussées seraient nécessaires, notamment en cyclabilité. Néanmoins, on peut voir que pour le composé obtenu à partir de FeSi_2 , il a été possible d'abaisser la température de synthèse de la phase r- FeF_3 à 350°C , et qu'en raison de sa texture favorable à la diffusion du lithium, ce composé présente des performances électrochimiques bien supérieures à celles obtenues dans le chapitre II. De plus, ce matériau de structure rhomboédrique présente l'avantage de ne pas exister sous forme hydratée mais de présenter des canaux favorables à la bonne diffusion du lithium, ce qui fait de lui un candidat très prometteur pour son utilisation comme matériau d'électrode positive. Au regard de ces résultats, il semble important de poursuivre les tests sur ce composé mais il semble également possible d'imaginer pouvoir synthétiser de nouveaux matériaux à partir d'autres précurseurs afin de moduler encore la texture des composés. Les performances électrochimiques au 1^{er} cycle de charge-décharge de l'ensemble des phases non hydratées sont très intéressantes car systématiquement supérieures à celles des matériaux cathodiques actuellement utilisés dans les batteries lithium ion. La cyclabilité reste à

Conclusion générale

améliorer, il faudra donc dans un deuxième temps moduler les conditions de cyclage (électrolyte, densité de courant, protocole de cyclage) de façon à cerner au mieux l'optimum de performances de ces matériaux et ainsi pouvoir trancher sur la structure et la texture optimale pour cette classe de matériau cathodique.

Dans le cadre de ce travail on a pu montrer l'intérêt des fluorures de fer pour une telle application, néanmoins, le problème majeur de FeF_3 est l'absence de lithium dans le matériau initial. Pour y remédier, le plus simple reste d'insérer du lithium au sein de fluorures de fer, afin de faciliter la commercialisation de ces matériaux. Ainsi dans le chapitre IV, nous avons pu voir les premiers résultats concernant l'utilisation de fluorure de fer contenant du lithium dans leur structure. Pour cela nous avons choisi de nous focaliser dans un premier temps sur la phase $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$. Cette phase a donc été synthétisée selon trois voies de synthèses : sol-gel, céramique et HF. Le but de cette première partie était de voir quelles étaient les conséquences de la voie de synthèse sur le matériau final. L'étude des performances électrochimiques de ces matériaux a montré que la diminution de la taille des particules a un impact, avec entre autre, une augmentation de la capacité. Parmi ces trois premiers matériaux, on a pu voir que le composé synthétisé par voie sol-gel semble se démarquer des autres. Cependant, les faibles performances obtenues et la difficulté de transposer cette méthode de synthèse à un processus industriel nous ont conduit à envisager une autre voie de synthèse : le broyage mécanique. A l'aide de cette technique nous avons ainsi pu synthétiser la phase Li_3FeF_6 mais également la phase LiFe_2F_6 . Cette dernière est une phase intéressante puisqu'elle présente à la fois du Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Le composé LiFe_2F_6 s'est révélé très prometteur et nécessitera de voir ses performances électrochimiques étudiées de façon plus poussée. De plus, comme on a pu le voir, cette voie de synthèse présente de nombreux avantages comme la facilité de mise en œuvre et la possibilité de travailler sur des quantités de matière importantes. Mais surtout il s'agit d'une méthode de synthèse qui pourrait nous permettre à l'avenir de synthétiser de nouvelles phases lithiées (avec des stœchiométries différentes) qui pourraient être plus intéressantes d'un point de vue électrochimique, afin de trouver un composé qui pourrait être transférable d'un point de vue industriel tout en alliant de bonnes performances et une bonne tenue en cyclabilité.

Conclusion générale

Enfin le premier test en système dit « complet » avec un LTO commercial comme électrode négative s'est montré très prometteur. Les conditions de cyclage et de mise en forme des électrodes restent encore à optimiser, cependant ces premiers résultats constituent la preuve de concept qu'un fluorure de fer lithié pouvant être utilisé comme matériau d'électrode positive pour batterie Li-ion.

La dernière partie de ce travail présente deux études réalisées par absorption des rayons X (XAS) sur la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL : d'un côté une étude « in operando » sur la phase pyr- FeF_3 et la phase r- FeF_3 , et d'un autre côté une étude « ex-situ » sur l'ensemble des phases de référence de FeF_3 en insertion et en conversion. Pour l'operando, nous avons choisi de nous focaliser uniquement sur ces deux phases car le mécanisme électrochimique de la phase pyrochlore n'a jamais été présenté dans la littérature. Ainsi nous avons pu voir que la phase pyrochlore et la phase rhomboédrique présentent des mécanismes électrochimiques différents. Par exemple, lors de la réduction de la phase r- FeF_3 , on a pu voir l'apparition successive de trois phases : avec en premier la présence de la phase r- FeF_3 , puis l'apparition de la phase $\text{Li}_{0,92}\text{FeF}_3$ et enfin une autre $\text{Li}_{0,92}\text{FeF}_3$ qui nécessite de prendre en compte les chemins de diffusion du lithium. En revanche, pour la pyrochlore, on a pu voir que son mécanisme électrochimique est différent de celui de la phase rhomboédrique. Cependant, l'identification des phases formées lors de la décharge et de la charge n'a pas été possible pour l'instant, néanmoins on a pu voir après modélisation, que l'on revient bien sur une structure pyrochlore en fin d'oxydation.

De façon générale, dans le cadre de cette thèse, de nombreux points restent encore à étudier comme l'étude du mécanisme électrochimique de la partie conversion de la décharge qui reste pour l'instant partiellement élucidé ou encore le mécanisme du composé LiFe_2F_6 qui n'a jamais été étudié. Pour cela du temps de faisceau supplémentaire a été demandé pour poursuivre ce travail. En termes de perspectives, il reste également à approfondir les tests de performances électrochimiques des phases de référence et des phases inédites avec par exemple de la cyclabilité. Il sera également nécessaire d'optimiser les conditions de mise en œuvre et de cyclage sur la pile complète $\text{LiFe}_2\text{F}_6/\text{LTO}$ de façon à obtenir des performances proches des valeurs théoriques.

Références

Références

1. Guyomard D, Tarascon J-M. Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries. *Adv Mater.* 1 mai 1994;6(5):408-12.
2. Whittingham MS. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science.* 11 juin 1976;192(4244):1126-7.
3. Whittingham MS. Chalcogenide battery [Internet]. US4009052 A, 1977 [cité 3 juill 2017]. Disponible sur: <http://www.google.ch/patents/US4009052>
4. *Progress in Batteries and Solar Cells.* JEC Press; 1990. book.
5. Bruce PG, Scrosati B, Tarascon J-M. *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries.* *Angewandte Chemie International Edition.* 2008;47(16):2930-46.
6. Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature.* 2001;414(6861):359-67.
7. Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ Sci.* 26 août 2011;4(9):3243-62.
8. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin.* 1 juin 1980;15(6):783-9.
9. Du Pasquier A, Plitz I, Menocal S, Amatucci G. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *Journal of Power Sources.* 27 mars 2003;115(1):171-8.
10. Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today.* 6;18(5):252-64.
11. Dahn JR, Fuller EW, Obrovac M, von Sacken U. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells. *Solid State Ionics.* août 1994;69(3):265-70.
12. Dahn JR, Sacken U von, Juzkow MW, Al-Janaby H. Rechargeable LiNiO_2 / Carbon Cells. *J Electrochem Soc.* 8 janv 1991;138(8):2207-11.
13. Rougier A, Gravereau P, Delmas C. Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J Electrochem Soc.* 4 janv 1996;143(4):1168-75.
14. Bloom I, Jones SA, Battaglia VS, Henriksen GL, Christophersen JP, Wright RB, et al. Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells. *Journal of Power Sources.* 24 nov 2003;124(2):538-50.
15. Ito Y, Ukyo Y. Performance of LiNiCoO_2 materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources.* août 2005;146(1-2):39-44.

Références

16. Xu J, Chou S-L, Gu Q, Liu H-K, Dou S-X. The effect of different binders on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 1 mars 2013;225:172-8.
17. Gao Y, Yakovleva MV, Ebner WB. Novel $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x/2\text{Mg}_x/2\text{O}_2$ Compounds as Cathode Materials for Safer Lithium-Ion Batteries. *Electrochem Solid-State Lett*. 9 janv 1998;1(3):117-9.
18. Armstrong AR, Bruce PG. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*. juin 1996;381(6582):499-500.
19. Tu J, Zhao XB, Cao GS, Zhuang DG, Zhu TJ, Tu JP. Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 by surface modification with melting impregnation method. *Electrochimica Acta*. 15 sept 2006;51(28):6456-62.
20. Cava RJ, Murphy DW, Zahurak SM. Lithium Insertion in Wadsley-Roth Phases Based on Niobium Oxide. *J Electrochem Soc*. 12 janv 1983;130(12):2345-51.
21. Fiordiponti P, Panero S, Pistoia G, Temperoni C. Nonaqueous Batteries with BiF_3 Cathodes. *J Electrochem Soc*. 4 janv 1978;125(4):511-5.
22. Wang F, Robert R, Chernova NA, Pereira N, Omenya F, Badway F, et al. Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes. *J Am Chem Soc*. 23 nov 2011;133(46):18828-36.
23. Yang Y, Zheng G, Misra S, Nelson J, Toney MF, Cui Y. High-Capacity Micrometer-Sized Li_2S Particles as Cathode Materials for Advanced Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *J Am Chem Soc*. 19 sept 2012;134(37):15387-94.
24. Le DB, Passerini S, Guo J, Ressler J, Owens BB, Smyrl WH. High Surface Area V_2O_5 Aerogel Intercalation Electrodes. *J Electrochem Soc*. 7 janv 1996;143(7):2099-104.
25. Dong W, Sakamoto JS, Dunn B. Electrochemical properties of vanadium oxide aerogels. *Sci Technol Adv Mater*. 2003;4(1):3.
26. Leblanc M, Ferey G, Chevallier P, Calage Y, De Pape R. Hexagonal tungsten bronze-type Fe^{III} fluoride: $(\text{H}_2\text{O})_{0.33}\text{FeF}_3$; crystal structure, magnetic properties, dehydration to a new form of iron trifluoride. *Journal of Solid State Chemistry*. 1983;47(1):53-8.
27. Ferey G, Leblanc M. New structural and magnetic aspects in fluoride solid state chemistry. *Journal of Fluorine Chemistry*. 1983;23(5):463.
28. Leblanc M, Maisonneuve V, Tressaud A. Crystal Chemistry and Selected Physical Properties of Inorganic Fluorides and Oxide-Fluorides. *Chem Rev*. 28 janv 2015;115(2):1191-254.

Références

29. De Pape R, Ferey G. A new form of FeF₃ with the pyrochlore structure : Soft chemistry synthesis, crystal structure, thermal transitions and structural correlations with the other forms of FeF₃. *Materials Research Bulletin*. 1986;21(8):971-8.
30. Francke L. Préparation et caractérisation d'hydroxy- et d'oxyhydroxyfluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. Correlation entre la composition/structure, la stabilité thermique et les propriétés acides. Université Bordeaux I; 2002.
31. Ferey G, Leblanc M, De Pape R, Passaret M, Bothorel-Razazi MP. Cristallisation par voie hydrothermale des fluorures FeF₃; FeF₃, H₂O; FeF₃, 3H₂O; et NH₄FeF₄. *Journal of Crystal Growth*. 1975;29(2):209-11.
32. Karraker DG, Smith PK. .alpha.- and .beta.-ferric fluoride trihydrate revisited: crystal structure and iron-57 Mossbauer spectra. *Inorg Chem*. 1 mars 1992;31(6):1118-20.
33. Teufer G. The crystal structure of β -iron(III) trifluoride trihydrate, β -FeF₃.3H₂O. *Acta Cryst, Acta Crystallogr*. 10 nov 1964;17(11):1480-1480.
34. Conte D, Pinna N. A review on the application of iron(III) fluorides as positive electrodes for secondary cells. *Mater Renew Sustain Energy*. 24 sept 2014;3(4):1-22.
35. Subramanian MA, Marshall WJ, Hoffmann R-D, Sleight AW. Synthesis and Structure of Some MII/MIII Mixed Fluorides with Pyrochlore and Weberite Related Structures. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2014;61(7):808–812.
36. Tressaud A, Portier J, Shearer-Turrell S, Dupin J-L, Hagenmuller P. Les hexafluoferrites M₃FeF₆ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH₄): Etude radiocristallographique, spectroscopique et magnetique. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1970;32(7):2179-86.
37. Gonzalo E, Kuhn A, García-Alvarado F. A Comparative Study of α - and β -Li₃FeF₆: Structure and Electrochemical Behavior. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010;157(9):A1002-6.
38. Gonzalo E, Kuhn A, García-Alvarado F. On the room temperature synthesis of monoclinic Li₃FeF₆: A new cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*. ;195(15):4990-6.
39. Doe RE, Persson KA, Meng YS, Ceder G. First-Principles Investigation of the Li–Fe–F Phase Diagram and Equilibrium and Nonequilibrium Conversion Reactions of Iron Fluorides with Lithium. *Chemistry of Materials*. août 2008;20(16):5274-83.
40. Schroeder M, Eames C, Tompsett DA, Lieser G, Islam MS. Li_xFeF₆ (x = 2, 3, 4) battery materials: structural, electronic and lithium diffusion properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(47):20473-9.
41. Liao P, Li J, Dahn JR. Lithium Intercalation in LiFe₂F₆ and LiMgFeF₆ Disordered Trirutile-Type Phases. *J Electrochem Soc*. 3 janv 2010;157(3):A355-61.

Références

42. Zheng Y, Li R-F, Wu S-Q, Wen Y-H, Zhu Z-Z, Yang Y. First-Principles Investigation on the Lithium Ion Insertion/Extraction in Trirutile Li_xFeF_3 . *Electrochemistry*. 2013;81(1):12-5.
43. Bao T, Zhong H, Zheng H, Zhan H, Zhou Y. One-pot synthesis of FeF_3 /graphene composite for sodium secondary batteries. *Materials Letters*. 2015;158:21-4.
44. Burbano M, Duttine M, Borkiewicz O, Wattiaux A, Demourgues A, Salanne M, et al. Anionic Ordering and Thermal Properties of $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*. 5 oct 2015;54(19):9619-25.
45. Carlo LD, Conte DE, Kemnitz E, Pinna N. Microwave-assisted fluorolytic sol-gel route to iron fluoride nanoparticles for Li-Ion batteries. *Chemical Communications*. 2014;50(4):460-2.
46. Chen C, Xu X, Chen S, Zheng B, Shui M, Xu L, et al. The preparation and characterization of iron fluorides polymorphs $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as cathode materials for lithium-ion batteries. *Materials Research Bulletin*. 2015;64(0):187-93.
47. Chu Q, Xing Z, Ren X, Asiri AM, Al-Youbi AO, Alamry KA, et al. Reduced graphene oxide decorated with FeF_3 nanoparticles: Facile synthesis and application as a high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*. 11;111:80-5.
48. Greneche JM, Varret F, Leblanc M, Ferey G. Mössbauer spectroscopy study of crystallization of amorphous iron (III) fluorides: Influence of experimental conditions. *Solid State Communications*. 1987;61(12):813-6.
49. Li C, Yin C, Gu L, Dinnebier RE, Mu X, van Aken PA, et al. An $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Polytype: A Microporous Framework Compound with Intersecting Tunnels for Li and Na Batteries. *Journal of the American Chemical Society*. août 2013;135(31):11425-8.
50. Jiang M, Wang X, Shen Y, Hu H, Fu Y, Yang X. New iron-based fluoride cathode material synthesized by non-aqueous ionic liquid for rechargeable sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 12;186:7-15.
51. Xu X, Chen S, Shui M, Xu L, Zheng W, Shu J, et al. One step solid state synthesis of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nano-composite as cathode material for lithium-ion batteries. *Ceramics International*. 2014;40(2):3145-8.
52. Liu L, Guo H, Zhou M, Wei Q, Yang Z, Shu H, et al. A comparison among $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and FeF_3 cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies. *Journal of Power Sources*. 2013;238(0):501-15.
53. Louvain N, Fakhry A, Bonnet P, El-Ghozzi M, Guerin K, Sougrati M-T, et al. One-shot versus stepwise gas-solid synthesis of iron trifluoride: investigation of pure molecular F_2 fluorination of chloride precursors. *CrystEngComm*. 2013;15(18):3664-71.

Références

54. Myung S-T, Sakurada S, Yashiro H, Sun Y-K. Iron trifluoride synthesized via evaporation method and its application to rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 2013;223(0):1-8.
55. Torii H, Uematsu K, Ishigaki T, Toda K, Sato M. Synthesis of FeF₃ fluoride electrode material using polytetrafluoroethylene. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2014;122(1426):473-6.
56. Zhou H, Ruther RE, Adcock J, Zhou W, Dai S, Nanda J. Controlled Formation of Mixed Nanoscale Domains of High Capacity Fe₂O₃-FeF₃ Conversion Compounds by Direct Fluorination. *ACS Nano*. 24 mars 2015;9(3):2530-9.
57. Song H, Yang G, Cui H, Wang C. Honeycomb-like porous iron fluoride hybrid nanostructures: excellent Li-storage properties and investigation of the multi-electron reversible conversion reaction mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(39):19832-41.
58. Li C, Gu L, Tong J, Tsukimoto S, Maier J. A Mesoporous Iron-Based Fluoride Cathode of Tunnel Structure for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials*. 2011;21(8):1391-7.
59. Long Z, Hu W, Liu L, Qiu G, Qiao W, Guan X, et al. Mesoporous Iron Trifluoride Microspheres as Cathode Materials for Li-ion Batteries. *Electrochimica Acta*. 2015;151(0):355-62.
60. Lu Y, Wen Z, Jin J, Rui K, Wu X. Hierarchical mesoporous iron-based fluoride with partially hollow structure: facile preparation and high performance as cathode material for rechargeable lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014;16(18):8556-62.
61. Kim S-W, Seo D-H, Gwon H, Kim J, Kang K. Fabrication of FeF₃ Nanoflowers on CNT Branches and Their Application to High Power Lithium Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*. 2010;22(46):5260-4.
62. Ma R, Wang M, Tao P, Wang Y, Cao C, Shan G, et al. Fabrication of FeF₃ nanocrystals dispersed into a porous carbon matrix as a high performance cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(47):15060-7.
63. Ma R, Lu Z, Wang C, Wang H-E, Yang S, Xi L, et al. Large-scale fabrication of graphene-wrapped FeF₃ nanocrystals as cathode materials for lithium ion batteries. *Nanoscale*. 2013;5(14):6338-43.
64. Liu J, Wan Y, Liu W, Ma Z, Ji S, Wang J, et al. Mild and cost-effective synthesis of iron fluoride-graphene nanocomposites for high-rate Li-ion battery cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(6):1969-75.

Références

65. Fan L, Li B, Zhang N, Sun K. Carbon Nanohorns Carried Iron Fluoride Nanocomposite with ultrahigh rate lithium ion storage properties. *Scientific Reports*. online 2015;5:12154.
66. Gu W, Magasinski A, Zdyrko B, Yushin G. Metal Fluorides Nanoconfined in Carbon Nanopores as Reversible High Capacity Cathodes for Li and Li-Ion Rechargeable Batteries: FeF₂ as an Example. *Advanced Energy Materials*. 2015;5(4):1401148.
67. Dong B, Zhang H, Kong A, Kong Y, Yang F, Shan Y. Synthesis of Urchin-Like FeF₂ Nanoarchitectures and Their Conversion into Three-Dimensional Urchin-Like Mesoporous α -Fe₂O₃ Nanoarchitectures for Methane Activation. *Eur J Inorg Chem*. 2014;2014(28):4779-87.
68. Armstrong MJ, Panneerselvam A, O'Regan C, Morris MA, Holmes JD. Supercritical-fluid synthesis of FeF₂ and CoF₂ Li-ion conversion materials. *J Mater Chem A*. 20 août 2013;1(36):10667-76.
69. Arai H, Okada S, Sakurai Y, Yamaki J. Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides. *Journal of Power Sources*. 1997;68(2):716-9.
70. Badway F, Pereira N, Cosandey F, Amatucci GG. Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites: Structure and Electrochemistry of FeF₃:C. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003;150(9):A1209-18.
71. Badway F, Cosandey F, Pereira N, Amatucci GG. Carbon Metal Fluoride Nanocomposites High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries. *J Electrochem Soc*. 10 janv 2003;150(10):A1318-27.
72. Cosandey F, Al-Sharab JF, Badway F, Amatucci GG, Stadelmann P. EELS spectroscopy of iron fluorides and FeF_x/C nanocomposite electrodes used in Li-ion batteries. *Microsc Microanal*. 2007;13(2):87-95.
73. Wu W, Wang Y, Wang X, Chen Q, Wang X, Yang S, et al. Structure and electrochemical performance of FeF₃/V₂O₅ composite cathode material for lithium-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;486(1-2):93-6.
74. Li C, Gu L, Tsukimoto S, van Aken PA, Maier J. Low-Temperature Ionic-Liquid-Based Synthesis of Nanostructured Iron-Based Fluoride Cathodes for Lithium Batteries. *Advanced Materials*. 2010;22(33):3650-4.
75. Li C, Yin C, Mu X, Maier J. Top-Down Synthesis of Open Framework Fluoride for Lithium and Sodium Batteries. *Chemistry of Materials*. 26 mars 2013;25(6):962-9.
76. Li C, Gu L, Tong J, Maier J. Carbon Nanotube Wiring of Electrodes for High-Rate Lithium Batteries Using an Imidazolium-Based Ionic Liquid Precursor as Dispersant and Binder: A Case Study on Iron Fluoride Nanoparticles. *ACS Nano*. avril 2011;5(4):2930-8.

Références

77. Li C, Mu X, van Aken PA, Maier J. A High-Capacity Cathode for Lithium Batteries Consisting of Porous Microspheres of Highly Amorphized Iron Fluoride Densified from Its Open Parent Phase. *Adv Energy Mater.* 1 janv 2013;3(1):113-9.
78. Lu Y, Wen Z, Rui K, Wu X, Cui Y. Worm-like mesoporous structured iron-based fluoride: Facile preparation and application as cathodes for rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Power Sources.* décembre 2013;244:306-11.
79. Yang Z, Pei Y, Wang X, Liu L, Su X. First principles study on the structural, magnetic and electronic properties of Co-doped FeF₃. *Computational and Theoretical Chemistry.* 15 janv 2012;980:44-8.
80. Liu L, Zhou M, Yi L, Guo H, Tan J, Shu H, et al. Excellent cycle performance of Co-doped FeF₃/C nanocomposite cathode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem.* 7 août 2012;22(34):17539-50.
81. Tan HJ, Smith HL, Kim L, Harding TK, Jones SC, Fultz B. Electrochemical Cycling and Lithium Insertion in Nanostructured FeF₃ Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society.* 1 janv 2014;161(3):A445-9.
82. Li B, Rooney DW, Zhang N, Sun K. An In Situ Ionic-Liquid-Assisted Synthetic Approach to Iron Fluoride/Graphene Hybrid Nanostructures as Superior Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces.* juin 2013;5(11):5057-63.
83. Zhang W, Ma L, Yue H, Yang Y. Synthesis and characterization of in situ Fe₂O₃-coated FeF₃ cathode materials for rechargeable lithium batteries. *J Mater Chem.* 13 nov 2012;22(47):24769-75.
84. Jung H, Shin J, Chae C, Lee JK, Kim J. FeF₃/Ordered Mesoporous Carbon (OMC) Nanocomposites for Lithium Ion Batteries with Enhanced Electrochemical Performance. *The Journal of Physical Chemistry C.* juillet 2013;117(29):14939-46.
85. Chu Q, Xing Z, Tian J, Ren X, Asiri AM, Al-Youbi AO, et al. Facile preparation of porous FeF₃ nanospheres as cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources.* 2013;236:188-91.
86. Ma D, Cao Z, Wang H, Huang X, Wang L, Zhang X. Three-dimensionally ordered macroporous FeF₃ and its in situ homogenous polymerization coating for high energy and power density lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science.* 2012;5(9):8538-42.
87. Martha SK, Nanda J, Zhou H, Idrobo JC, Dudney NJ, Pannala S, et al. Electrode architectures for high capacity multivalent conversion compounds: iron (ii and iii) fluoride. *RSC Advances.* 2014;4(13):6730-7.
88. Li Z, Huang J, Yann Liaw B, Metzler V, Zhang J. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. *Journal of Power Sources.* 2014;254:168-82.

Références

89. Liao P, Dunlap RA, Dahn JR. In Situ Mössbauer Effect Study of Lithium Intercalation in LiFe_2F_6 . *Journal of The Electrochemical Society*. 2010;157(10):A1080.
90. Amatucci GG, Pereira N, Badway F, Sina M, Cosandey F, Ruotolo M, et al. Formation of lithium fluoride/metal nanocomposites for energy storage through solid state reduction of metal fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011;132(12):1086-94.
91. Liao P, MacDonald BL, Dunlap RA, Dahn JR. Combinatorially Prepared $[\text{LiF}]_{1-x}\text{Fe}_x$ Nanocomposites for Positive Electrode Materials in Li-Ion Batteries. *Chem Mater*. 2008;20(2):454-61.
92. Kim S-W, Nam K-W, Seo D-H, Hong J, Kim H, Gwon H, et al. Energy storage in composites of a redox couple host and a lithium ion host. *Nano Today*. 2012;7(3):168-73.
93. Prakash R, Wall C, Mishra AK, Kübel C, Ghafari M, Hahn H, et al. Modified synthesis of $[\text{Fe}/\text{LiF}/\text{C}]$ nanocomposite, and its application as conversion cathode material in lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 2011;196(14):5936-44.
94. Prakash R, Mishra AK, Roth A, Kübel C, Scherer T, Ghafari M, et al. A ferrocene-based carbon-iron lithium fluoride nanocomposite as a stable electrode material in lithium batteries. *J Mater Chem*. 2010;20(10):1871-6.
95. Liu P, Vajo JJ, Wang JS, Li W, Liu J. Thermodynamics and Kinetics of the Li/FeF_3 Reaction by Electrochemical Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(10):6467-73.
96. Li L, Chen-Wiegart YK, Wang J, Gao P, Ding Q, Yu Y-S, et al. Visualization of electrochemically driven solid-state phase transformations using operando hard X-ray spectro-imaging. *Nat Commun*. 2015;6, 6883.
97. Li L, Jacobs R, Gao P, Gan L, Wang F, Morgan D, et al. Origins of Large Voltage Hysteresis in High Energy-Density Metal Fluoride Lithium-Ion Battery Conversion Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2016;
98. Conte DE, Di Carlo L, Sougrati MT, Fraise B, Stievano L, Pinna N. Operando Mössbauer Spectroscopy Investigation of the Electrochemical Reaction with Lithium in Bronze-Type $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. *J Phys Chem C*. 27 oct 2016;120(42):23933-43.
99. Bertelsen U, Knudsen JM, Krogh H. Mössbauer Effect in FeF_3 . *phys stat sol (b)*. 1967;22(1):59-64.
100. Zanello P. *Inorganic Electrochemistry* [Internet]. 2003 [cité 19 mai 2017]. Disponible sur: <http://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-0-85404-661-4#!divbookcontent>
101. Calage Y, Leblanc M, Ferey G, Varret F. Mössbauer investigation of hexagonal tungsten bronze type Fe^{III} fluorides: $(\text{H}_2\text{O})_{0.33}\text{FeF}_3$ and anhydrous FeF_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1984;43(2):195-203.

Références

102. Calage Y, Zemirli M, Greneche JM, Varret F, De Pape R, Ferey G. Mössbauer study of the new pyrochlore form of FeF₃. *Journal of Solid State Chemistry*. 1987;69(2):197-201.
103. Ali G, Lee J-H, Chang W, Cho B-W, Jung H-G, Nam K-W, et al. Lithium intercalation mechanism into FeF₃·0.5H₂O as a highly stable composite cathode material. *Scientific Reports*. 2017;7:42237.
104. Dézsi I, Pannaparayil T, Mulay LN. Magnetic ordering in dimorphic phases of FeF₃·3H₂O: Magnetic and Mössbauer studies. *Journal of Applied Physics*. 1987;61(8):4346-8.
105. Greenwood NN, Howe AT, Ménil F. Mössbauer studies of order and disorder in rutile and trirutile compounds derived from FeF₂. *J Chem Soc A*. 1971;(0):2218-24.
106. Montano PA, Seehra MS. Magnetism of iron pyrite (FeS₂) — a Mössbauer study in an external magnetic field. *Solid State Communications*. 1976;20(9):897-8.
107. Basa A, Gonzalo E, Kuhn A, García-Alvarado F. Reaching the full capacity of the electrode material Li₃FeF₆ by decreasing the particle size to nanoscale. *Journal of Power Sources*. 2012;197:260-6.
108. Leblanc M, Ferey G, Greneche JM, Bail AL, Varret F, Pape R de, et al. Synthesis, characterization and crystallization of the amorphous iron (III) fluoride : FeF₃, xHF (0, 4 ≤ x ≤ 1). *J Phys Colloques*. 1985;46(C8):C8-175-C8-179.
109. Agostini M, Brutti S, Hassoun J. High Voltage Li-Ion Battery Using Exfoliated Graphite/Graphene Nanosheets Anode. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(17):10850-7.
110. Demeter: XAS Data Processing and Analysis [Internet]. [cité 11 juill 2017]. Disponible sur: <https://bruceravel.github.io/demeter/>
111. Johnston KE, Sougrati MT, Stievano L, Darwiche A, Dupré N, Grey CP, et al. Effects of Relaxation on Conversion Negative Electrode Materials for Li-Ion Batteries: A Study of TiSnSb Using ¹¹⁹Sn Mössbauer and ⁷Li MAS NMR Spectroscopies. *Chem Mater*. 2016;28(11):4032-41.
112. Zhang W, Duchesne PN, Gong Z-L, Wu S-Q, Ma L, Jiang Z, et al. In Situ Electrochemical XAFS Studies on an Iron Fluoride High-Capacity Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(22):11498-505.

Annexes

Annexes

| | | |
|------|---|-----|
| 1. | Synthèse des échantillons | 201 |
| 1.1. | Synthèse en solution par HF aqueux | 201 |
| 1.2. | Synthèse par fluor moléculaire F ₂ | 201 |
| 2. | Techniques de caractérisation des matériaux | 202 |
| 2.1. | Diffraction des rayons X..... | 202 |
| 2.2. | Analyse thermogravimétrique | 202 |
| 2.3. | Microscopie Electronique à Balayage | 202 |
| 2.4. | Adsorption à l'azote à 77K | 203 |
| 2.5. | Spectroscopie IR..... | 203 |
| 2.6. | Spectroscopie Mössbauer..... | 204 |
| 3. | Tests Electrochimiques..... | 205 |
| 3.1. | Mise en forme des électrodes | 205 |
| 3.2. | Montage en piles boutons et piles Swagelok | 206 |
| 3.3. | Cyclage galvanostatique | 206 |
| 3.4. | Voltampérométrie cyclique | 206 |
| 4. | Chimométrie : techniques MCR-ALS | 207 |
| 4.1. | Généralités sur les outils de chimométrie utilisés..... | 208 |
| 4.2. | Electrode FeF ₃ rhomboédrique..... | 210 |
| - | Résultats MCR-ALS obtenus avec les 3 composants (définis lors de la PCA): Spectres XAS reconstruits (à gauche) et résidus (à droite) (résidus = spectres XAS expérimentaux – spectres reconstruits sur la base de la MCR-ALS). | 211 |
| 4.3. | Electrode FeF ₃ pyrochlore sur trois points en réduction..... | 212 |
| 4.4. | Electrode FeF ₃ pyrochlore sur trois points en oxydation | 215 |
| - | Résultats de la PCA effectuée sur les 3 points traités ensemble en oxydation... | 215 |
| - | Résultats MCR-ALS obtenus avec ces 3 composants : Spectres XAS des 3 composants s et leur évolution pendant l'oxydation | 216 |
| 4.5. | Cas de l'électrode pyrochlore traitée avec ces outils de chimométrie en prenant chaque point indépendamment. | 217 |
| 5. | Résultat des simulations de structure avec Artemis..... | 224 |
| 5.1. | Electrode rhomboédrique :..... | 224 |
| 6. | Electrode pyrochlore :..... | 225 |
| 6.1. | Spectres XANES des trois phases issues de la MCR..... | 225 |

Annexes

| | |
|--|-----|
| 6.2. Résultats de la simulation des 3 composants en réduction pour les 2 sphères de coordination | 225 |
| 6.3. Résultats de la simulation des 3 composants en oxydation pour les 2 sphères de coordination | 226 |
| 7. Affinements de références..... | 226 |
| 7.1. Feuille de Fe métal | 226 |
| 7.2. FeF ₂ pastille | 227 |
| 8. Optimisation des conditions de tests électrochimiques..... | 228 |

1. Synthèse des échantillons

1.1. Synthèse en solution par HF aqueux

Pour la synthèse des échantillons par HF aqueux, le précurseur est dissous dans un large excès de HF puis la solution est chauffée sur bain de sable jusqu'à évaporation complète du HF. (Figure 59). Si le composé obtenu n'est pas complètement converti, celui-ci est repris une deuxième fois dans HF puis évaporé.

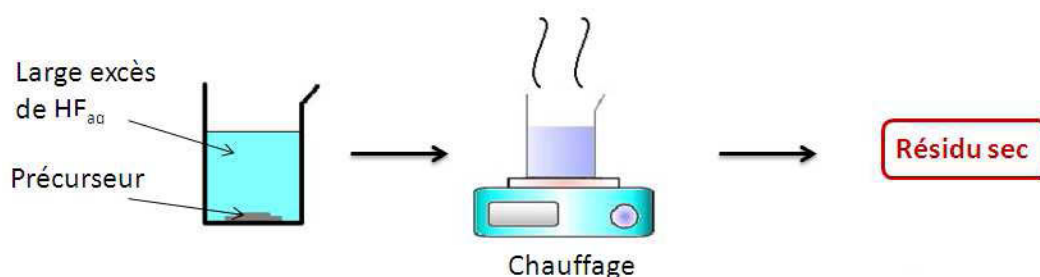


Figure 149 : Schéma de synthèse par HF

1.2. Synthèse par fluor moléculaire F₂

La fluoration dynamique utilise le fluor F₂ moléculaire pur comme agent fluorant, c'est une synthèse de haute technicité et efficace qui permet de faire varier la température, le temps de réaction et le débit de fluor.

Pour la synthèse des fluorures de fer, le précurseur est introduit dans le four puis on effectue un dégazage à l'azote afin d'éliminer les traces d'oxygène puis on peut introduire le fluor. (Voir montage Figure 150) Enfin, pour éliminer le fluor et récupérer le matériau on effectue un deuxième balayage à l'azote.

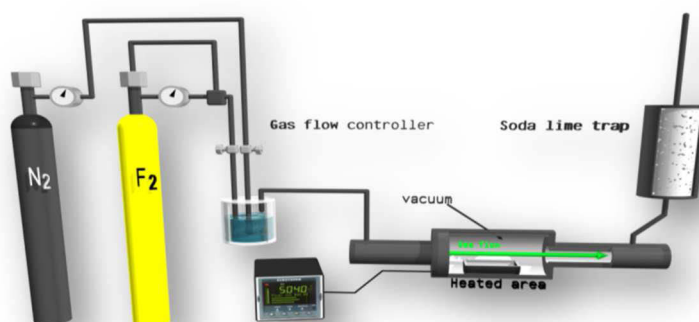


Figure 150 : Montage du four de fluoration

2. Techniques de caractérisation des matériaux

2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Le principe repose sur l'interaction entre l'échantillon et les rayons X et sur l'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'orientation dans l'espace.

Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre Philips X'pert respectant un montage Bragg-Brentano de type " θ - θ ". Celui-ci présente l'avantage de collecter un maximum d'intensité au niveau du détecteur. En effet, le faisceau de rayons X sort divergent du tube, et en raison de la géométrie du système, converge sur le détecteur. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10 et 90° en 2 θ en utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$).

2.2. Analyse thermogravimétrique

Il s'agit d'une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les variations de masse en fonction de la température. Les ATG ont été enregistrées dans les conditions suivantes : de 25°C à 600°C avec une rampe de montée en température de 3°C/min sous flux d'air. Cette technique permet par exemple de savoir si le matériau contient de l'eau adsorbée ou du HF ou encore de connaître les températures de changement de phase ou de décomposition.

2.3. Microscopie Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage couplé avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Les images présentées dans la troisième partie ont été obtenues grâce à un MEB ZEISS Supra, fonctionnant entre 1 et 5kV, accessible au centre 2MAtech à Aubière. L'utilisation du MEB nous a permis d'étudier la morphologie des matériaux, plus particulièrement leur porosité. Cette technique vient en complément de l'adsorption de gaz.

2.4. Adsorption à l'azote à 77K

C'est une technique qui permet de caractériser la texture poreuse des matériaux. L'analyse des isothermes d'adsorption de l'azote permettent d'obtenir la surface spécifique des solides, la distribution de taille des pores et les volumes de pores. L'adsorption de l'azote permet de caractériser des matériaux avec des micropores ($0.7\text{nm} < \text{diamètre} < 2\text{nm}$) et mésopores ($2\text{nm} < \text{diamètre} < 50\text{nm}$).

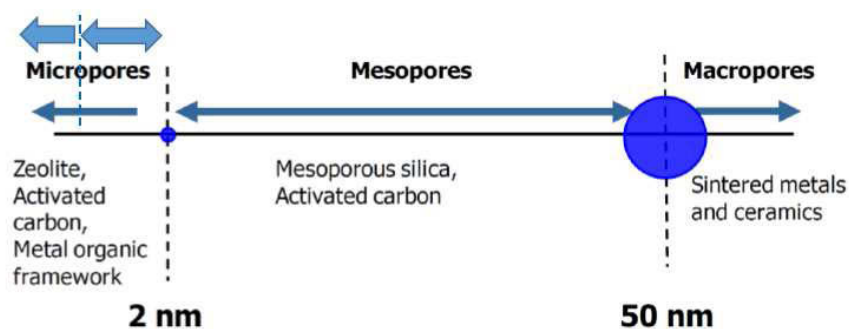


Figure 151 : Classification de la taille des pores

Cette technique a été mise en œuvre sur des masses d'échantillons comprises entre 150 et 250mg. Avant d'être analysés, les composés ont été dégazés avec une montée en température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 80°C pendant 600min sous une pression maintenue à 100mmHg.

Les analyses ont été réalisées avec un test de fuite de 60s, une augmentation de volume maximal de $10\text{cm}^3/\text{g}$, une tolérance de pression absolue de 5mmHg. La surface spécifique est ensuite donnée grâce au modèle BET (théorie Brunauer, Emmett et Teller).

En revanche, la distribution de taille de pores a été réalisée à l'aide la méthode BJH, de Barrett, Joyner et Halenda et on a choisi de tracer le volume poreux obtenu sur la désorption en fonction du diamètre des pores. Avec le modèle BJH on considère que les pores ont une forme bien définie de type cylindrique.

2.5. Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique qui permet de refléter directement les différentes énergies de vibration des liaisons chimiques au travers de leur fréquence de vibration ν . Cette fréquence de vibration dépend de la

nature de la liaison chimique ainsi la présence, par exemple, de bandes à 3200cm^{-1} nous permet de voir la présence éventuelle d'eau dans le matériau. L'appareillage utilisé est un spectromètre Infrarouge THERMO à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés en mode réflectance totale atténuée ATR (Attenuated Total Reflectance) sur un domaine de nombres d'onde $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ par l'accumulation de 128 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} .

2.6. Spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein de phases solides.

Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire lié à l'émission puis à l'absorption de photons γ sans effet du recul du noyau. Cette absence de recul ne s'observe que lorsque l'atome sondé appartient à une matrice rigide: par conséquent, cette technique ne s'applique donc qu'à la matière condensée, et ne peut pas être applicable à des liquides et des gaz.

Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques. Les sources d'excitation doivent être adaptées à l'isotope du composé étudié (ex : ^{57}Co pour ^{57}Fe).

Le noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement conduisant à des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire appelées interactions hyperfines (de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV).

Différents paramètres hyperfins sont à étudier (voir Figure 152):

Le déplacement isomérique ou déplacement chimique (δ en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome sondé, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants.

La séparation quadripolaire (Δ en mm/s) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes.

Le champ hyperfin (B_{hyp} en T) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur. De plus l'absorption résonnante rend compte quantitativement de la variété des sites cristallographiques occupés par l'atome sondé, voire de différentes phases cristallines présentes.

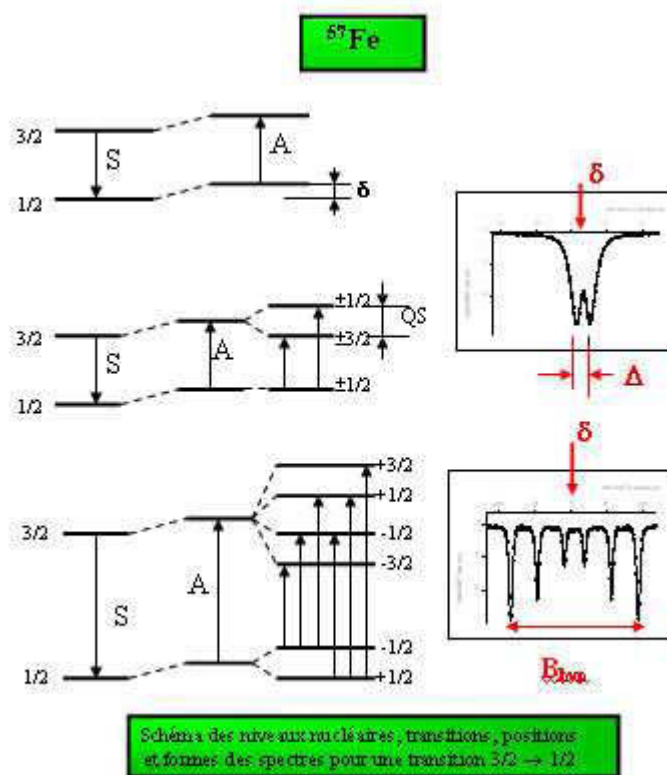


Figure 152 : Spectre Mössbauer et paramètres hyperfins

3. Tests Electrochimiques

3.1. Mise en forme des électrodes

Pour les caractérisations électrochimiques la mise en forme de l'électrode positive est faite sur un support en inox préalablement rayé afin d'avoir une meilleure adhérence du dépôt. Du fait du caractère isolant des fluorures de fer, le matériau est broyé, sous atmosphère inerte pendant 7 heures à 350 rpm avec 50 wt% de noir d'acétylène. Après broyage on prélève environ 50 mg du mélange auquel on ajoute 10 wt% de liant (PVDF) et environ 0,4 mL de carbonate de propylène (PC). Le mélange est agité au minimum pendant 4 heures, puis on dépose la solution à la pipette pasteur sur les supports en inox préalablement placés sur plaque chauffante à 80 °C. Une fois que le solvant est évaporé, les dépôts sont chauffés sous vide à 80 °C pendant toute la nuit afin d'éliminer toute trace d'humidité, de solvant et d'oxygène. Après séchage, les dépôts sont pesés avec précision pour connaître la masse de matière active sur le plot puis stockés sous atmosphère inerte dans une boîte à gants.

3.2. Montage en piles boutons et piles Swagelok

Les cellules électrochimiques utilisées sont de type Swagelok ou sous forme de pile bouton, toutes deux présentent le même type de montage : l'électrode négative est un disque de lithium métallique, le séparateur est un film polymérique de polypropylène (Celgard) et le réservoir d'électrolyte est un disque Whatman 4D2000 qui est imbibé de 0,2 mL de LiClO_4 1M PC. (Figure 153)

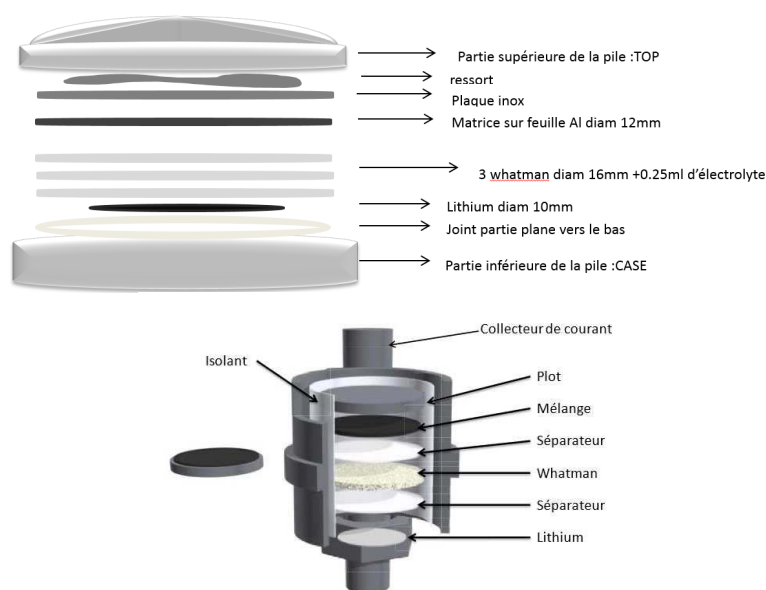


Figure 153 : Schéma de montage d'une pile bouton (au-dessus) et d'une pile de type Swagelok (en dessous)

3.3. Cyclage galvanostatique

Les propriétés électrochimiques ont été obtenues en mode galvanostatique. Cette technique consiste à imposer un courant d'intensité I constant et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps. La décharge galvanostatique induit une réduction de l'électrode de travail et une mesure de la variation temporelle de son potentiel par rapport à l'électrode de référence (Li^+/Li) est enregistrée. Tous les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un système informatisé VMP2/Z de Biologic. Pour les mesures les piles sont placées dans l'étuve à 60°C . Avant la première décharge, la cellule est mise en relaxation pendant 10 heures, puis une densité de courant de 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation est appliquée entre 2,1 et 4,1V sur 10 cycles.

3.4. Voltampérométrie cyclique

Annexes

Afin de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion du lithium en réduction et en oxydation on utilise la voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage (0,01mV/s, 0,02mV/s, 0,05mV/s, 0,1mV/s, 0,2mV/s et 0,5mV/s). Pour chaque vitesse on réalise deux cycles entre 2,1V et 4,1V et on mesure le courant en mA.

Ces tests sont réalisés en piles boutons dans les mêmes conditions que celles définies précédemment et suivant la même composition d'électrode. Ces tests ont également été réalisés à 60°C.

Les résultats sont ensuite tracés ($I=f(E)$), et après soustraction manuelle de la ligne de base l'intensité des pics en réduction et en oxydation est mesurée. Ainsi on peut tracer l'intensité des pics de courant en réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et de même en oxydation. De cette façon on obtient une droite dont on peut déterminer la pente.

Suite à cela, le coefficient de diffusion du lithium peut être déterminé à l'aide de l'équation de Randles-Sevcik :

$$I_p = 0,4463n^{\frac{3}{2}}F^{\frac{3}{2}}C_{Li}AR^{\frac{-1}{2}}T^{\frac{-1}{2}}v^{\frac{1}{2}}D_{Li}^{\frac{1}{2}}$$

avec :

I_p : le pic de courant

n : le nombre de charge échangée

F : la constante de Faraday

C_{Li} : la concentration en ions lithium

T : la température

A : la surface de l'électrode

D_{Li} : le coefficient de diffusion

v : la vitesse de balayage

R : la constante des gaz parfaits

Le calcul des coefficients de diffusion nécessite quelques approximations comme la surface de l'électrode qui sera considérée comme environ égale à 1cm². Ensuite, étant donné que l'on a déterminé la valeur de $\frac{I_p}{\sqrt{v}}$ on peut obtenir la valeur du coefficient de diffusion du lithium.

Concernant l'exploitation des résultats, on trace le courant I en fonction du potentiel E et après soustraction manuelle de la ligne de base on obtient l'intensité des pics de courant en oxydation et en réduction. Ainsi on peut tracer l'intensité des pics de courant en fonction de la vitesse en réduction et en oxydation, le coefficient directeur de la droite obtenue nous permet ensuite de calculer la valeur du coefficient de diffusion

4. Chimométrie : techniques MCR-ALS

4.1. Généralités sur les outils de chimiométrie utilisés

Les outils de chimiométrie que nous avons utilisés sont basés sur des méthodes dites multivariées issues de l'algèbre linéaire. Elles permettent d'estimer le nombre de composants nécessaires pour définir un mélange de phases inconnues et impliquées dans une réaction. Pour chaque composant, on peut aussi extraire leurs spectres purs et fournir un profil de concentration quantitatif. Comme très bien décrit dans la publication de Rochet et.al [1] les données d'absorption X sont placées dans une matrice D qui contient en ligne les q spectres enregistrés au cours de la réaction avec un nombre k de points en énergie. D est ensuite décrite comme sur la figure x par la somme d'un produit de deux matrices : C la matrice de concentration des espèces pures et ST matrice transposée contenant les spectres purs et d'une matrice résiduelle E qui prend en compte le bruit expérimental. C'est R. Tauler qui a proposé le premier, cette méthode à l'analyse des données spectroscopiques à multi-constituants évoluant dans des mélanges (MCR-ALS pour Multivariable Curve Resolution - Alternating Least Squares). Une description détaillée du point de vue théorique est proposée dans les publications de Tauler et al. [2, 3]. Les limites inhérentes à cette approche et à son application sont discutées dans la référence [4] pour complément d'information.

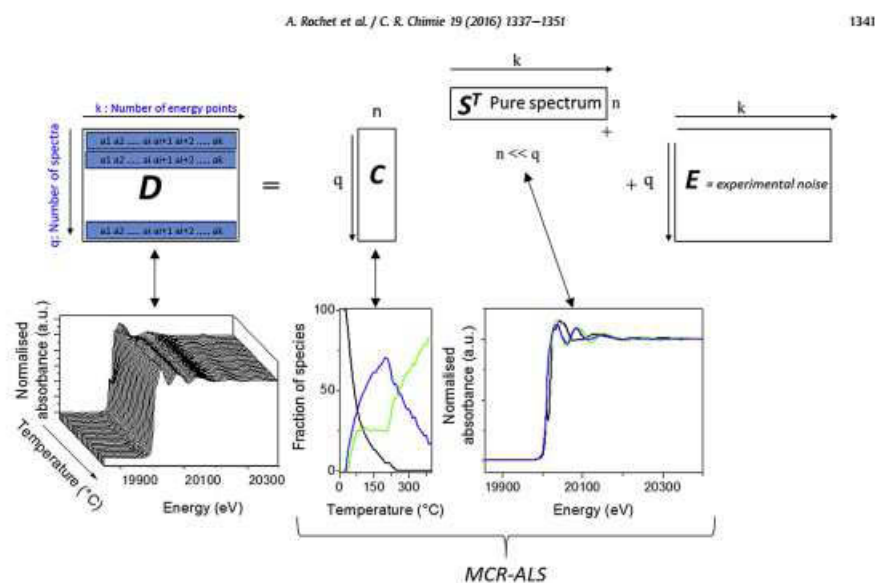


Figure 154 : Représentation schématique de l'analyse de la résolution de la courbe multivariée des données XAS expérimentales D résolues dans le temps. Dans la méthode MCR-ALS, C et S^T sont respectivement la matrice de concentration des espèces pures et la matrice de spectres XAS purs.

Les techniques de MCR-ALS ne nécessitent pas d'informations a priori concernant les données pour résoudre C et S^T , à l'exception d'une estimation du nombre N de constituants

purs dans le système, c'est-à-dire la détermination du rang N des matrices C et S^T . En effet le nombre N de composants qui doit être utilisé comme estimation de départ de l'affinement itératif doit être déterminé avant de commencer la régression. L'analyse de rang des matrices de données peut être obtenue grâce à l'analyse en composante principale (PCA) qui elle-même peut être faite à partir de l'algorithme bien connu de décomposition en valeur singulière (SVD) qui décrit la matrice de données en vecteurs orthogonaux. La PCA est une analyse factorielle, permettant de réduire les matrices de données à leur plus faible dimensionnalité par l'utilisation de facteurs orthogonaux. La matrice analysée correspond aux spectres expérimentaux et chaque spectre est considéré comme un vecteur de dimension k correspondant au nombre de points dans chaque spectre XAS. Le premier composant principal a la plus grande variance initiale, c'est-à-dire que seul il prend en compte autant que possible l'ensemble des données. Les composants principaux suivants sont construits orthogonaux aux précédents et permettent la reproduction des spectres expérimentaux avec la plus grande variance possible grâce à des combinaisons linéaires adaptées. Cela suppose que le groupe des spectres analysés soit intrinsèquement bilinéaire, ce qui signifie que tous les spectres peuvent être exprimés sous forme de combinaisons linéaires d'un ensemble de spectres non corrélés de base orthogonale. Cet ensemble de base a une dimension plus faible que le nombre de spectres originaux et est obtenu à partir du calcul. Dans les différentes combinaisons linéaires qui sont construites pour reconstituer chaque spectre expérimental, les facteurs de multiplication des composants principaux sont habituellement appelés scores (il s'agit d'une matrice contenant les valeurs propres). Dans la PCA, les composantes principales obtenues ne sont que des fonctions mathématiques orthogonales et non des spectres XAS réels. La reconstitution des composantes XAS réelles correspondantes et leur évolution pendant la réaction étudiée, est ensuite réalisée par la MCR-ALS. La convergence de l'algorithme MCR-ALS vers les matrices C and S^T est grandement aidée par l'utilisation de contraintes physiquement significatives que nous avons pu appliquer, telles que la non-négativité à la fois de la concentration et du spectre d'absorbance, la fermeture et/ou l'unimodalité des concentrations. Ces deux dernières signifient que la somme des concentrations (proportion d'espèces) est égale à la concentration totale de l'atome absorbant (100%) et que les profils de concentration des espèces ne présentent qu'un seul maximum.

Du point de vue pratique, nous avons utilisé la décomposition de la valeur singulière (SVD) disponible sur la plate-forme Matlab® (R2011b) pour réaliser la PCA des spectres Quick-XAS normalisés au seuil K de Fe. Cela nous a permis de déterminer le nombre minimal de composants requis pour reproduire de manière satisfaisante l'ensemble des données expérimentales XAS au seuil K de Fe. L'ajustement par MCR-ALS sur les données Quick-XAS a été réalisé à l'aide de la boîte à outils als2004 développée par le groupe de R. Tauler [5] sur la plate-forme Matlab®.

[1] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, C. Pichon V. Briois. C. R. Chimie 19 (2016) 1337-1351.

[2] R. Tauler, Multivariate curve resolution applied to second order data, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30 (1995) 133–146.

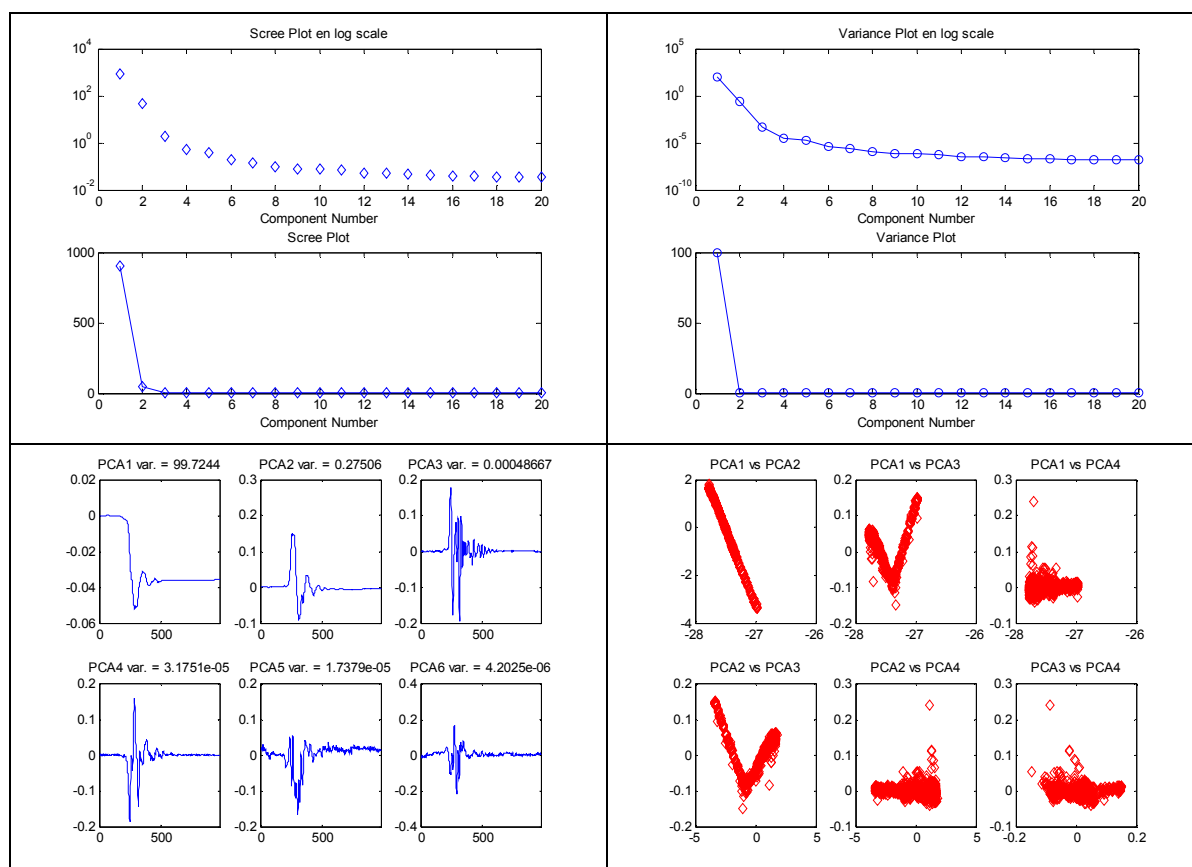
[3] A. De Juan, R. Tauler, Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: revisiting latest trends in multivariate resolution, *Analytica Chimica Acta* 500 (2003) 195–210.

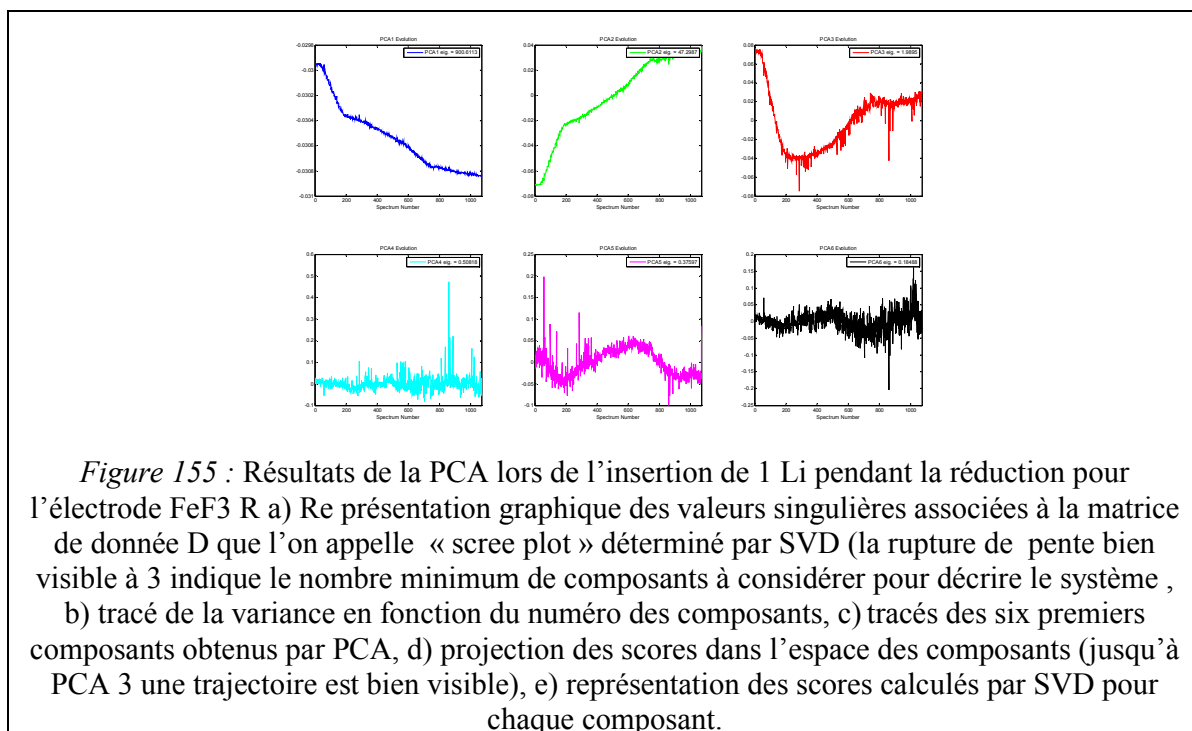
[4] C. Ruckebusch, L. Blanchet, Multivariate curve resolution: a review of advanced and tailored applications and challenges, *Analytica Chimica Acta* 765 (2013) 28–36.

[5] J. Jaumot, R. Gargallo, A. de Juan, R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 76 (2005) 101.

4.2. Electrode FeF₃ rhomboédrique

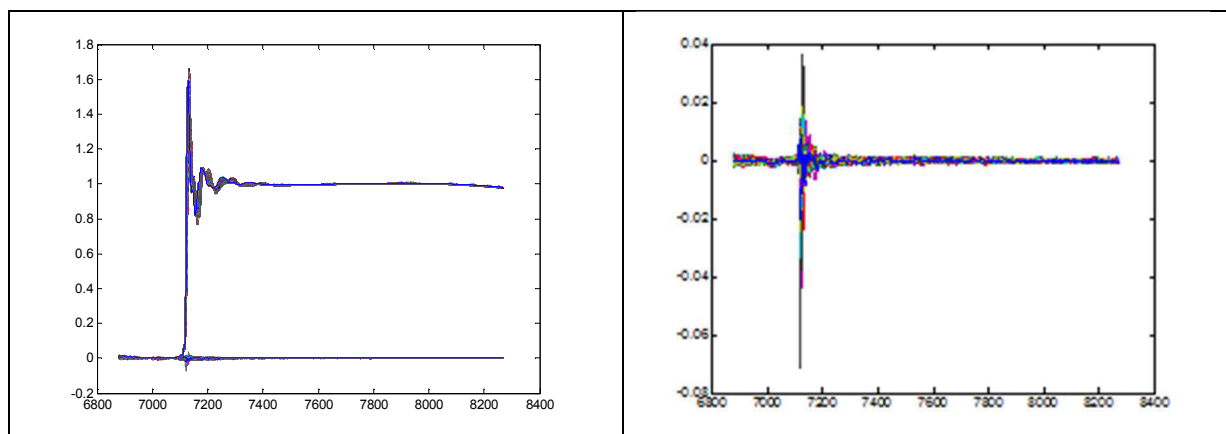
- Résultats de la PCA sur le point noté P2



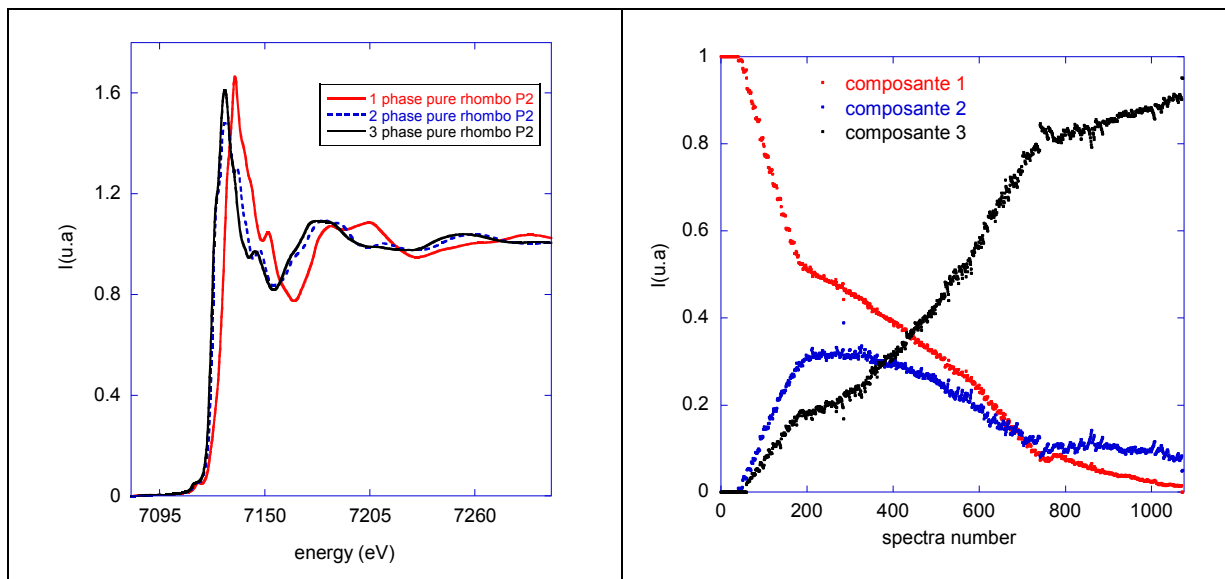


La PCA réalisé par SVD, indique que le système est totalement défini par 3 composants.

- **Résultats MCR-ALS obtenus avec les 3 composants (définis lors de la PCA): Spectres XAS reconstruits (à gauche) et résidus (à droite) (résidus = spectres XAS expérimentaux – spectres reconstruits sur la base de la MCR-ALS)**

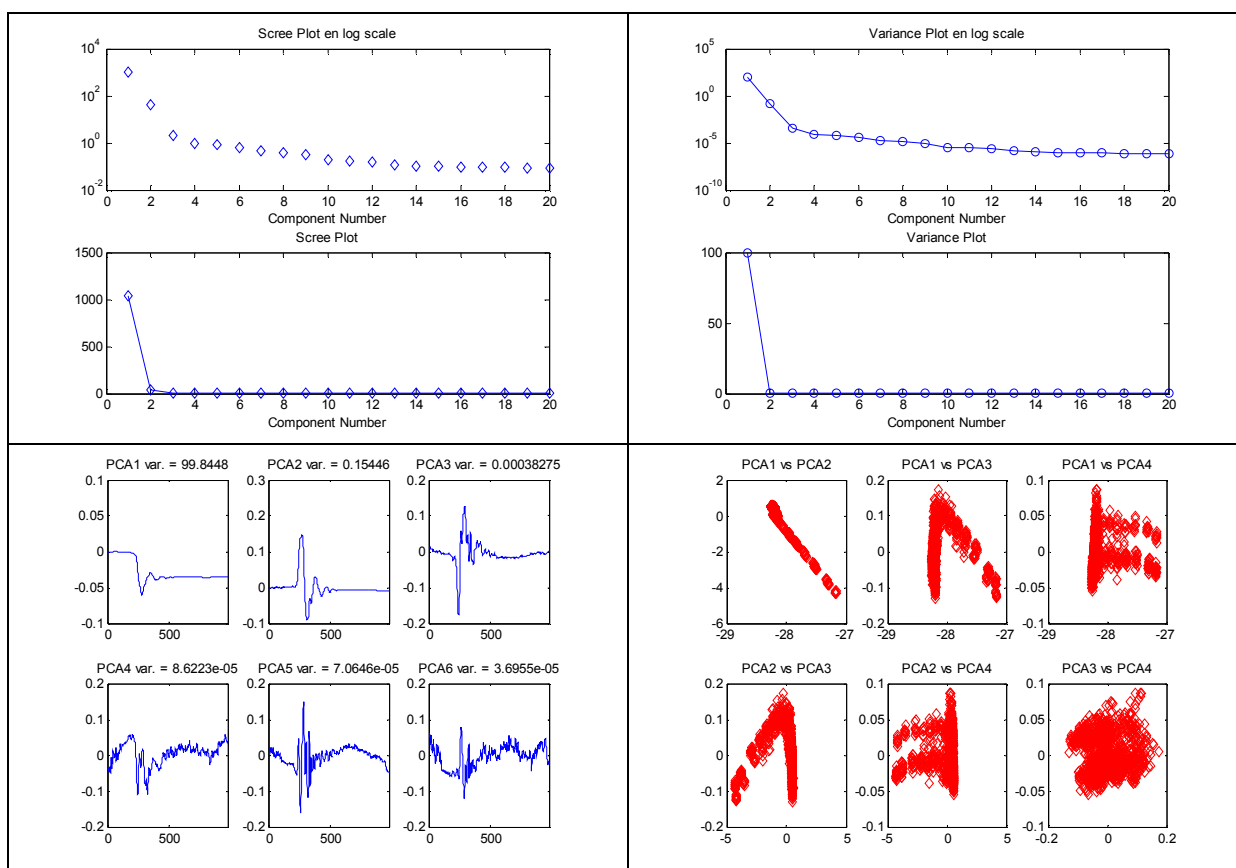


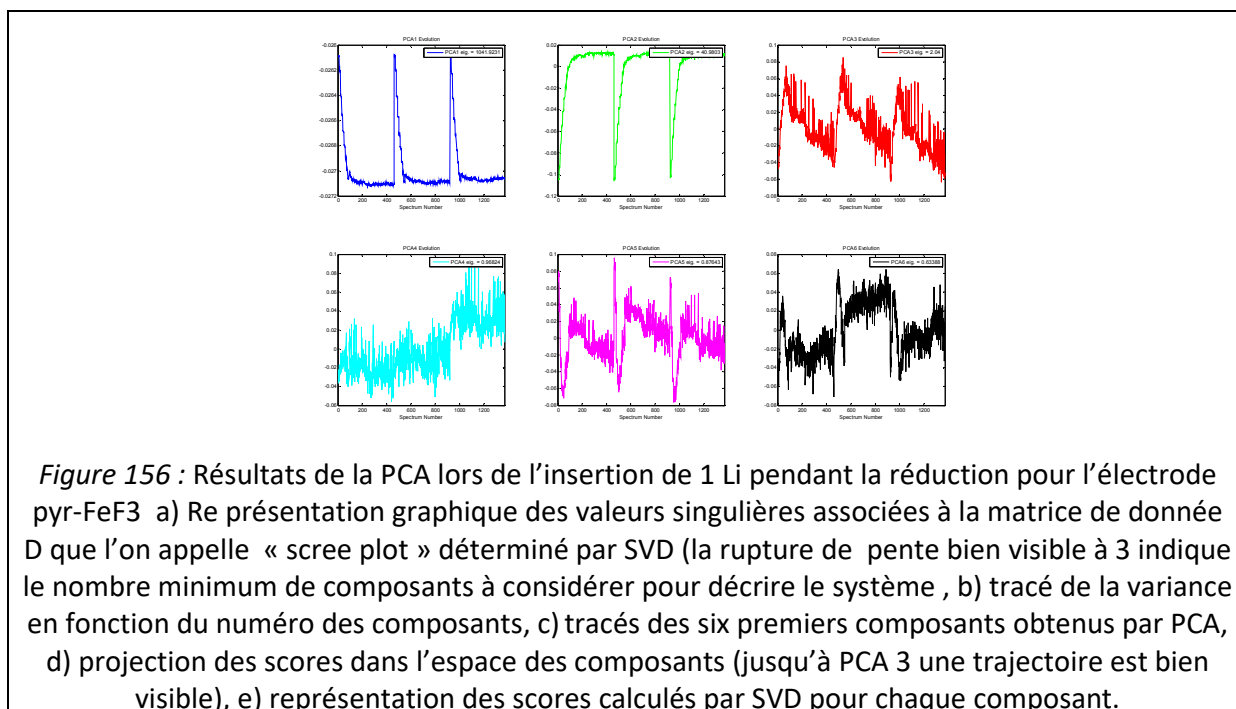
- Spectres XAS des 3 composants et leur évolution pendant l'étude électrochimique



4.3. Electrode FeF_3 pyrochlore sur trois points en réduction

- Résultats de la PCA effectuée sur les trois points traités ensemble en réduction





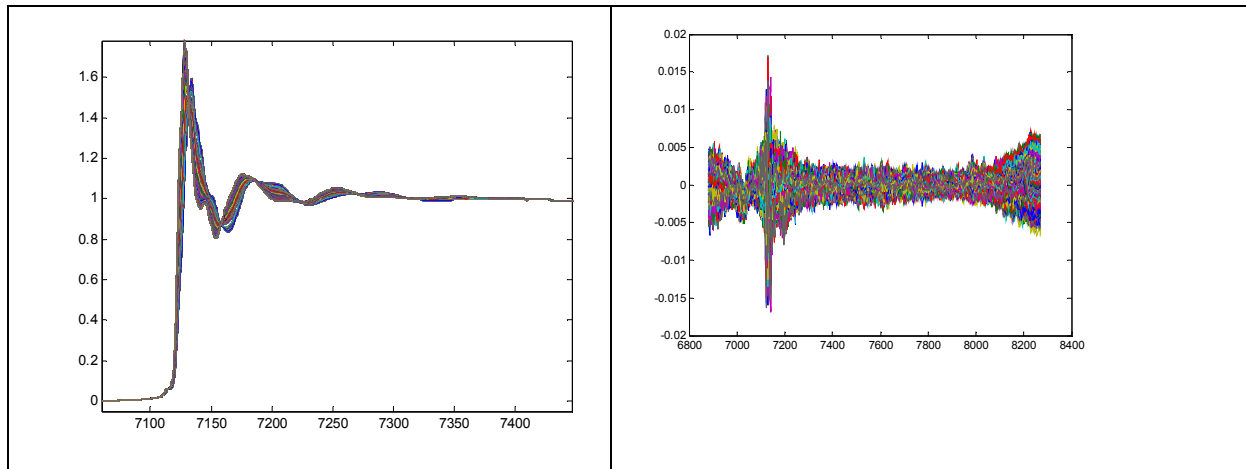
La PCA indique 3 composants pour définir le système

- Résultats MCR-ALS obtenus avec les 3 composants

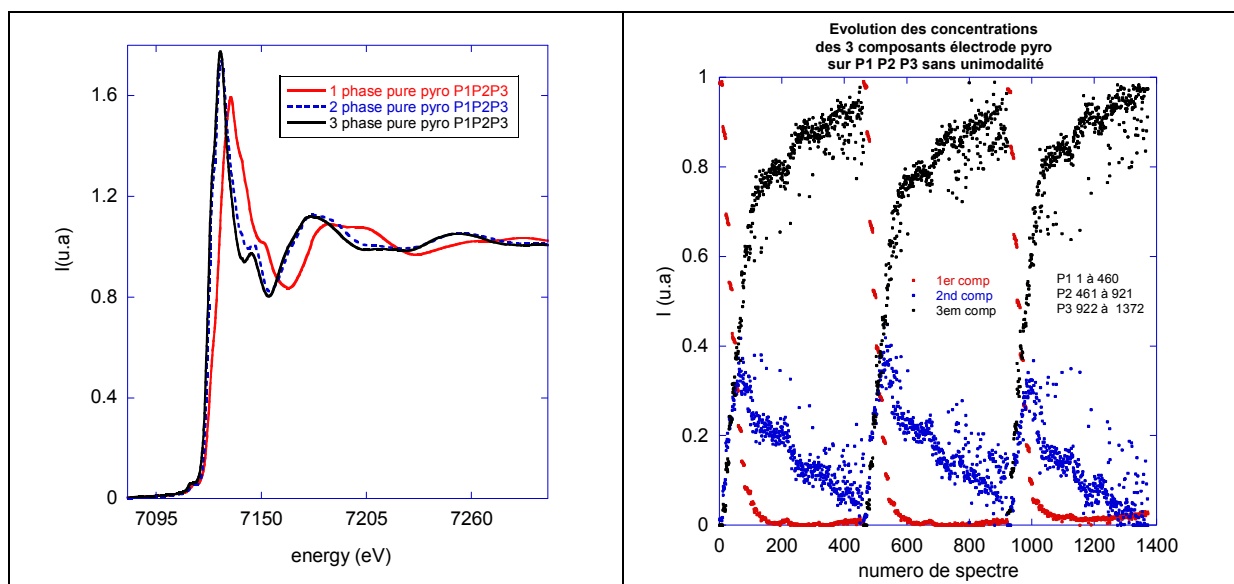
Dans l'interface mcr_gui, nous avons essayé d'appliquer la condition d'unimodalité sur les concentrations en traitant la matrice C en 3 sous-matrices « en colonne augmentée dans la direction C », mais la minimisation diverge aussi bien sur les données en réduction qu'en oxydation. Les résultats présentés sont donc sans cette condition et conduisent à des évolutions de composants assez bruyants. A Titre de comparaison nous donnerons aussi les résultats obtenus en traitant les 3 points séparément. Il est clairement visible que les trois points étudiés évoluent avec des cinétiques différentes, ce qui n'a rien d'étonnant dans le cas d'une électrode composite fonctionnant dans ce type de cellule électrochimique. Un tel phénomène a déjà été observé [6] et c'est d'ailleurs la raison pour laquelle, il nous a paru nécessaire d'étudier plusieurs points sur l'électrode plutôt qu'un seul.

Annexes

- Ensemble des spectres XAS reconstruits (à gauche) et résidus (à droite)

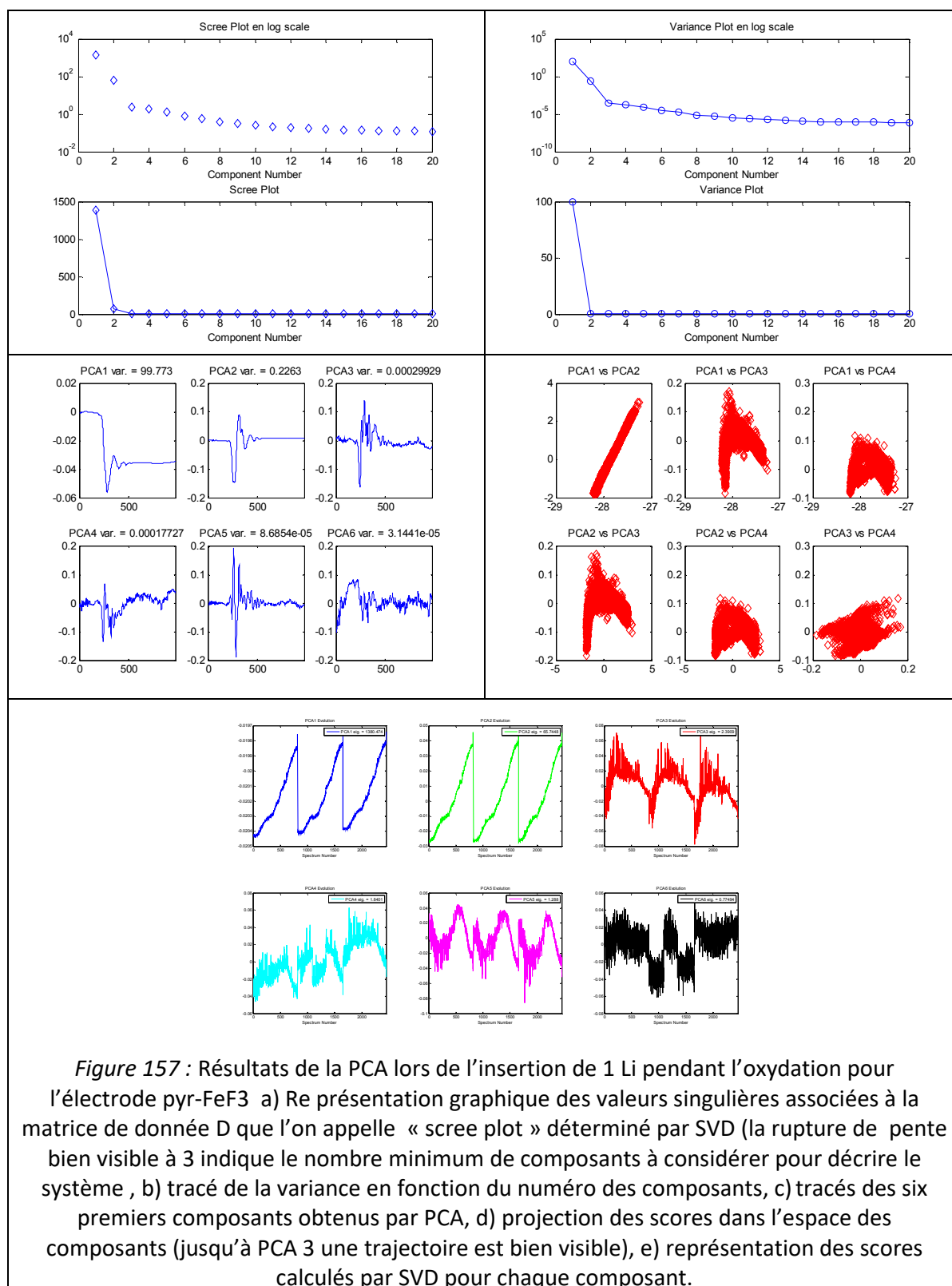


- Spectres XAS des 3 composants et leur évolution pendant la réduction



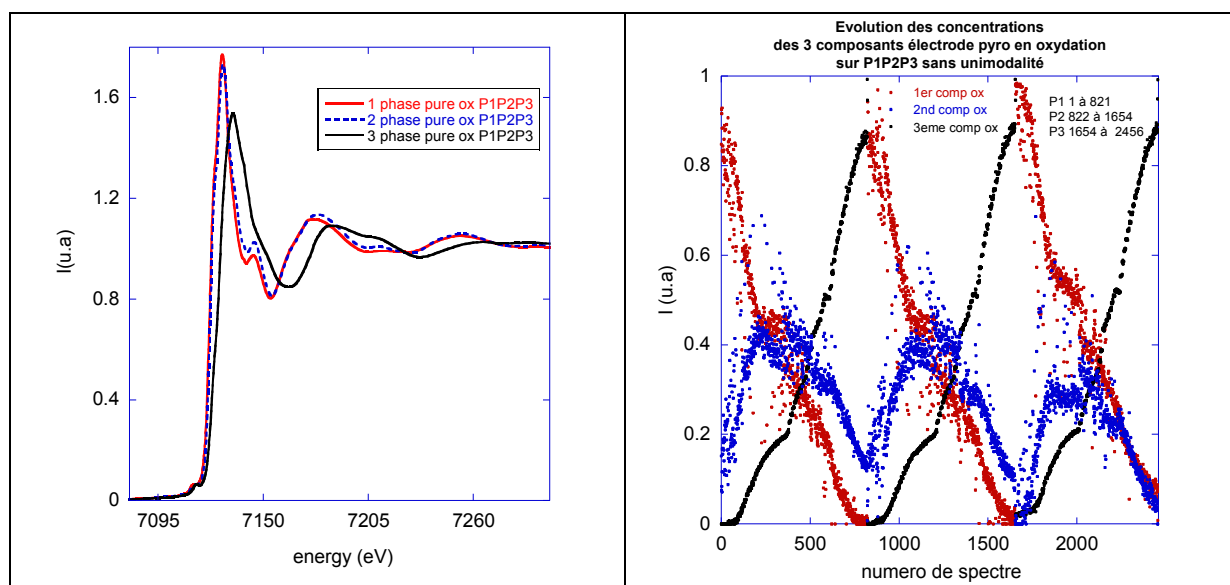
4.4. Electrode FeF₃ pyrochlore sur trois points en oxydation

- Résultats de la PCA effectuée sur les 3 points traités ensemble en oxydation



Les PCA indique que 3 composants sont nécessaires pour définir le système pendant l'oxydation.

- Résultats MCR-ALS obtenus avec ces 3 composants: Spectres XAS des 3 composants et leur évolution pendant l'oxydation

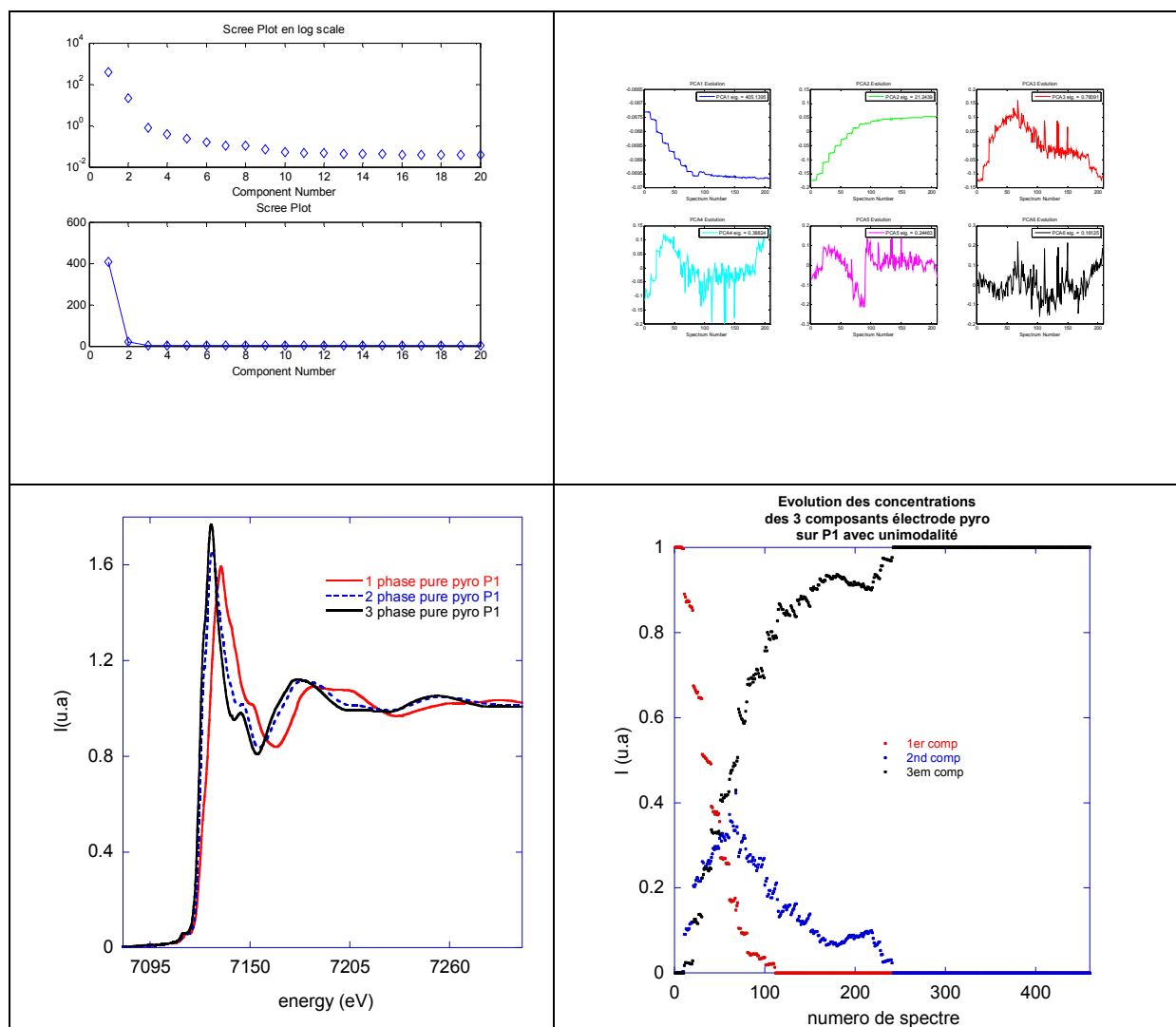


[6] Ouvrard, G., Zerrouki, M., Soudan, P., Lestriez, B., Masquelier, C., Morcrette, M., Hamelet, S., Belin, S., Flank, A.M., Baudelet, F. "Heterogeneous behaviour of the lithium battery composite electrode LiFePO_4 " *Journal of Power Sources.*, 229(1): 16-21. (2013).

4.5. Cas de l'électrode pyrochlore traitée avec ces outils de chimiométrie en prenant chaque point indépendamment.

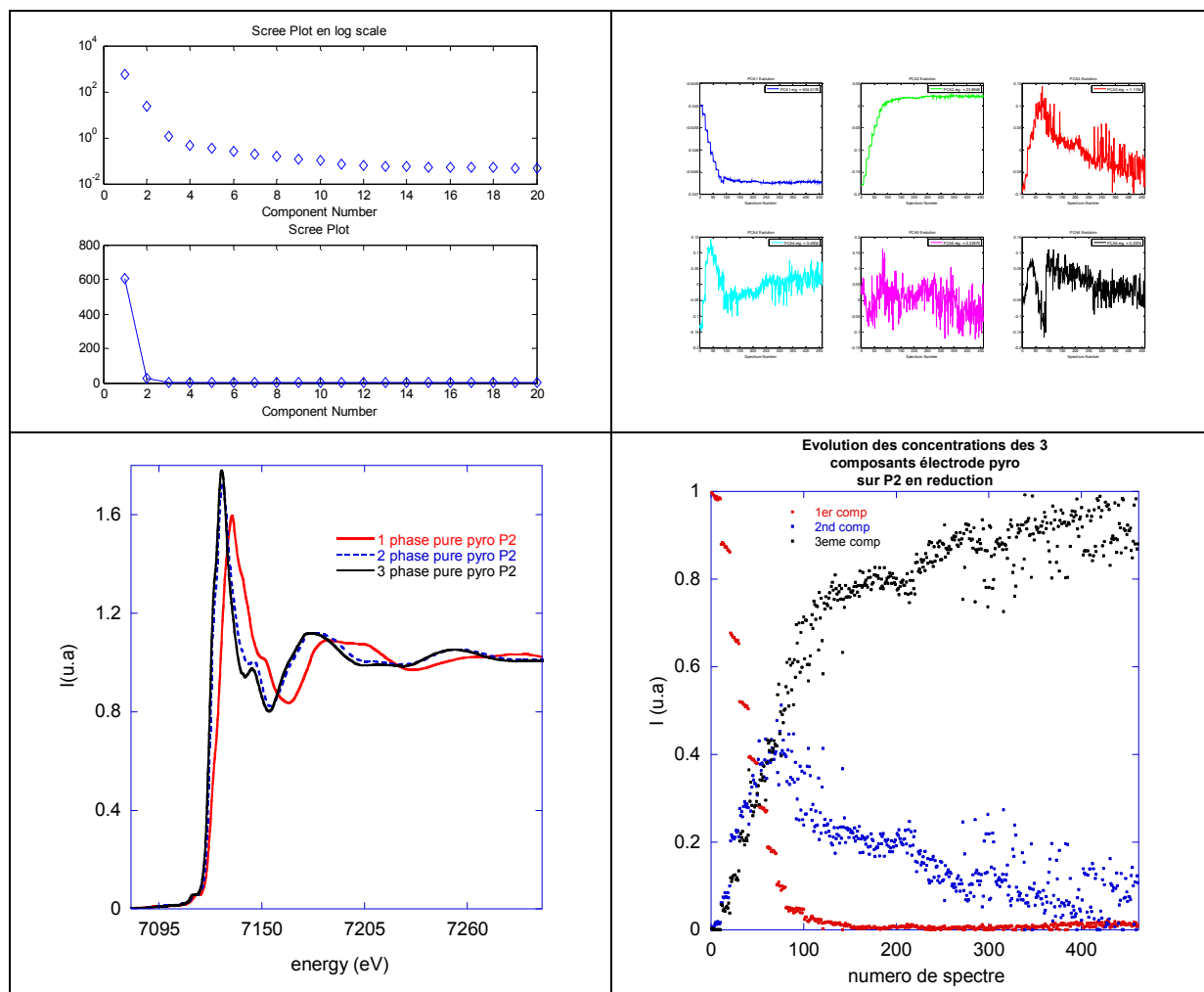
- **En réduction :**

Résultats condensés en PCA et MCR-ALS (avec unimodalité) pour P1



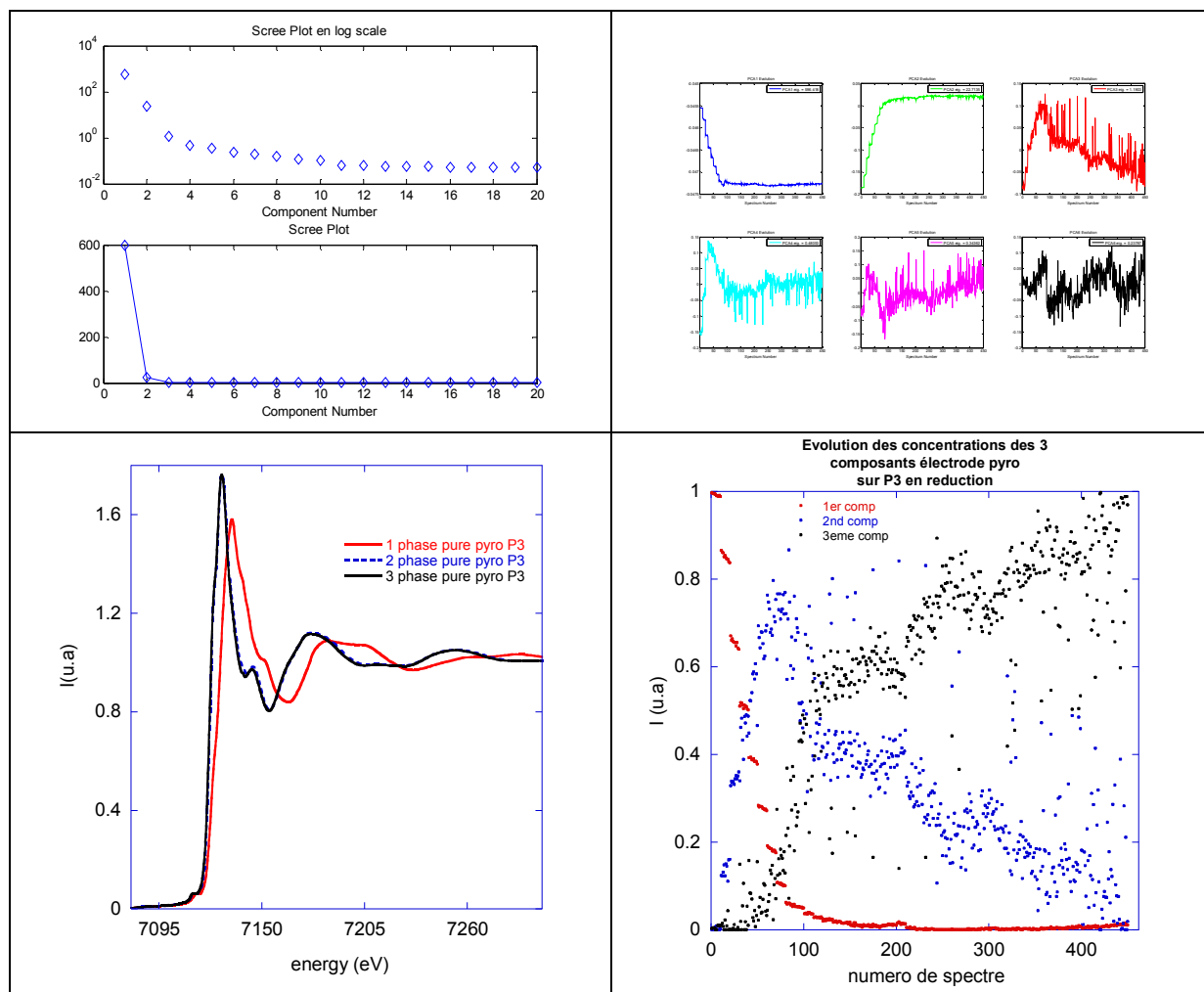
a) Scree plot (indique 3 composants), b) représentations des scores calculés par SVD, c) XAS correspondant aux 3 composants, d) évolution des 3 composants en P1 pendant la réduction de l'électrode pyrochlore.

Résultats condensés en PCA et MCR-ALS (sans unimodalité) pour P2



a) Scree plot (indique 3 composants), b) représentations des scores calculés par SVD, c) XAS correspondant aux 3 composants, d) évolution des 3 composants en P1 pendant la réduction de l'électrode pyrochlore.

Résultats condensés en PCA et MCR-ALS (sans unimodalité) pour P3



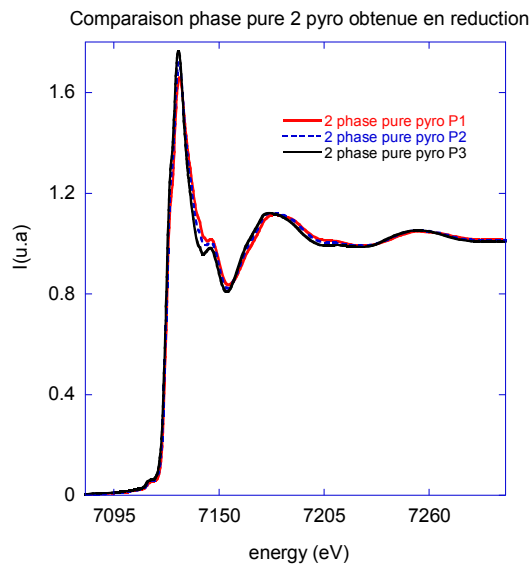
a) Scree plot (indique 3 composants), b) représentations des scores calculés par SVD, c) XAS correspondant aux 3 composants, d) évolution des 3 composants en P1 pendant la réduction de l'électrode pyrochlore.

On voit clairement que pour P3, le spectre XAS du composant 2 et 3 sont identiques. Donc finalement seulement 2 composantes semblent suffisantes pour décrire le système.

Dans le cas d'une « pure » solution solide, la structure cristalline locale que peut sonder la XAS n'évolue pas beaucoup qu'elle contienne 0.5 Li ou 1 Li, donc nous pouvons nous attendre que seul la phase initiale FeF_3 pyrochlore cristallisant dans le groupe d'espace $Fd-3m$ et la phase finale lithiée suffisent par combinaisons linéaires à définir le système.

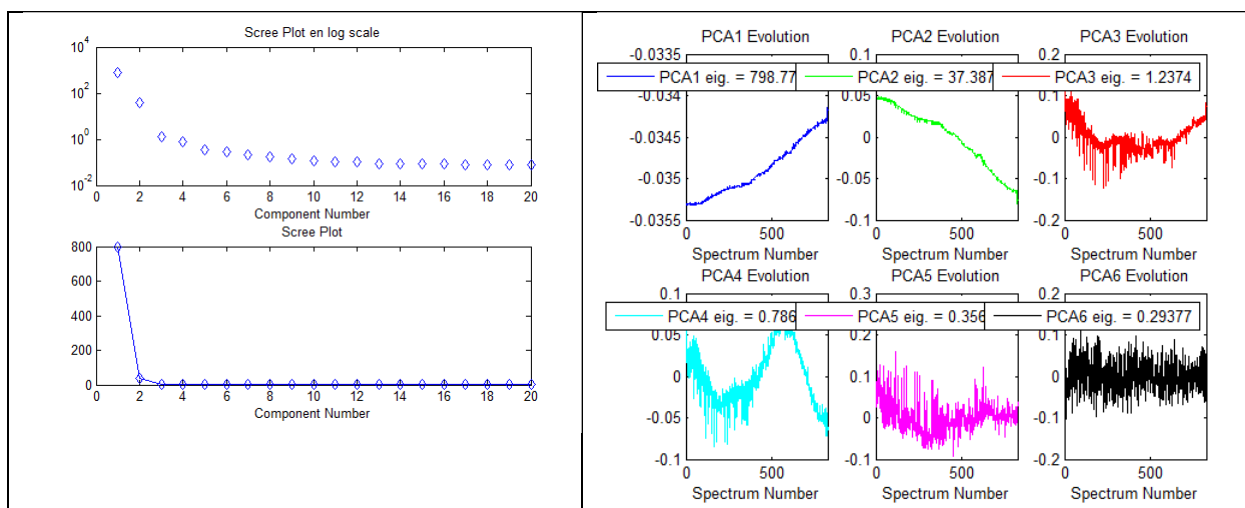
Sur les autres points, nous observons que les différences significatives portent sur la seconde phase et indiquent clairement que pendant son fonctionnement dans la cellule operando, l'électrode n'est pas homogène en termes de vitesse de cinétique même dans le

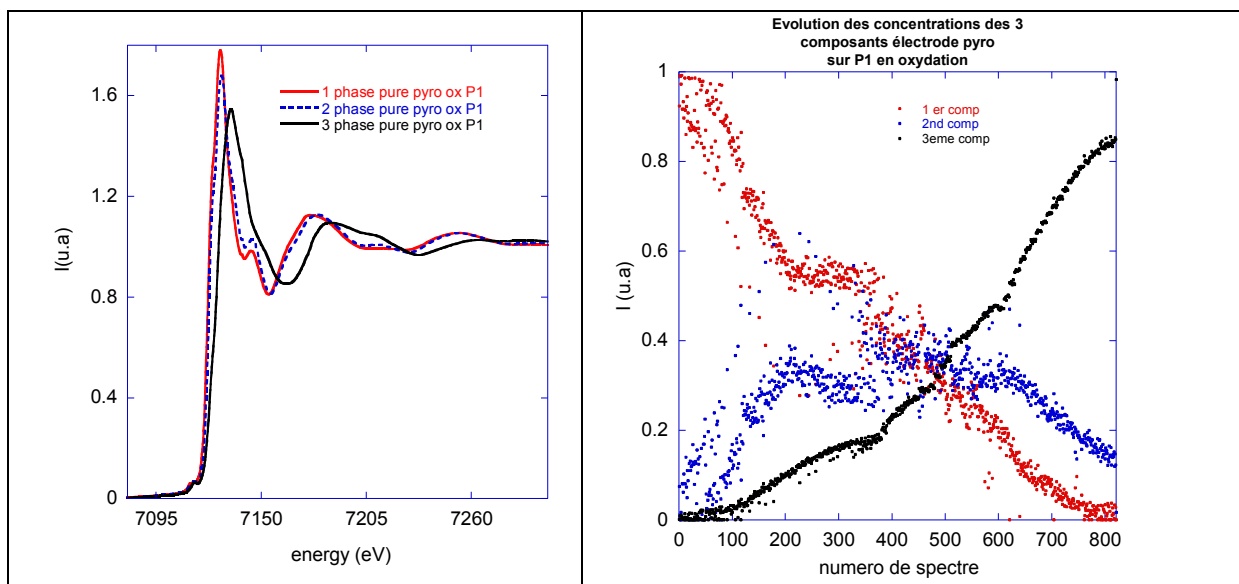
cas d'une solution solide. Les spectres XAS de l'espèce intermédiaire (notée phase 2) sont très proches de celui obtenu en fin de réduction, et le peu de différences de signature même en xanes, conduisent à l'obtention des évolutions des espèces très bruyantes avec souvent l'impossibilité d'utiliser la condition d'unimodalité. Dans l'état actuel de notre analyse, nous ne pouvons exclure que seuls 2 composants seraient suffisant pour définir le système d'insertion de 1 Li dans la phase pyrochlore plutôt que 3.



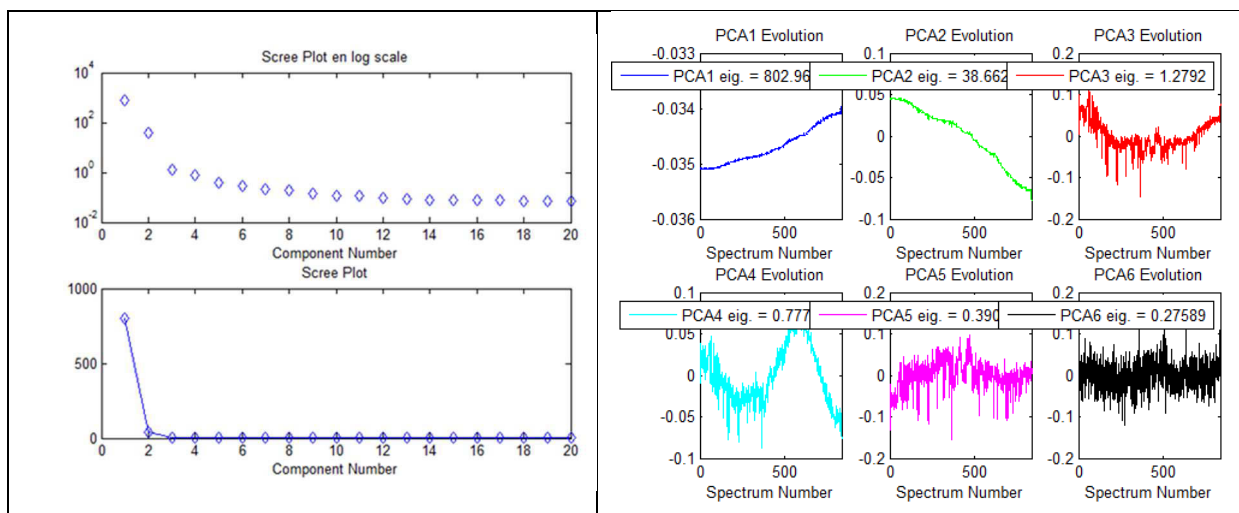
- En oxydation

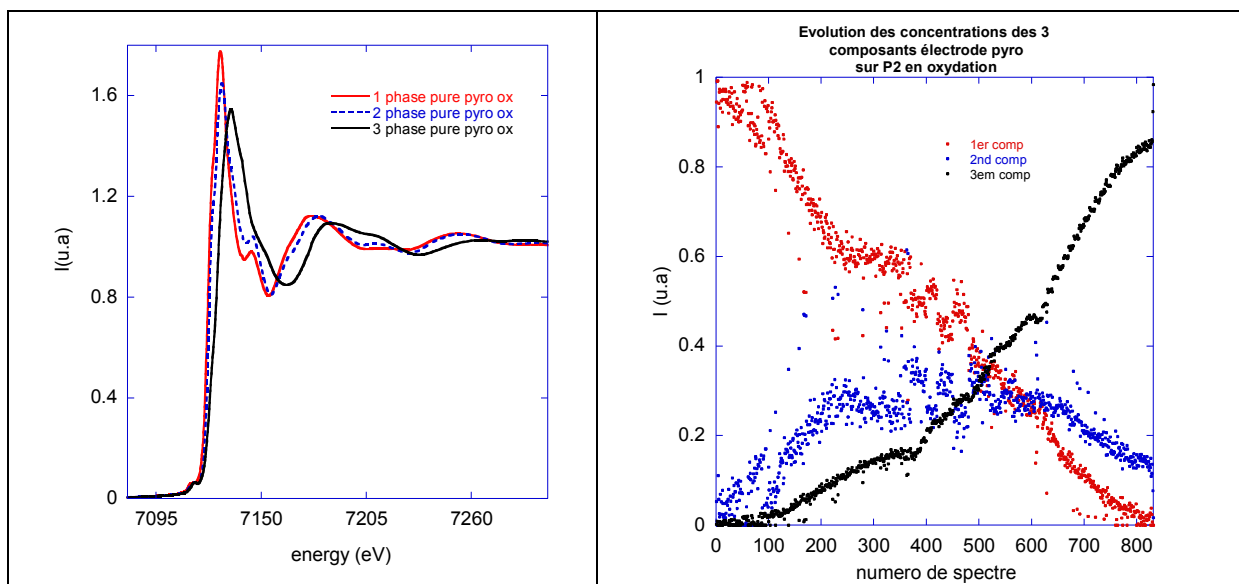
Résultats condensés en PCA et MCR-ALS pour P1



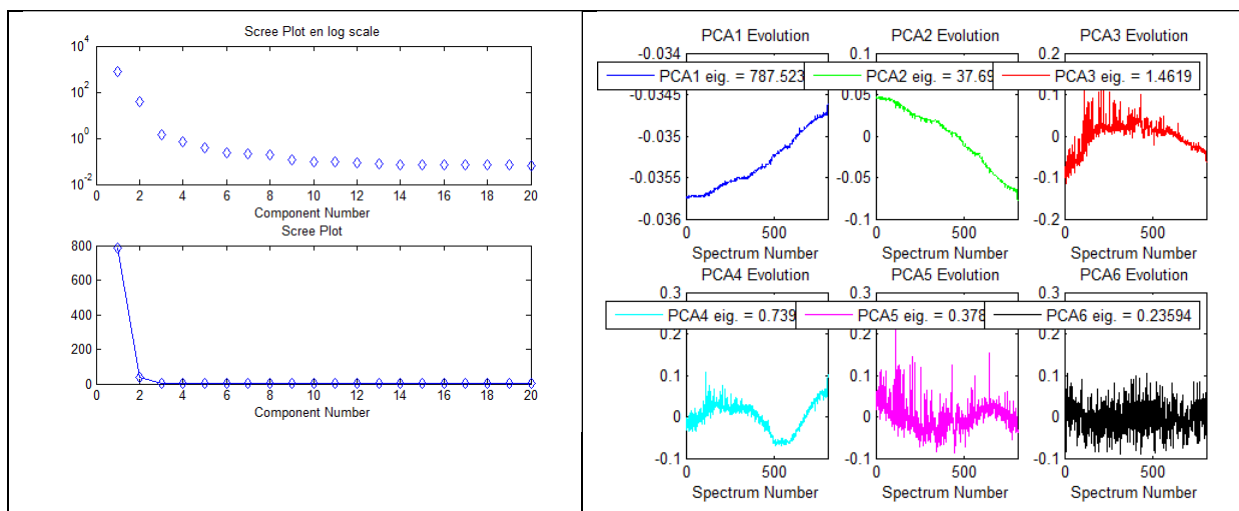


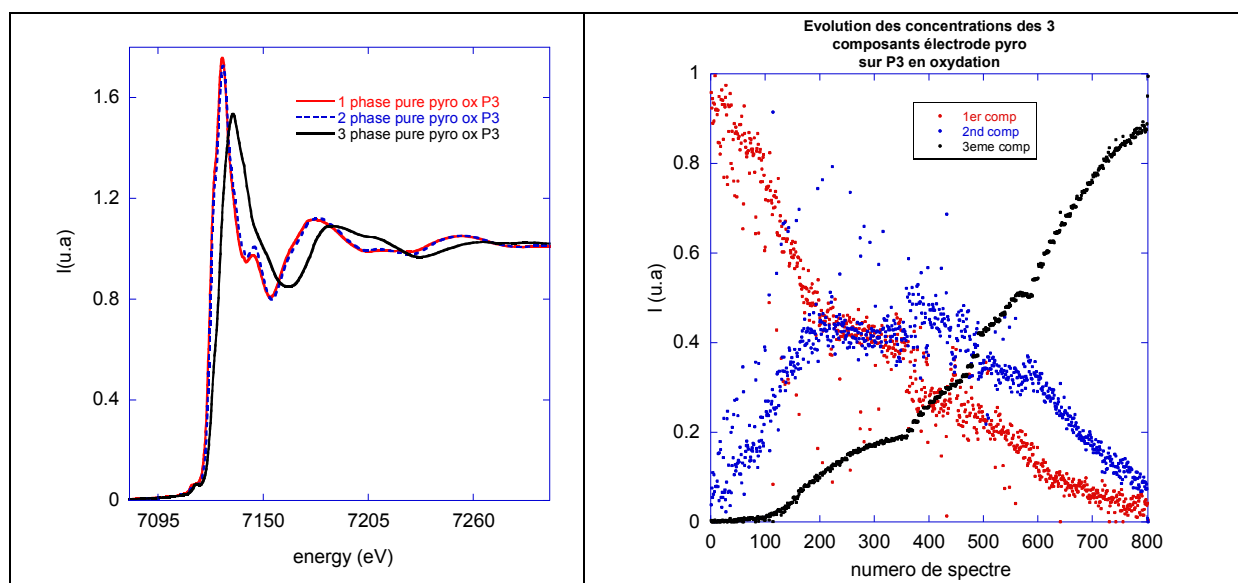
Résultats condensés en PCA et MCR-ALS pour P2





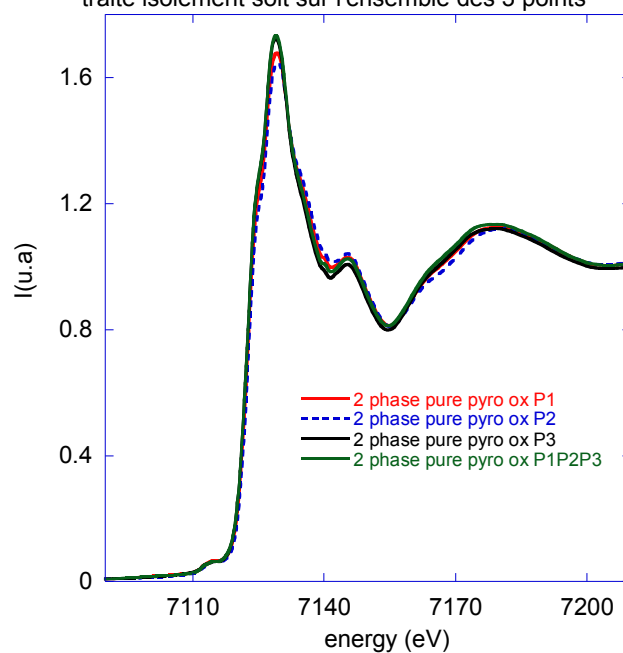
Résultats condensés en PCA et MCR-ALS pour P3





Pour l'oxydation, les 3 points semblent montrer que 3 composants sont nécessaires pour décrire le système pendant l'extraction du Li dans la phase pyrochlore. Néanmoins la phase intermédiaire ne présente pas un spectre XAS unique, il dépendant de l'endroit où l'on étudie l'électrode (cf. figure ci-dessous).

Comparaison du xanes de la phase 2 obtenue soit en chaque point traité isolément soit sur l'ensemble des 3 points



5. Résultat des simulations de structure avec Artemis

5.1. Electrode rhomboédrique :

$$S0^2=0.78$$

Pour les chemins de diffusions multiples les facteurs de Debye-Waller ont été définis comme suit :

$$\sigma^2 \text{ F1.1 F1.1} = 2 * \sigma^2 \text{ F1.1} \text{ et } \sigma^2 \text{ F1.1 Fe1.1} = \sigma^2 \text{ F1.1} + \sigma^2 \text{ Fe1.1} * 0.5$$

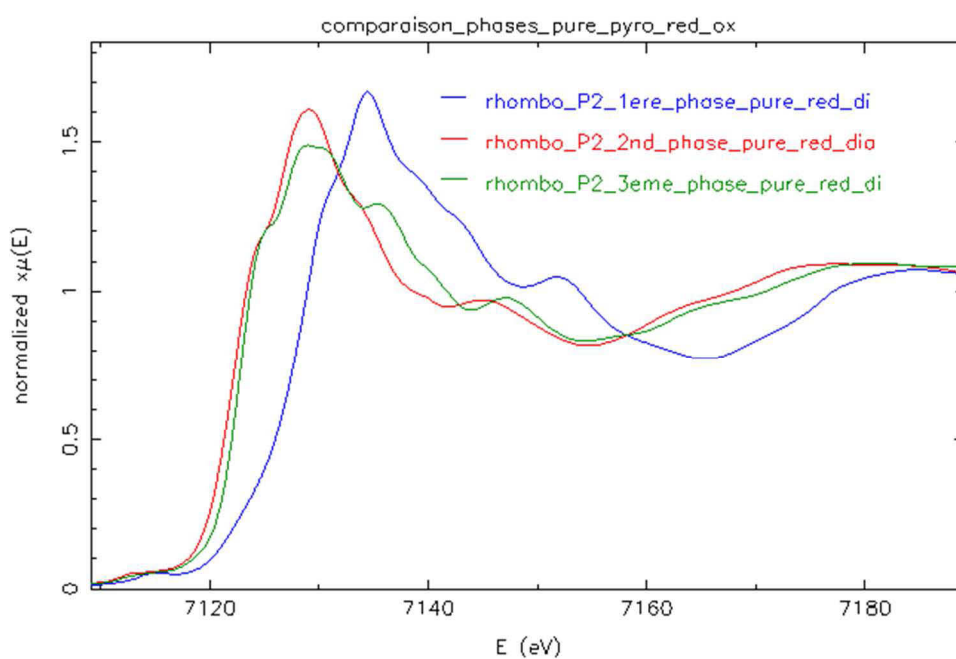
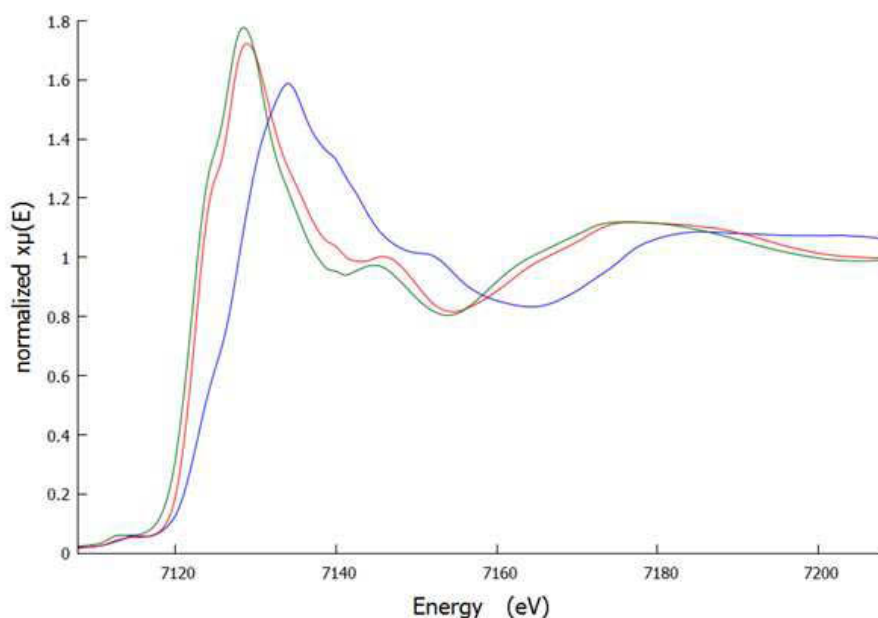


Figure 158 : Spectres XANES des trois phases pures issues de la MCR pour r-FeF₃

6. Electrode pyrochlore :

6.1. Spectres XANES des trois phases issues de la MCR



6.2. Résultats de la simulation des 3 composants en réduction pour les 2 sphères de coordination

Tableau 59 : Paramètres de modélisation des phases pures obtenus à partir du logiciel ARTEMIS lors de la décharge de la phase pyr-FeF₃

| | 1 ^{er} phase | 2 ^{ème} phase | 3 ^{ème} phase | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|---|--|--|----------------|-------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|-----------|-----|---------|------|------------|-----|---------|------|---|-------|---|----------------|-------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|--|-------|---|----------------|-------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|-------|----|---------|------|------|----|---------|------|------|----|---------|------|
| groupe d'espace | Fd-3m | R3C (Li _{0,92} FeF ₃) | R3C (Li _{0,92} FeF ₃) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rf (facteur d'accord) | 0,00717 | 0,0081755 | 0,00712 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Domaine en k | 2,3 à 12 Å | 2,3 à 9,5 Å | 2,2 à 9,5 Å | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Domaine en R fit | 1 à 3,85 Å | 1 à 3,85 Å | 1 à 4,2 Å | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>6.</td><td>0,00671</td><td>1,93</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6.</td><td>0,02023</td><td>3,82</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>6.</td><td>0,01672</td><td>3,54</td></tr> <tr><td>F1.1 F1.1</td><td>24.</td><td>0,01342</td><td>3,21</td></tr> <tr><td>F1.1 Fe1.1</td><td>12.</td><td>0,01683</td><td>3,67</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 6. | 0,00671 | 1,93 | Fe1.1 | 6. | 0,02023 | 3,82 | F1.2 | 6. | 0,01672 | 3,54 | F1.1 F1.1 | 24. | 0,01342 | 3,21 | F1.1 Fe1.1 | 12. | 0,01683 | 3,67 | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>3.</td><td>0,00416</td><td>1,98</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>3.</td><td>0,00416</td><td>2,11</td></tr> <tr><td>Li1.2</td><td>3.</td><td>0,00341</td><td>2,95</td></tr> <tr><td>F1.3</td><td>3.</td><td>0,00524</td><td>3,50</td></tr> <tr><td>F1.4</td><td>3.</td><td>0,00524</td><td>3,79</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6.</td><td>0,00908</td><td>3,70</td></tr> <tr><td>F1.5</td><td>3.</td><td>0,00524</td><td>3,80</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 3. | 0,00416 | 1,98 | F1.2 | 3. | 0,00416 | 2,11 | Li1.2 | 3. | 0,00341 | 2,95 | F1.3 | 3. | 0,00524 | 3,50 | F1.4 | 3. | 0,00524 | 3,79 | Fe1.1 | 6. | 0,00908 | 3,70 | F1.5 | 3. | 0,00524 | 3,80 | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>2.</td><td>0,00331</td><td>1,95</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>4.</td><td>0,00331</td><td>2,09</td></tr> <tr><td>Li1.2</td><td>3.</td><td>0,02256</td><td>3,01</td></tr> <tr><td>F1.3</td><td>3.</td><td>0,00263</td><td>3,51</td></tr> <tr><td>F1.4</td><td>3.</td><td>0,00263</td><td>3,77</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6.</td><td>0,00872</td><td>3,69</td></tr> <tr><td>F1.5</td><td>3.</td><td>0,00263</td><td>3,77</td></tr> <tr><td>F1.6</td><td>3.</td><td>0,00263</td><td>4,64</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 2. | 0,00331 | 1,95 | F1.2 | 4. | 0,00331 | 2,09 | Li1.2 | 3. | 0,02256 | 3,01 | F1.3 | 3. | 0,00263 | 3,51 | F1.4 | 3. | 0,00263 | 3,77 | Fe1.1 | 6. | 0,00872 | 3,69 | F1.5 | 3. | 0,00263 | 3,77 | F1.6 | 3. | 0,00263 | 4,64 |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 6. | 0,00671 | 1,93 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6. | 0,02023 | 3,82 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 6. | 0,01672 | 3,54 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 F1.1 | 24. | 0,01342 | 3,21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 Fe1.1 | 12. | 0,01683 | 3,67 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 3. | 0,00416 | 1,98 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 3. | 0,00416 | 2,11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.2 | 3. | 0,00341 | 2,95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.3 | 3. | 0,00524 | 3,50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.4 | 3. | 0,00524 | 3,79 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6. | 0,00908 | 3,70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.5 | 3. | 0,00524 | 3,80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 2. | 0,00331 | 1,95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 4. | 0,00331 | 2,09 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.2 | 3. | 0,02256 | 3,01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.3 | 3. | 0,00263 | 3,51 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.4 | 3. | 0,00263 | 3,77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6. | 0,00872 | 3,69 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.5 | 3. | 0,00263 | 3,77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.6 | 3. | 0,00263 | 4,64 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Annexes

6.3. Résultats de la simulation des 3 composants en oxydation pour les 2 sphères de coordination

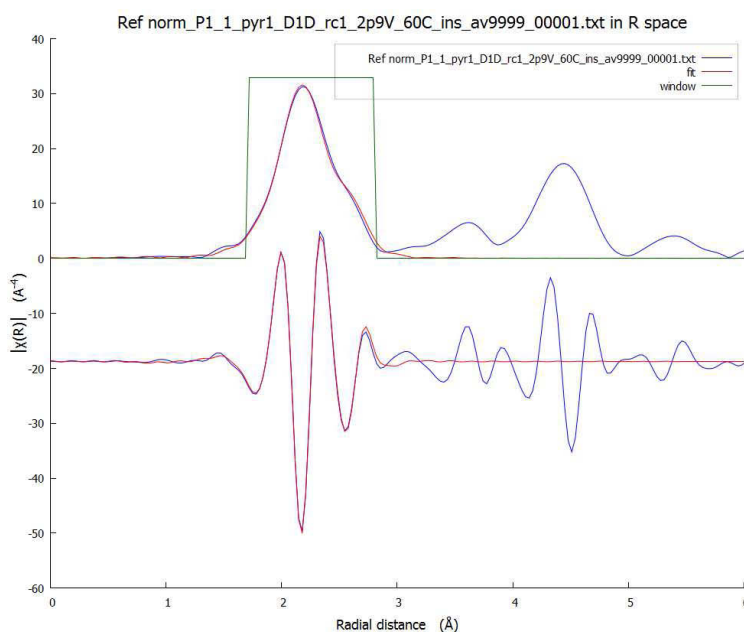
Tableau 60 : Paramètres de modélisation des phases pures obtenus à partir du logiciel ARTEMIS lors de la charge de la phase pyr-FeF₃

| | 1 ^{er} phase | 2 ^{ème} phase | 3 ^{ème} phase | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|---|--|------------------------|----------------|-------|------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|-------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|-------|-------|---------|------|-------|-------|---------|------|---|-------|---|----------------|-------|------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|-------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|-------|-------|---------|------|-------|-------|---------|------|------|-------|---------|------|--|-------|---|----------------|-------|------|---|---------|------|-----------|----|---------|------|-------|---|---------|------|------|---|---------|------|------------|----|---------|------|
| groupe d'espace | R3C (Li _{0,92} FeF ₃) | R3C (Li _{0,92} FeF ₃) | Fd-3m | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rf (facteur d'accord) | 0,00638 | 0,00765 | 0,00697 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Domaine en k | 2,18 à 9,1 Å | 2,2 à 9 Å | 2,2 à 9,5 Å | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Domaine R fit | 1 à 4,5 Å | 1 à 4,3 Å | 1 à 3,85 Å | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>1,829</td><td>0,00254</td><td>1,96</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>2,851</td><td>0,00254</td><td>2,10</td></tr> <tr><td>F1.3</td><td>2,818</td><td>0,01342</td><td>3,58</td></tr> <tr><td>F1.4</td><td>2,818</td><td>0,01342</td><td>3,80</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6,000</td><td>0,01866</td><td>3,74</td></tr> <tr><td>F1.5</td><td>2,818</td><td>0,01342</td><td>4,05</td></tr> <tr><td>Li1.3</td><td>3,000</td><td>0,02183</td><td>3,03</td></tr> <tr><td>Li1.2</td><td>3,000</td><td>0,02183</td><td>2,95</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 1,829 | 0,00254 | 1,96 | F1.2 | 2,851 | 0,00254 | 2,10 | F1.3 | 2,818 | 0,01342 | 3,58 | F1.4 | 2,818 | 0,01342 | 3,80 | Fe1.1 | 6,000 | 0,01866 | 3,74 | F1.5 | 2,818 | 0,01342 | 4,05 | Li1.3 | 3,000 | 0,02183 | 3,03 | Li1.2 | 3,000 | 0,02183 | 2,95 | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>2,521</td><td>0,00011</td><td>1,98</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>2,159</td><td>0,00011</td><td>2,15</td></tr> <tr><td>F1.3</td><td>2,502</td><td>0,01401</td><td>3,58</td></tr> <tr><td>F1.4</td><td>2,502</td><td>0,01401</td><td>3,80</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6,000</td><td>0,00933</td><td>3,73</td></tr> <tr><td>F1.5</td><td>2,502</td><td>0,01401</td><td>3,93</td></tr> <tr><td>Li1.3</td><td>2,502</td><td>0,01397</td><td>3,44</td></tr> <tr><td>Li1.2</td><td>2,502</td><td>0,01397</td><td>3,01</td></tr> <tr><td>F1.6</td><td>2,502</td><td>0,01401</td><td>4,19</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 2,521 | 0,00011 | 1,98 | F1.2 | 2,159 | 0,00011 | 2,15 | F1.3 | 2,502 | 0,01401 | 3,58 | F1.4 | 2,502 | 0,01401 | 3,80 | Fe1.1 | 6,000 | 0,00933 | 3,73 | F1.5 | 2,502 | 0,01401 | 3,93 | Li1.3 | 2,502 | 0,01397 | 3,44 | Li1.2 | 2,502 | 0,01397 | 3,01 | F1.6 | 2,502 | 0,01401 | 4,19 | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Atome</th> <th>N</th> <th>s²</th> <th>R (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F1.1</td><td>6</td><td>0,00876</td><td>1,93</td></tr> <tr><td>F1.1 F1.1</td><td>24</td><td>0,01752</td><td>3,13</td></tr> <tr><td>Fe1.1</td><td>6</td><td>0,01240</td><td>3,70</td></tr> <tr><td>F1.2</td><td>6</td><td>0,00818</td><td>3,51</td></tr> <tr><td>F1.1 Fe1.1</td><td>12</td><td>0,01496</td><td>3,73</td></tr> </tbody> </table> | Atome | N | s ² | R (Å) | F1.1 | 6 | 0,00876 | 1,93 | F1.1 F1.1 | 24 | 0,01752 | 3,13 | Fe1.1 | 6 | 0,01240 | 3,70 | F1.2 | 6 | 0,00818 | 3,51 | F1.1 Fe1.1 | 12 | 0,01496 | 3,73 |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 1,829 | 0,00254 | 1,96 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 2,851 | 0,00254 | 2,10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.3 | 2,818 | 0,01342 | 3,58 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.4 | 2,818 | 0,01342 | 3,80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6,000 | 0,01866 | 3,74 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.5 | 2,818 | 0,01342 | 4,05 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.3 | 3,000 | 0,02183 | 3,03 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.2 | 3,000 | 0,02183 | 2,95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 2,521 | 0,00011 | 1,98 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 2,159 | 0,00011 | 2,15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.3 | 2,502 | 0,01401 | 3,58 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.4 | 2,502 | 0,01401 | 3,80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6,000 | 0,00933 | 3,73 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.5 | 2,502 | 0,01401 | 3,93 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.3 | 2,502 | 0,01397 | 3,44 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li1.2 | 2,502 | 0,01397 | 3,01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.6 | 2,502 | 0,01401 | 4,19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atome | N | s ² | R (Å) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 | 6 | 0,00876 | 1,93 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 F1.1 | 24 | 0,01752 | 3,13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe1.1 | 6 | 0,01240 | 3,70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.2 | 6 | 0,00818 | 3,51 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F1.1 Fe1.1 | 12 | 0,01496 | 3,73 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

7. Affinements de références

7.1. Feuille de Fe métal

Résultat de la simulation de la 1^{ère} sphère de coordination dans l'espace des R:

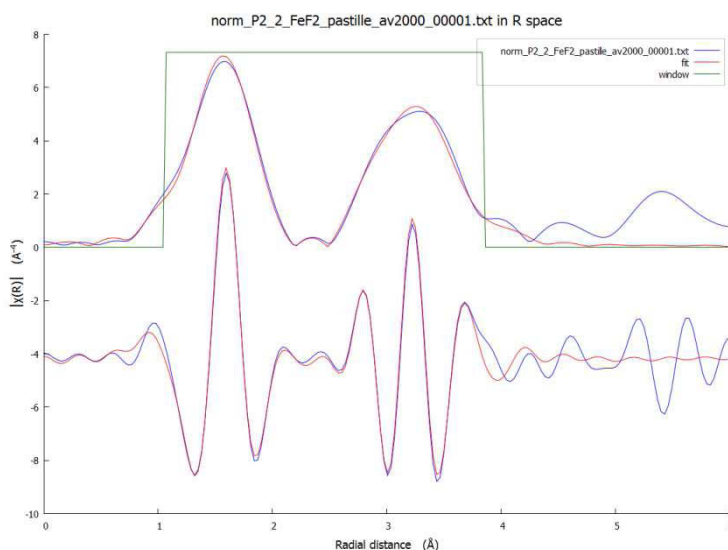


Annexes

L'affinement de la 1^{er} sphère de coordination de la feuille de Fe permet de déterminer expérimentalement de facteur $SO^2 = 0.78$ qui sera fixé à cette valeur pour tous les autres affinements de structure au seuil k de Fe.

| Fe metal Im-3m | | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------------------------|---------------|---------|---------------------------------|---------------------------|
| Chemins de diffusion | N fixe | R_{eff} Fixe (Å) | E_0 (eV) | SO^2 | σ^2 (Å ²) | R factor 10 ⁻³ |
| 1^{ere} sphère | | | | | | |
| Fe-Fe 1.1 | 8 | 2.482 | - | 0.78(6) | 0.0050(6) | 5.47 |
| Fe-Fe1.2 | 6 | 2.866 | 0.67(8) | | 0.006(1) | |

7.2. FeF₂ pastille



| $SO^2=0.78$ $\Delta E_0=-0.604$ eV | FeF ₂ pastille P42/mnm Rf=0.00513 | | |
|---------------------------------------|--|-----------------------|------------------------------|
| Chemins de diffusion | N fixe | R_{eff} (Å) fixe | σ^2 (Å ²) |
| F1.1 | 2 | 1.98(2) | 0.0030(2) |
| F1.2 | 4 | 2.11(2) | 0.0049(2) |

Annexes

| | | | |
|------------|----|---------|-----------|
| Fe1.1 | 2 | 3.32(2) | 0.0070(3) |
| F1.3 | 4 | 3.82(8) | 0.0056(6) |
| Fe1.2 | 8 | 3.70(8) | 0.0070(6) |
| F1.4 | 4 | 3.83(4) | 0.0056(6) |
| F1.5 | 8 | 4.16(5) | 0.0056(6) |
| F1.1 Fe1.2 | 16 | 4.18(8) | 0.0091(7) |
| F1.1 F1.2 | 16 | 3.41(7) | 0.0113(7) |

8. Optimisation des conditions de tests électrochimiques

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'étude des performances électrochimiques des matériaux, une série de tests ont été mis en œuvre en collaboration avec Barbara Laik à l'ICMPE.

→ Fenêtre potentiel électrolyte

L'électrolyte que nous avons choisi d'utiliser est LiClO_4 , PC 1mol/L. La Figure 159 présente la fenêtre de stabilité de l'électrolyte à 20°C et à 60°C. Ainsi on peut voir qu'à 60°C l'électrolyte se décompose à un potentiel plus bas (4,8V) qu'à température ambiante (4,9V). La fenêtre de cyclage ne pourra donc pas être supérieure à cette valeur de potentiel.

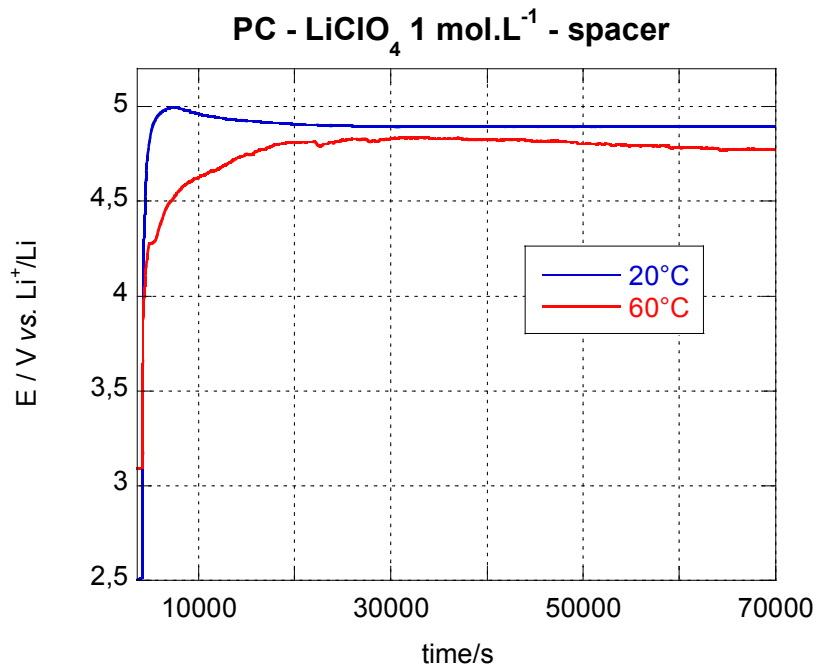


Figure 159 : Détermination de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte

➔ Impact de la quantité de noir d'acétylène

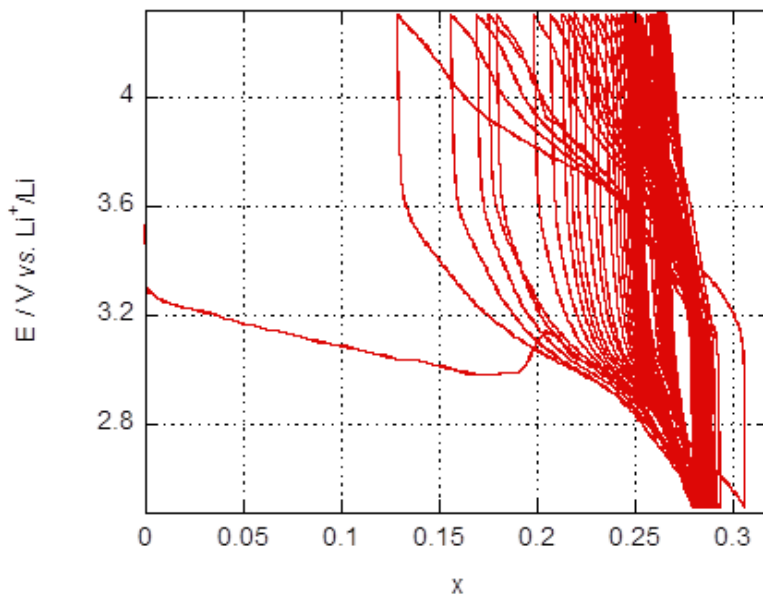


Figure 160 : Cyclage galvanostatique de FeF₃ à 20°C, composition d'électrode 66,5/28,5/5

Afin de déterminer la quantité de noir d'acétylène dans la composition d'électrode pour que les performances soient optimales, la Figure 160 et la Figure 161 présentent les cyclages galvanostatiques avec deux compositions d'électrodes différentes : 47,5wt% FeF₃ et 47,5wt% noir d'acétylène pour la Figure 161 et 66,5wt% FeF₃ et 28,5wt% noir d'acétylène pour la Figure 160. On peut voir que les performances sont meilleures lorsque la quantité de noir d'acétylène est la plus importante (0,4 lithium inséré contre 0,3 pour 28,5wt% de noir d'acétylène). FeF₃ étant un matériau très isolant, il paraît donc normal que les performances soient meilleures lorsque la quantité de noir d'acétylène est augmentée. Pour la suite nous avons donc choisit d'utiliser cette composition d'électrode.

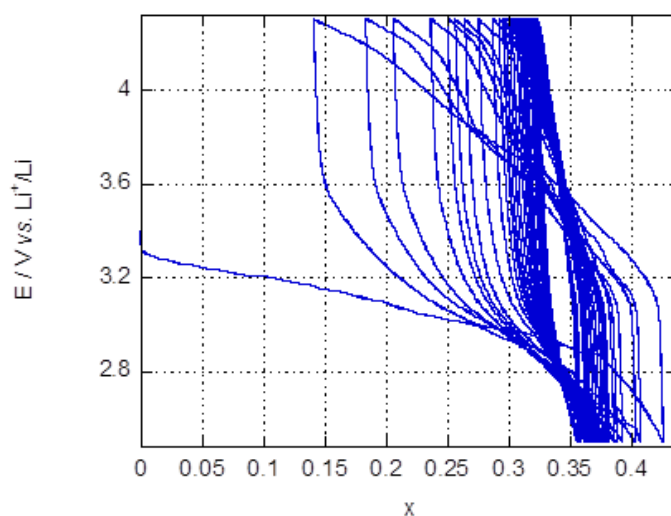


Figure 161 : Cyclage galvanostatique de FeF₃ à 20°C, composition d'électrode 47,5/47,5/5

➔ Impact de la température

Nous avons ensuite choisit d'étudier l'impact de la température de cyclage sur les performances électrochimiques. De cette façon, la Figure 162 présente le cyclage galvanostatique de FeF₃ à 60°C et la Figure 163 présente le cyclage galvanostatique obtenu à température ambiante (20°C). Par conséquent, on peut voir que les performances sont fortement améliorées lorsque l'on cycle à 60°C (plus de 0,6 lithium inséré contre 0,4 à température ambiante). Pour cela, nous avons donc choisi de réaliser les tests électrochimiques à 60°C.

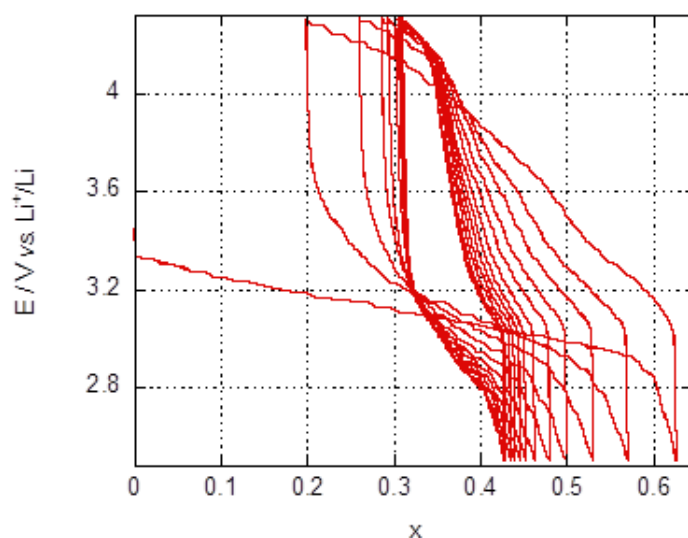


Figure 162 : Cyclage galvanostatique de FeF₃ à 60°C, composition d'électrode 47,5/47,5/5

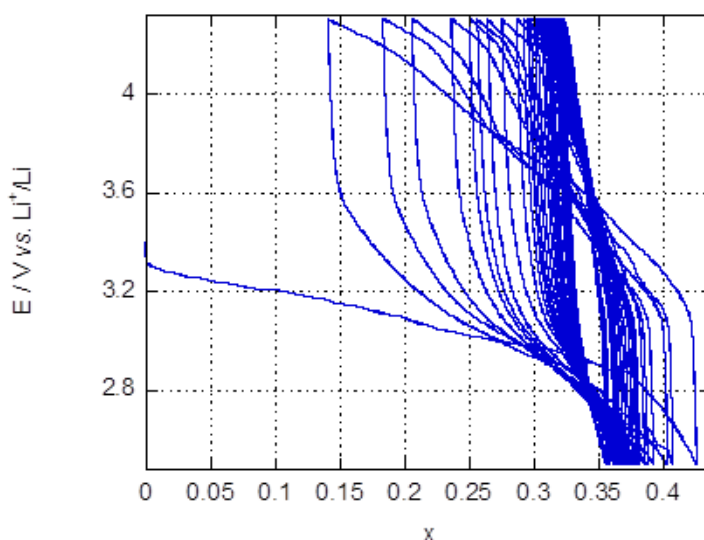


Figure 163 : Cyclage galvanostatique de FeF₃ à 20°C, composition d'électrode 47,5/47,5/5

➔ Impact du co-broyage mécanique FeF₃ et noir d'acétylène

Les résultats présentés auparavant ont été obtenus sans broyage mécanique entre le matériau actif et le noir d'acétylène. La Figure 164 présente le cyclage galvanostatique de FeF₃ dans les conditions définies précédemment à la différence que le matériau actif a été broyé mécaniquement avec le noir d'acétylène. On peut donc voir que cela augmente de façon significative les performances du matériau (1,6 lithium inséré contre 0,6 sans le broyage). Les tests électrochimiques seront donc effectués par la suite en utilisant un mélange 50wt%/50wt% de FeF₃ et de noir d'acétylène broyés mécaniquement.

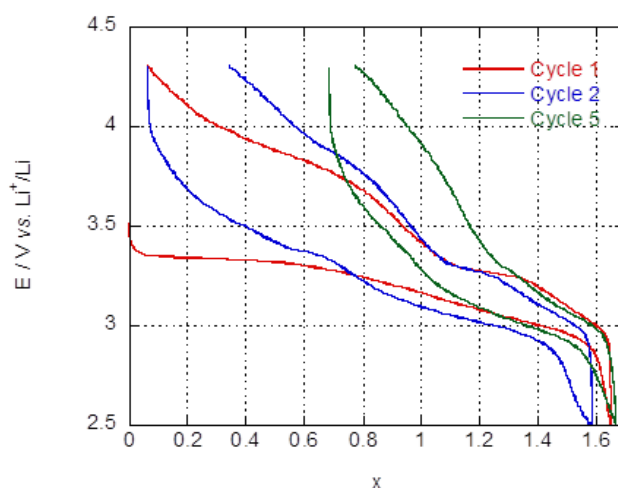


Figure 164 : Cyclage galvanostatique de FeF₃ à 60°C, composition d'électrode 47,5/47,5/5 avec broyage mécanique

➔ Impact du liant

Enfin, le dernier paramètre étudié est le choix du liant, la Figure 165 présente une comparaison de la première décharge obtenue avec du PVDF comme liant et la décharge obtenue avec du téflon. On peut voir que le matériau d'électrode contenant du PVDF présente une capacité de 190mAh/g contre 140mAh/g pour le téflon. Le choix d'utiliser le PVDF a donc été fait pour la suite des tests électrochimiques.

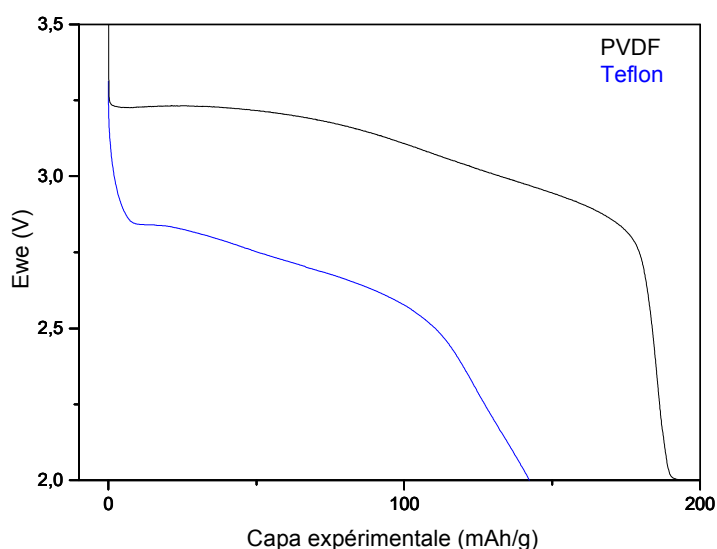


Figure 165 : Premières décharges des matériaux d'électrodes contenant du PVDF (noir) et du téflon (bleu)