UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT ET ANALYSE DE SYSTÈMES À TRANSITION DE PHASE EN TANT QUE COMPOSANTES CATHODIQUES APPLIQUÉES AUX PILES LITHIUM-ION

THÈSE PRÉSENTÉE COMME EXIGENCE PARTIELLE DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR LAURENCE SAVIGNAC

MARS 2022

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DEVELOPMENT AND ANALYSIS OF PHASE TRANSITION SYSTEMS AS CATHODIC COMPONENTS APPLIED TO LITHIUM-ION BATTERIES

DISSERTATION PRESENTED AS PARTIAL FULFILLMENT OF THE DOCTORATE IN CHEMISTRY

BY LAURENCE SAVIGNAC

MARCH 2022

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de recherche Steen qui m'a permis d'évoluer énormément en tant que chercheuse. J'ai eu la chance de travailler avec un professeur passionné avec une rigueur scientifique impeccable. Je voudrais aussi remercier mon superviseur de stage John qui m'a généreusement accueilli dans son laboratoire de RMN à l'Université de Lancaster.

Merci à Daniel Bélanger et Joshua Byers d'avoir été sur mon comité d'évaluation, votre aide a été grandement appréciée. Merci, Eric McCalla d'avoir gentiment accepté de lire cette thèse.

J'aimerais remercier Alexandre Arnold pour ses conseils indispensables en RMN ainsi que Gwenaël Chamoulaud, Charlotte De La Chevrotière, Marie-Claude Giguère et Luc Arseneault pour le support qu'ils offrent aux étudiants.

Je voudrais remercier tous les membres du groupe de Steen que j'ai côtoyé durant ces nombreuses années, en particulier Jeremy, Danny, Duc, Andrew, Reza, Mojgan, Fariborz, Mathieu, Iban et Isabelle. Merci à Cindy, Mangai, Sara et Luca, mes collègues de Lancaster qui ont rendu mon séjour extraordinaire.

J'aimerais remercier mes amis de ma cohorte qui m'ont fait vivre des expériences mémorables : Jean-Philippe, Antoine, Catherine, Rachel, Vincent, Camille, Félix et Laurent. Merci à mon noyau d'une grande famille d'amis qui m'ont toujours encouragé : Zoé, Noé, Nico, Gen, Janne, M-C, Émilie. Merci d'être aussi fiers de moi. Merci à The Strokes qui ont été la force électromotrice de cette thèse.

Finalement, j'aimerais remercier les membres de ma famille Martine, Michel, Maude, Gabriel, Julien, Jérémie, Léa et Mimi. Mon rêve depuis que je suis toute petite était de devenir scientifique et je ne me serais jamais rendue ici sans votre support. Il n'y a pas de mots pour décrire l'importance que vous avez eue dans mon cheminement. Pour m'avoir épaulé, encouragé et avoir autant cru en moi, merci Emely pour cette complicité. DÉDICACE

À Martine et Michel.

TABLE DES MATIÈRES

LIS	TE DES	FIGURES	ix
LIS	TE DES	TABLEAUX	xvii
LIS	TE DES	S ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xviii
List	te des sy	mboles et des unités	xix
RÉ	SUMÉ		xxii
AB	STRAC	Т	xxiv
INT	rodu	CTION	1
0.1	Conte	xte énergétique	1
	0.1.1 0.1.2 0.1.3 0.1.4	Impacts économiques et écologiques des matériaux Composantes d'une pile Li-ion Recyclage des batteries Principe d'une pile Li-ion	1 3 4 7
0.2	Électi	ode positive	10
	0.2.1 0.2.2 0.2.3 0.2.4 0.2.5	Matériaux à transition de phase L'effet inductif Augmentation de la densité énergétique Le LiMnyFe _{1-y} PO ₄ Réactions d'oxydoréduction par électrochimie <i>vs</i> par chimie .	
0.3	Trans	port du Li ⁺	
0.4	Métho	odes de caractérisations	25
	0.4.1 0.4.2 0.4.3 0.4.4 0.4.5	Spectroscopie d'émission atomique Résonance magnétique nucléaire du solide Spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée Diffraction des rayons X Microscopie électronique à balayage	

	0.4.6 Techniques d'analyse électrochimiques	
0.5	Objectifs	55
CH Stu	APITRE I Chemically Prepared Li _{0.6} FePO ₄ Solid Solution as a Vehic dying Phase Separation Kinetics in Li-Ion Battery Materials	ele for
1.1	Résumé	60
1.2	Contribution des auteurs	62
1.3	Abstract	
1.4	Introduction	63
1.5	Experimental Section	66
1.6	Results and Discussion	68
1.7	Conclusion	
СН	APITRE II New Insight into Li ⁺ Dynamics in Lithium Bimetal Phosp	phate 79
2.1	Résumé	
2.2	Contribution des auteurs	
2.3	Abstract	
2.4	Introduction	
2.5	Experimental Section	
	 2.5.1 Materials synthesis 2.5.2 Chemical oxidation 2.5.3 Characterizations 	
2.6	Results and Discussion	86
2.7	Conclusion	
CH An	APITRE III Valorization of Carbon Fiber Waste from the Aeronautic Application in Li-ion Batteries	es Sector:
3.1	Résumé	
3.2	Contribution des auteurs	
3.3	Abstract	
3.4	Introduction	100
3.5	Experimental Section	103

vii

	3.5.1 3.5.2 3.5.3 3.5.4	Pre-oxidation of the active material.103Carbon fibers pre-treatment104Preparation of FSE.104Characterizations106
	3.5.5	Electrochemical measurements
3.6	Result	s and Discussion 107
3.7	Concl	usion
CO	NCLUS	ON ET TRAVAUX FUTURS 115
CO	NTRIBU	JTIONS 118
AN Solu Mat	NEXE A ution as terials	Supporting Information: Chemically Prepared Li _{0.6} FePO ₄ Solid a Vehicle for Studying Phase Separation Kinetics in Li-ion Battery
	3.7.1	⁶ Li NMR MAS
	3.7.2	XRD
	3.7.3	Unit cell parameters relaxation 128
AN Bin	NEXE E netal Pho	Supporting Information: New Insight into Li ⁺ Dynamics in Lithium sphate
AN Aer	NEXE C onautics	C Supporting Information: Valorization of Carbon Fiber Waste from the Sector: An Application in Li-ion Battery
RÉI	FÉRENC	CES

viii

LISTE DES FIGURES

Figure Page
Figure 0.1. a) Composition générale d'une pile Li-ion et b) d'une électrode positive. 3
Figure 0.2. Cycle de vie d'une batterie Li-ion, de la matière première requise à la fabrication jusqu'à la fin de vie d'une batterie
Figure 0.3. Schéma représentant les composantes d'une pile identifiant les processus de transfert de charge (tc) ainsi que le transport de masse (flèches pointillées) dans le cas d'une décharge
Figure 0.4. Diagramme de phase du LiFePO ₄ où coexistent les phases <i>hétérosite</i> (H), solution solide d' <i>olivine</i> (SS) et <i>olivine</i> (O)
Figure 0.5. Comparaison des courbes thermodynamiques du potentiel chimique du Li et de l'énergie libre de Gibbs du mélange (G _{mélange}) dans le Li _x FePO ₄ utilisant la voie de basse énergie. La voie de haute énergie (pointillé) est représentée pour la séparation de phase du Li _x FePO ₄
Figure 0.6. Revue des transitions de phase impliquées dans le Li _x Mn _y Fe _{1-y} PO ₄ en fonction du degré de lithiation
Figure 0.7. Structure du LiMPO ₄ (où M : métal de transition) avec la maille élémentaire délimitée par un trait noir

Figure 0.8. Mode de transport du Li dans le LiFePO ₄ 20
Figure 0.9. Comparaison des processus rédox par voie électrochimique impliquant un
réseau conducteur de carbone et par voie chimique
Figure 0.10. Principe de la spectroscopie
Figure 0.11. Techniques de spectroscopie d'émission atomique à flamme (SEA) et à
plasma à couplage inductif (ICP-OES)
Figure 0.12. a) Niveaux énergétiques des spins nucléaires après introduction d'un
champ magnétique et b) représentation de la précession des spins et de la
magnétisation de l'échantillon dans la bobine de détection
Figure 0.13. Mécanismes de transfert de densité de spin par a) délocalisation et
b) polarisation lors d'une interaction M-O-Li à 90° sous un champ magnétique B_0 .
Les flèches jaunes représentent le moment magnétique des électrons dans les
orbitales correspondantes tandis que les flèches rouges représentent le signe de la
densité de spin qui est transféré
Figure 0.14. Séquence RMN d'une mesure par l'écho de Hahn
Figure 0.15. a) Retour à l'équilibre des spins et moment magnétique net. b)
Transformation d'un signal d'un domaine de temps à un domaine de fréquences
et effet sur la forme des pics
Figure 0.16. Séquence de RMN-GCP simplifiée pour la détermination du coefficient
de diffusion

Figure 0.17. a) Courbe de l'énergie potentielle d'une molécule en fonction de la
distance interatomique (R) pour différentes constantes de force. b) Principe du
spectromètre ATR-IR
Figure 0.18. Représentation du réseau de Bravais orthorhombique primitif et exemple
de plans avec leurs indices de Miller
Figure 0.19. a) Principe de diffraction et conditions de Bragg. b) Exemple de diffraction
de deux cristaux ayant différentes orientations et projection du cône de diffraction.
Figure 0.20. Forme des pics suivant les fonctions Gaussienne, Pseudo-Voigt et
Lorentzienne
Figure 0.21. Courbes de décharge galvanostatique d'une électrode épaisse de LiFePO ₄ .
Figure 0.22. a) Schéma explicatif de la mesure des 4 pointes pour une électrode dans
une pile de type bouton et b) comparaison avec une électrode pour une pile
cylindrique
Figure 0.23. Analyse du coefficient de diffusion du Li ⁺ par RMN-GCP afin de mesurer
l'impact du CO ₂ sur D _{Li+}
Figure 0.24. Schéma de la moitié d'une pile Li-ion incluant la mise en relation des
quatre objectifs à réaliser sur l'électrode positive
Figure 1.1. Résumé graphique montrant la distinction de la séparation de phase dans
l'électrolyte, avec interaction du Li ⁺ à la surface, comparativement à un
environnement d'argon

- Figure 1.7. Comparative diffractograms of quenched Li_{0.6}FePO₄ after 6 days with specific storage conditions and corresponding LFP-SS, LiFePO₄ and FePO₄...77

- Figure 3.2. Preparation process of the free-standing electrode including steps of slurry's sonication, solvent evaporation and recovery of the final FSE composite...... 106

- Figure 3.5. Galvanostatic charge and discharge curves for (a) FSE-1% and (b) FSE-3%.Capacity retention and coulombic efficiency for (c) FSE-1% and (d) FSE-3% at indicated C-rates.112

Figure 3.6. Ragone plot for FSE-1% and 3% 113
Figure A.1. ⁶ Li MAS NMR spectra of physically mixed LiFePO ₄ and FePO ₄ in different ratios, spinning sidebands are marked with asterisks. On the right the close up includes the position of the chemical shifts
Figure A.2. ⁶ Li MAS NMR spectra of LFP-SS (black) and fitted spectra (red), spinning sidebands are marked with asterisks. The chemical shifts from the deconvolution peaks (blue) are indicated on the spectrum
Figure A.3. ⁶ Li MAS NMR spectra of LFP-2P and LFP-SS after a relaxation period varying from 0 to 7 days
Figure A.4. ⁶ Li MAS NMR spectra of initial LFP-SS and after 102 days of relaxation, the positions of gravity center are included for respective peaks
Figure A.5. Diffractograms of starting materials and Bragg reflections 126
Figure A.6. Rietveld refinement of Li _{0.6} FePO ₄ quenched sample a) after 0.3 days and b) after 43 days
Figure A. 7. $Li_{0.6}FePO_4$ solid solution composition over time ^{1/2} and its linear fit (dotted line) with $R^2 = 0.98$
Figure A.8. Evolution of the progress to the relaxed phase as a function of time for a) LiFePO ₄ and b) FePO ₄
Figure A.9. Variation in unit cell parameters (absolute value) in function of time for a) LiFePO ₄ and b) FePO ₄

Figure B.1. Particle size distribution for Li_{1.08}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ from DLS measurements.

Figure B.2. Rietveld refinement for $Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ at various x and Bragg post	sitions
of the lattices for $x = 1$ (LMFP) and $x = 0$ (MFP)	133

- Figure C.1. (a, d) SEM micrographs of FSE-1% center using a magnification of 1,000x and 15,000x respectively. (b, e) SEM micrographs of FSE-3% edges using a

Figure C.2. Dispersion of fibers during the acidic treatment in $HNO_3 40$	% in water after
different sonication period	139

Figure C.6. (a) Galvanostatic charge and discharge curves for FSE-2%-commercial fibers and (b) capacity retention and coulombic efficiency at indicated C-rates.

Figure C.7 Derivative of the charge/discharge curves at C/20 for FSE-1 and 3%... 141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau

Page

Table C.1. Electronic conductivity (σ) values for FSE and traditional electrode. ... 141

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

ATR	Réflectance totale atténuée (attenuated total reflectance)
DMC	Carbonate de diméthyle
DRX	Diffraction des rayons X
EC	Carbonate d'éthyle
FID	Décroissance libre de l'induction (free induction decay)
FSE	Électrode autoportante (free-standing electrode)
GCP	Gradient de champ pulsé (pulse field gradient)
ICP-OES	Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif
IPA	Isopropanol
IR	Spectroscopie infrarouge
LFP	LiFePO ₄
Li-ion	Lithium-ion
LiTFSI	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium
MAS	Rotation à l'angle magique (magic angle scattering)
MEB	Microscopie électronique à balayage
NMP	N-méthylpyrrolidone
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PSSNa	Poly(styrène sulfonate) de sodium
rédox	Réaction d'oxydoréduction
RF	Radiofréquence
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
SEA	Spectroscopie d'émission atomique à flamme
tc	Transfert de charge

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

А	Ampère
B_0	Champ magnétique externe
c °C Cn	Concentration Degré Celsius Axe de rotation d'ordre n
$egin{array}{c} D \ d_p \ d_{hkl} \end{array}$	Coefficient de diffusion ou diamètre du cristallite Degré de pénétration Distance interplanaire
E e ⁻	Potentiel de circuit ouvert ou énergie de transition Électron
${f F} {f F}_{{ m hkl}} {f f}_j$	Constante de Faraday ou facteur de structure Facteur de structure du plan de réflexion (<i>hkl</i>) Facteur de diffusion atomique
G g	Énergie libre de Gibbs Gramme ou magnitude du gradient
h	Heure
Ι	Intensité d'un pic de diffraction, de RMN ou courant ou spin nucléaire
K k kWh	Facteur de forme Constante de Boltzmann ou constante de force de la liaison Kilowattheure
LP(θ) L	Facteur de Lorentz-polarisation Litre

Μ	Magnétisation
M _{hlk}	Facteur de multiplicité
m	Mètre
m_I	Nombre quantique de spin
Ν	Densité de flux net ou nombre de spins par état
п	nombre de mole
ppm	Partie par million
R R _e R _s R _{wp} rad	Longueur de liaison ou résistance Longueur de liaison à l'équilibre Résistance de feuille (<i>sheet resistance</i>) Facteur R pondéré Radian
144	
S	Siemens ou distance entre les données expérimentales et théoriques (affinement de Rietveld)
S	Seconde
$ \begin{array}{c} T \\ T_1 \\ T_2 \\ t(\theta) \end{array} $	Température Relaxation longitudinale Relaxation transversale Facteur de Debye-Waller
U u	Paramètre de Caglioti Mobilité
V	Différence de potentiel, Volt, énergie potentielle moléculaire ou paramètre de Caglioti
V	Vélocité du fluide
W	Watt ou paramètre de Caglioti
x	Fraction molaire du Li ⁺
У	Fraction molaire du Mn ou intensité au point mesuré (affinement de Rietveld)

XX

Charge de l'espèce
Largeur du pic à la mi-hauteur
Rapport gyromagnétique
Différence énergétique entre les niveaux
Constante de Planck divisée par 2π
Angle de diffraction
Longueur d'onde
Potentiel chimique ou masse réduite
Fréquence
Résistivité
Conductivité
Sommation
Temps de recyclage
Qualité du fit
Gradient de potentiel électrostatique

RÉSUMÉ

L'industrie des batteries Li-ion connaît une croissance importante depuis le début des années 2000, non seulement pour les applications de télécommunications dont elle a permis le développement, mais en particulier pour son utilisation dans les technologies vertes incluant les véhicules électriques. La question se pose encore à savoir : à quel point ces technologies sont réellement respectueuses de l'environnement. Le recyclage des batteries ainsi que l'analyse du cycle de vie complet de celles-ci sont nécessaires même si les technologies commercialisées seront grandement dépendantes du marché. En tant que chercheur-euse, il est possible de contribuer au développement de batteries plus vertes et plus durables de deux façons : par le choix des matériaux étudiés et par l'amélioration de leurs performances dans les dispositifs.

La compréhension des processus fondamentaux est essentielle pour permettre l'essor de nouveaux matériaux avec un design d'électrode optimisé. Cette perspective fondamentale sera développée en particulier lors des deux premiers chapitres concernant le LiFePO₄ et son homologue LiMn_yFe_{1-y}PO₄. Le troisième chapitre traitera presque exclusivement du côté appliqué d'une pile Li-ion afin d'y inclure des matériaux recyclés dans la formulation. La somme de ces travaux permettra de lier les processus fondamentaux et l'application à différentes échelles afin d'arriver à un design d'électrode qui s'inscrit dans la lignée du développement durable.

D'abord, l'accent est mis sur le processus microscopique qu'est le transport du Li⁺, à même l'électrolyte ainsi que dans des particules de Li_xFePO₄. L'utilisation d'une solution solide métastable de Li_{0,6}FePO₄ agit en tant que véhicule pour l'étude du processus fondamental. Comme le transport du Li⁺ évolue relativement lentement, *i.e.* plusieurs jours, pour des particules isolées, contrairement à un matériau dans une pile, la caractérisation du matériau peut être réalisée en utilisant des instruments couramment disponibles en contexte académique. La diffraction des rayons X (DRX) a permis de détecter différentes cinétiques de transition de phase dépendamment de l'environnement qui entourait les particules révélant un mécanisme de transport du Li⁺ à la surface.

Ensuite, le deuxième chapitre traite du Li $Mn_yFe_{1-y}PO_4$, un matériau comprenant deux métaux de transition comme site rédox actif afin d'élucider l'effet du manganèse sur le transport du Li⁺. La résonance magnétique nucléaire à rotation à l'angle magique

(RMN MAS) a permis de sonder les noyaux de Li⁺ dans différents environnements. La relaxation plus rapide des noyaux lorsque compris dans une solution solide est une indication d'un avantage au niveau du transport du Li⁺. Concrètement, ces conclusions pourraient contribuer au développement du LiMn_yFe_{1-y}PO₄ un rare matériau à haute densité d'énergie qui est composé de métaux de transition abondants.

Finalement, un nouveau design d'électrode composite a été développé spécifiquement dans le but d'inclure des fibres de carbone recyclées provenant du secteur aéronautique. Cette nouvelle électrode autoportante est un assemblage de LiFePO₄, de fibres de carbones recyclées et de polymère conducteur et permet le retrait du collecteur de courant métallique et du solvant toxique utilisé lors de la mise en forme. En atteignant une valeur de densité d'énergie compétitive, ce composite servira d'exemple dans le design d'électrodes plus respectueuses de l'environnement.

Parmi les conclusions, la surface des particules a été identifiée comme un élément principal dans le processus du transport du Li⁺ lors de la charge et la décharge du matériau actif. La RMN s'est avérée être un outil primordial pour sonder le Li⁺ dans différents environnements et est partie intégrante des suggestions de travaux futurs. Finalement, les avenues pour développer des électrodes plus vertes sont prometteuses, incluant le LiMn_yFe_{1-y}PO₄ comme nouveau matériau à haute densité d'énergie ainsi que les fibres de carbone recyclées comme collecteur de courant réinventé.

Mots clés : Batterie Li-ion, densité d'énergie, transition de phase, cathode, *olivine*, LiFePO₄, LiMn_yFe_{1-y}PO₄, transport du Li⁺, fibres de carbone recyclées

ABSTRACT

The Li-ion battery industry has experienced significant growth since the early 2000s, not only for allowing development of applications in telecommunications but particularly for its use in green technologies including electric vehicles. The question still arises as to how environmentally friendly these technologies really are? The recycling of batteries as well as the analysis of their complete life cycle is necessary even if the technologies commercialized will be highly dependent on the market. As a researcher, it is possible to contribute to the development of greener and more sustainable batteries in two ways: by the choice of studied materials and by improving their performance in devices.

Understanding the fundamental processes is essential to enable the development of new materials with an optimized electrode design. This fundamental perspective will be developed during the first two chapters concerning LiFePO₄ and its counterpart LiMn_yFe_{1-y}PO₄. The third chapter will deal almost exclusively with the applied side of a Li-ion battery to include recycled materials in the formulation. The sum of this work will make it possible to link the fundamental processes and the application at different scales to end with an electrode design that follows sustainable development.

First, the focus is on the microscopic process of transporting Li^+ , within the liquid electrolyte and in Li_x FePO₄ particles. The use of a metastable solid solution of $Li_{0.6}$ FePO₄ acts as a vehicle for the study of the fundamental process. As the transport of Li^+ evolves relatively slowly, *i.e.* several days, for isolated particles unlike a material in a cell, the characterization of the material can be carried out using instruments commonly available in an academic context. X-ray diffraction (XRD) detected different phase transition kinetics depending on the environment surrounding the particles, revealing a mechanism of Li^+ transport at the surface.

Then, the second chapter employ $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$, a material comprising two transition metals as an active redox site, to elucidate the effect of manganese on Li^+ transport. Magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) has been used to probe Li^+ nuclei in different environments. Faster relaxation of the nuclei when included in a solid solution is an indication of an advantage in Li^+ transport. Concretely, these findings could contribute to the development of $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$, one of the rare high energy density material which is composed of abundant transition metals.

Finally, a new composite electrode design was developed specifically to include recycled carbon fibers from the aviation industry. This new self-supporting electrode is an assembly of LiFePO₄, recycled carbon fibers and conductive polymer and allows the removal of the metal current collector and the toxic solvent used during processing. By achieving a competitive energy density value, this composite will serve as an example in the design of more environmentally friendly electrodes.

As conclusions, the particle surface was identified as a main element in the process of Li^+ transport during the charging and discharging of the active material. NMR has proven to be a primary tool for probing Li^+ in different environments and is a good contributor for suggested future work. Finally, avenues for developing greener electrodes are promising, including $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ as a new high energy density material as well as recycled carbon fibers as a reinvented current collector.

Keywords : Li-ion battery, energy density, phase transition, cathode, *olivine*, LiFePO₄, LiMn_yFe_{1-y}PO₄, Li⁺ transport, recycled carbon fibers

INTRODUCTION

0.1 Contexte énergétique

Une grande problématique en énergie est la quantité d'électricité qui est produite par rapport à la quantité consommée sur une même période de temps. L'électricité produite par les ressources dites renouvelables, *e.g.* solaire, éolienne, hydroélectrique, est intermittente et indépendante de la consommation. Des infrastructures supplémentaires doivent être mises en place pour s'assurer d'un apport efficient pour la consommation (Barton et Infield, 2004). La conversion d'énergie chimique en énergie électrique et vice-versa au moyen d'une batterie Li-ion est une technologie des plus prometteuses pour pallier aux enjeux de gestion de l'énergie. Des caractéristiques telles qu'une grande densité d'énergie, une grande capacité spécifique et une longévité au niveau de la cyclabilité font de la batterie Li-ion une candidate idéale pour une large gamme d'applications (Gallo *et al.*, 2016). Des exemples concrets sont explorés par la société d'État Hydro-Québec tels que le microréseau de Lac-Mégantic et les maisons d'expérimentation en énergétique du bâtiment à Shawinigan (Hydro-Québec, s. d.) où des batteries Li-ion stationnaires ainsi que des voitures électriques emmagasinent respectivement l'énergie avant qu'elle soit redistribuée selon les besoins.

0.1.1 Impacts économiques et écologiques des matériaux

Malgré la bonne volonté des chercheurs à développer des technologies qui pourraient améliorer la qualité de vie et aider à la lutte contre les changements climatiques, l'industrie des batteries Li-ion comporte des dommages collatéraux importants. En République démocratique du Congo, l'industrie minière autour du cobalt, présent dans la plupart des électrodes positives, utilise le travail des enfants pour faire l'extraction de ce métal. En plus d'exacerber les conflits internes et internationaux, les répercussions sur les conditions de vie des Congolais sont majeures amenant des enjeux supplémentaires au niveau de la santé et de l'éducation (Frankel, 2016) où le nombre d'enfants dans les mines est estimé à 40 000 (Australia *et al.*, 2012). Une utilisation responsable de ce métal est impérative par le recyclage total et le développement d'alternatives sans cobalt.

Au niveau mondial, l'impact économique de nouvelles chimies de batteries additionné de l'amélioration des procédés industriels a diminué grandement les coûts de production et pourrait atteindre 90\$/kWh en 2030 (Curry, 2017). En particulier, le marché des technologies de communications et des véhicules électriques bénéficierait de cette diminution des coûts de production couplée à une demande exponentiellement croissante.

Le déploiement des batteries Li-ion par les véhicules électriques et les batteries stationnaires pourrait contribuer à une diminution de la consommation d'hydrocarbures et d'émission de gaz à effet de serre. En revanche, l'extraction de minerais comme le cuivre, le nickel et le cobalt émet des gaz de type SO_x ayant des conséquences négatives sur l'environnement, confirmant la nécessité d'instaurer un recyclage strict des matériaux. Globalement, le cycle de vie entier de la batterie est à considérer où une moyenne de 328 Wh est nécessaire pour produire 1Wh de capacité de stockage, tous types de chimies d'électrodes confondues (Peters *et al.*, 2017). Trois paramètres de la batterie ont été identifiés pour réduire l'impact environnemental soit : 1) l'augmentation de la densité énergétique 2) l'augmentation de la durée de vie et 3) l'efficacité énergétique de la charge-décharge (Peters *et al.*, 2017).

0.1.2 Composantes d'une pile Li-ion

Une pile Li-ion peut avoir différentes configurations, *e.g.* bouton, cylindrique ou prismatique, mais l'identité des composantes est similaire, c'est la forme de celles-ci qui diffère. En général, une pile Li-ion est composée d'un boîtier métallique, d'une anode et d'une cathode intercalées d'un séparateur (Figure 0.1a). Un électrolyte formé d'un sel de lithium dissous dans un solvant carboné, *e.g.* LiPF₆ dans un mélange 1:1 de carbonate d'éthyle et de carbonate de diméthyle, est incorporé dans la cellule et pénètre dans les pores des électrodes et du séparateur.



Figure 0.1. a) Composition générale d'une pile Li-ion et b) d'une électrode positive. Image modifiée de Schougaard (2016).

La formulation usuelle des électrodes positives en industrie se traduit en masse par une parcelle majeure du matériau actif (85-90 %), une portion non négligeable d'agent liant (5 %) puis par l'addition d'un agent conducteur (5-10 %) (Figure 0.1b). Subséquemment, le mélange est épandu sur une feuille d'aluminium agissant comme collecteur de courant. Chacun de ces constituants jouant un rôle essentiel et calculé, leur combinaison ayant été largement optimisée (Ha *et al.*, 2016).

Plusieurs paramètres exercent une influence majeure sur les performances de l'électrode à haut débit: l'épaisseur, la densité de tassement, la composition en carbone et l'électrolyte (Yu *et al.*, 2006). La variation d'un paramètre à la fois permet d'évaluer son effet sur la capacité de charge et décharge. En somme, il s'agit de bien identifier les besoins de l'application visée et d'effectuer un compromis entre les différents paramètres afin d'optimiser les performances de l'électrode dans un contexte donné.

Le matériau actif étant nonobstant le seul élément contribuant à la capacité résultante de l'électrode positive, il est impératif de repenser la manière dont le matériau actif est intégré dans la cellule finale. C'est pourquoi tous les éléments constituant le composite doivent être repensés, en particulier le collecteur de courant, ce qui peut mener à différents designs d'électrodes.

0.1.3 Recyclage des batteries

Plusieurs défis persistent au niveau du recyclage des batteries Li-ion et cela pourrait expliquer en partie le faible taux de recyclage. Par exemple, aux États-Unis seulement 10% des batteries d'ordinateurs portables étaient recyclés en 2012 (Wang *et al.*, 2014) indiquant une problématique majeure au niveau de la collecte. Au Québec, l'objectif de récupération des piles rechargeables s'élève à seulement 30% laissant présager qu'une proportion importante de piles manque encore à être recyclée (Recyc-Québec, 2022). De plus, l'existence des diverses chimies de batterie rend l'application d'un recyclage universel complexe et dépendant de l'évolution du marché. L'intérêt commercial du recyclage des batteries Li-ion est freiné par les coûts de procédés, mais est essentiel afin d'éviter que les produits chimiques toxiques et les nanoparticules se retrouvent dans l'environnement. Le passage involontaire par des centres de gestion des déchets réguliers peut causer des incendies (Winslow *et al.*, 2018) et occasionner des enjeux au niveau sécuritaire et environnemental. Dans le développement de nouvelles chimies de batterie, il est essentiel de se renseigner sur les technologies du recyclage afin d'éffectuer un travail en amont, qui concorde avec les objectifs du recyclage des batteries. Les principales caractéristiques des méthodes de recyclages à maturité industrielle les plus communes sont:

- **Recyclage direct** : La batterie est désassemblée dans une atmosphère inerte puis un traitement thermique permet de restaurer la cristallinité et le revêtement de carbone. Cette méthode est particulièrement contrainte par la chimie de la batterie ainsi que des variations du marché.
- Pyrométallurgie : Une étape de pyrolyse permet la dégradation thermique des composantes organique puis la réduction des métaux s'effectue à haute température. L'inconvénient de cette méthode est que contrairement au Co, Ni et Cu, elle ne permet pas la récupération du Li ou du FePO₄.
- **Hydrométallurgie** : Habituellement précédée par une étape de pyrométallurgie, une étape de lessivage par un agent acide, *e.g.* H₂SO₄, permet de séparer puis de purifier les métaux, incluant le Li, en consommant une énergie moindre.

La tendance actuelle qui donne un meilleur rendement au niveau du recyclage est d'utiliser une méthode pyrohydrométallurgique, en tentant d'optimiser et de maximiser la seconde étape du procédé. Un procédé strictement hydrométallurgique, tel que développé par la compagnie Recupyl en France (Larouche et al., 2020; Tedjar et Foudraz, 2004), permet une meilleure récupération des métaux, i.e. Li, Co, Ni, Mn, Cu et Al, en ayant une plus faible consommation énergétique. La récupération du FePO₄ fait toujours l'objet de recherche, mais un procédé prometteur est le lessivage sélectif dans des conditions douces, e.g. des concentrations plus faibles de H_2SO_4 et H_2O_2 et à plus basse température qu'avec les oxydes (Li et al., 2017). Il reste à déterminer la qualité du FePO₄ résultant, notamment en termes de cristallinité. La difficulté de récupérer le Li provenant de l'électrolyte liquide a aussi été surmontée tout récemment par une compagnie

québécoise qui s'est imposée par un procédé d'hydrométallurgie où 95% des composantes sont recyclées, tous types de chimies confondues (Morin *et al.*, 2019).

Le recyclage des composantes d'une batterie ne représente qu'un seul aspect dans le cycle de vie d'une batterie (Figure 0.2) et une vision globale de l'entièreté du processus est nécessaire afin d'évaluer et de minimiser l'impact environnemental de celle-ci. D'abord, la réutilisation d'une batterie pour un usage secondaire est hautement souhaitable, car elle augmente directement la durée d'utilisation sans consommer de ressource supplémentaire. Différentes applications sont appropriées pour profiter d'une batterie qui en serait au stade de la réutilisation malgré la dégradation subite par l'usage précédent. Par exemple, après un premier usage des batteries pour les véhicules électriques, ces mêmes batteries pourraient servir pour le stockage stationnaire d'énergie renouvelable au niveau du réseau électrique ou au niveau résidentiel (Reinhardt et al., 2019). Ensuite, d'autres aspects de la gestion des déchets d'une batterie Li-ion impliquent le reconditionnement de la batterie, le recyclage des matériaux, le décyclage de certaines composantes, la récupération de la batterie jusqu'aux composantes irrécupérables qui finissent en tant que déchet (Figure 0.2). Le concept de décyclage est pertinent, car il permet de coupler des matériaux provenant d'autres applications au cycle d'une batterie Li-ion afin de faire l'objet d'une seconde valorisation. La valeur de ce cycle se mesure par les différentes options empruntées afin de maximiser la valeur économique de chaque composante et de minimiser l'impact environnemental d'une batterie dans l'objectif d'atteindre un cycle complet comme celui de la batterie plomb-acide (Gaines, 2014).



Figure 0.2. Cycle de vie d'une batterie Li-ion, de la matière première requise à la fabrication jusqu'à la fin de vie d'une batterie. Image traduite de Larouche *et al.* (2020).

0.1.4 Principe d'une pile Li-ion

Le système Li-ion permet de stocker l'énergie électrique au moyen de réactions d'oxydoréductions (rédox). Globalement, quatre éléments sont requis dans le fonctionnement d'une pile Li-ion (Figure 0.3) : 1) une électrode négative qui conduit les électrons et les ions, dite conducteur mixte, où se produit une réaction d'intercalation ou de plaquage 2) une électrode positive, aussi un conducteur mixte, où se produit une réaction rédox en conjonction avec une réaction d'intercalation 3) un électrolyte qui permet le transport des ions et non des électrons 4) un circuit électronique externe qui conduit exclusivement les électrons. Dans un exemple conventionnel de décharge d'une pile, les ions Li⁺ vont migrer de l'électrode négative à l'électrode positive au moyen de l'électrolyte, poussés par la force électromotrice du système, générant ainsi un courant dans le circuit externe pouvant alimenter un appareil

tiers. Conventionnellement, la cathode est toujours l'électrode chargée positivement, donc est interchangée lors du processus de charge/décharge, mais par souci de simplicité dans cette thèse la cathode sera équivalente à l'électrode positive, peu importe le processus. Pour une pile Li-ion composée d'électrodes de LiFePO₄ et de graphite, les réactions aux électrodes positive et négative lors de la décharge sont respectivement :

$$FePO_4 + Li^+ + e^- \rightarrow LiFePO_4$$
 [Éq. 1]





Figure 0.3. Schéma représentant les composantes d'une pile identifiant les processus de transfert de charge (tc) ainsi que le transport de masse (flèches pointillées) dans le cas d'une décharge.

Les mécanismes de transfert de charge (Figure 0.3, tc) se produisent aux électrodes, plus précisément à l'interface des particules de matériau actif et de l'électrolyte présent dans les composites. L'apport en électrons et en ions à la surface des particules, effectué par le transport de masse (Figure 0.3, flèches pointillées), doit être suffisant au travers de l'entièreté du composite et est assuré par un parcours carboné électroniquement conducteur et une structure poreuse pour le passage des ions. C'est l'addition des mécanismes de transfert de charge, de transport de masse et de conductivité électronique qui vont dicter les performances électrochimiques de la pile.

Au niveau du transport de charge, le circuit externe bénéficie d'un avantage sur l'électrolyte qui s'explique par leur conductivité électronique et ionique respective, *e.g.* $6,0 \times 10^5$ S cm⁻¹ pour le cuivre (Callister, 1940) et 0,0114 S cm⁻¹ pour 1M LiPF₆ dans EC:DMC (Berhaut *et al.*, 2019). Le défi principal au niveau du transport de masse se situe à même les électrodes, particulièrement en phase solide du matériau actif où les ions et les électrons circulent conjointement. L'état de l'art de la pile Li-ion se situe dans l'agencement de chacun des éléments, identifiant les processus limitants, afin de maximiser les performances pour une application donnée. Cette analyse complexe est appuyée par des techniques de simulation informatique qui examinent les processus de l'échelle nanométrique à macroscopique (Franco et Frayret, 2015) dans le but de comprendre et optimiser chaque processus en jeu.

Les contacts électroniques entre les électrodes et le circuit externe doivent être optimaux pour favoriser une distribution égale des charges aux collecteurs de courant. Par exemple, un substrat de polymère peut diminuer la résistance de contact entre l'électrode composite et le collecteur métallique (Lepage *et al.*, 2019) améliorant ainsi les performances électrochimiques. D'autre part, le transfert de charge entre le matériau actif de l'électrode et l'électrolyte sera grandement affecté par la concentration d'ions Li⁺ en solution. En conséquence, des pores servant de réservoir d'ions sont optimisés à cet effet (Song *et al.*, 2017).

0.2 Électrode positive

L'électrode positive dans une pile Li-ion est un pilier dans la composition d'une batterie, car c'est la composante cible où se produit la réaction faradique. L'aspect clé est la réaction d'oxydoréduction qui se produit à la suite de la désintercalation des ions Li⁺, permettant ainsi d'emmagasiner l'énergie chimiquement. De manière importante, c'est le potentiel d'oxydation des métaux de transition incorporés dans la structure qui fixe l'énergie qui peut potentiellement être extraite de la pile. Il est à considérer que le graphite, un des matériaux d'anode les plus communs, possède déjà une très grande capacité spécifique de 372 mAh g⁻¹. Hormis le développement d'une anode de lithium métallique sans formation de dendrites, le nerf de la recherche actuelle se situe dans le développement de l'électrode positive ainsi que de l'électrolyte ayant une plus grande stabilité électrochimique afin de tirer profit de l'entièreté du potentiel de l'électrode positive.

0.2.1 Matériaux à transition de phase

Le développement du LiFePO₄ par Padhi *et al.* (1997a) a provoqué une révolution tant au niveau de la stabilité de sa structure que par le mécanisme de transition de phase à l'œuvre lors de la charge et décharge du matériau. L'*olivine* se démarque des autres types de matériaux par les fortes liaisons P-O qui agissent en tant qu'échafaudage, ce qui prévient la libération de l'oxygène gazeux et assure une stabilité exemplaire. Ce qui rend ce matériau aussi attrayant c'est que malgré qu'il soit faiblement conducteur, pratiquement isolant, ses performances électrochimiques atteignent des vitesses de charge/décharge ultrarapides. En revanche, le mécanisme de transition de phase ajoute une complexité supplémentaire à la compréhension des processus de charge/décharge au niveau cinétique et thermodynamique.
L'oxydation du LiFePO₄ peut mener à deux phases où la forme lithiée ou partiellement lithiée est l'olivine et la forme délithié est l'hétérosite. La différence majeure entre les phases olivine et hétérosite est le retrait des ions Li⁺ entraînant une réduction du volume de la maille élémentaire d'environ 7% pour la phase hétérosite (Dodd, 2007) comparativement à l'olivine entièrement lithiée. Selon le diagramme de phase du LiFePO₄ (Figure 0.4), un équilibre persiste entre les phases hétérosite et olivine à température pièce. Aux limites de composition, la solubilité du Li⁺ se manifeste en une solution solide pour les intervalles $0.00 \le x \le 0.02$ et $0.95 \le x \le 1.00$ (Srinivasan et Newman, 2004). Lorsque le LiFePO₄ est chauffé jusqu'à ~200°C, des domaines de solution solide sont formés, en complément avec une phase résiduelle hétérosite ou olivine. Ceci s'explique par une plus grande entropie associée à la solution solide considérant la distribution aléatoire du Li⁺. Notablement, un point eutectique existe à x= 0.60 où la solution solide est présente à une température plus basse sans autres coconstituants reflétant une meilleure solubilité du Li⁺ pour cette composition. La solution solide du Li_xFePO₄ étant métastable à température pièce, le diagramme de phase (Figure 0.4) est un outil qui peut aider à prédire la constitution en phase du matériau lors du refroidissement de celui-ci.



Figure 0.4. Diagramme de phase du LiFePO₄ où coexistent les phases *hétérosite* (H), solution solide d'*olivine* (SS) et *olivine* (O). Image modifiée de Dodd *et al.* (2006).

Dans la chimie d'intercalation, le nombre de sites occupés *vs* vacants change au cours du cycle et affecte l'énergie libre de Gibbs, directement lié à la concentration d'atomes dans la structure. La différence entre le potentiel chimique (μ) des deux électrodes est donc directement relié à ce changement en énergie libre de Gibbs. Également, le travail qu'exerce la cellule en transférant une mole de Li⁺, en conjonction avec une mole d'électrons dans le circuit externe, et mesurable par le potentiel de circuit ouvert (E) entre les deux électrodes. En considérant une pile formée d'une électrode de LiFePO₄ et de Li métallique, le potentiel chimique du Li dans le Li métallique est invariable et donne accès directement au potentiel chimique du Li dans le LiFePO₄ (Éq. 3) (McKinnon, 1994).

$$\mu_{Li}^{Li_{\chi}FePO_4} - \mu_{Li}^{Li(m)} = -nFE \qquad [Éq. 3]$$

Où μ_{Li} est le potentiel chimique du Li soit dans le Li_xFePO₄ ou soit dans le Li métallique, *n* est le nombre de moles d'électrons transférés, F est la constante de

Faraday et E est le potentiel de circuit ouvert. Il est à noter que le potentiel chimique du Li correspond à l'addition du potentiel chimique de l'ion Li^+ *et* de l'électron.

À l'équilibre thermodynamique, la particularité de la séparation de phase comparativement à une solution solide réside dans l'allure de la courbe de l'énergie libre du mélange et de son potentiel chimique associé (Figure 0.5). À l'image d'une courbe galvanostatique infiniment lente, le potentiel chimique du Li⁺ dans le Li_xFePO₄ serait une pente avec une inclinaison variable pour une solution solide et à l'inverse un plateau complètement plat et des extrémités à angle droit pour une séparation de phase (Figure 0.5). En termes d'énergie libre de Gibbs du mélange, la courbe d'une solution solide varie graduellement sur l'étendue de la composition en Li⁺. La séparation de phase est une conséquence de l'énergie libre de Gibbs du mélange élevée, forçant le passage par la voie de basse énergie où un plateau est observé pour la vaste majorité de la composition (McKinnon, 1994). En d'autres mots, l'intercalation et la désintercalation du Li⁺ se font par l'interface et la constance du potentiel chimique est signe d'un équilibre entre deux phases. La conséquence de cette relation en termes de performance électrochimique est directement liée à la densité d'énergie maximale qui peut être tirée du système qui provient de l'aire sous la courbe du potentiel de cellule en fonction de la capacité. Au moment où les conditions imposées s'éloignent de l'équilibre thermodynamique, des effets de cinétique entrent en compte et la forme de la courbe peut avoir un impact important par l'imposition d'un mécanisme de transition de phase.



Figure 0.5. Comparaison des courbes thermodynamiques du potentiel chimique du Li et de l'énergie libre de Gibbs du mélange ($G_{mélange}$) dans le Li_xFePO₄ utilisant la voie de basse énergie. La voie de haute énergie (pointillé) est représentée pour la séparation de phase du Li_xFePO₄.

L'imposition d'un facteur externe, *e.g.* courant, potentiel, oxydant ou réducteur, peut sortir le matériau de son équilibre thermodynamique. Dans ce cas, la cinétique de l'intercalation/désintercalation est dictée par le mécanisme de transition de phase contrairement à une solution solide qui impliquerait un processus contrôlé par la diffusion du Li⁺. Actuellement, deux modèles plausibles sont proposés dans la littérature et impliquent un processus unidimensionnel contrôlé par la translation d'une interface : la décomposition spinodale (Ramana *et al.*, 2009) et le modèle domino-cascade (Delmas *et al.*, 2008). La différence principale étant la vitesse à laquelle l'interface se déplace dans la particule, *i.e.* très rapide pour le modèle domino-cascade et lent pour la décomposition spinodale, l'existence de plusieurs domaines distincts à

même une particule est une indication de décomposition spinodale. Plusieurs facteurs peuvent influencer l'emprunt d'un tel mécanisme (Zhang, 2011) :

- Taille des particules
- Méthode de synthèse
- Recouvrement de la surface des particules
- Vitesse de charge/décharge
- Procédure du test

Dans la majorité des cas, le ratio volume/surface de la particule et la nature de la surface ont une influence majeure considérant la prépondérance de l'effet des énergies de surface et d'interface, en particulier pour les particules en dessous de 50 nm (Meethong *et al.*, 2007a).

L'ajout d'un métal de transition tel que le Mn dans le LiFePO₄ modifie la structure et complexifie le mécanisme de transition de phase car le rôle distinctif de chaque métal de transition y est encore incompris. L'impact des facteurs énumérés ci-haut est flagrant lorsqu'on analyse les données provenant de la littérature concernant les transitions de phase impliquées lors de la délithiation (Figure 0.6). Une problématique persiste, car il y a une grande variabilité infligée en fonction des méthodes de synthèse du matériau ainsi que par la procédure expérimentale. Les ratios où survient la formation d'une solution solide restent litigieux et sont sujets à plusieurs interrogations concernant leur conséquence sur la structure et la dynamique du système, représentant un obstacle important dans la commercialisation du LiMn_yFe_{1-y}PO₄.



Figure 0.6. Revue des transitions de phase impliquées dans le $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ en fonction du degré de lithiation. Image modifiée de Trinh (2016) et données tirées de (Bramnik *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2009; Drozhzhin *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2009; Nam *et al.*, 2009; Perea *et al.*, 2012; Ravnsbæk *et al.*, 2014; Trinh *et al.*, 2018; Wi *et al.*, 2017; Yamada *et al.*, 2001).

0.2.2 L'effet inductif

La liaison P-O dans le LiFePO₄ est reconnue comme un avantage majeur au niveau de la stabilité du matériau, car la force liaison empêche l'oxygène de s'échapper de la structure, comme c'est le cas pour certains oxydes de métaux de transition lithiés (Jung *et al.*, 2017). Dans l'*olivine* LiMn_yFe_{1-y}PO₄, six atomes d'oxygène se retrouvent liés au métal de transition dans une géométrie octaédrique. Additionnellement, chaque oxygène est aussi lié à un phosphore dans un groupement PO₄, les octaèdres et tétraèdres étant liés par les sommets ou arrêtes (Figure 0.7). Un effet inductif se produit le long des liaisons M-O-P où la forte covalence de la liaison O-P retire une densité de charge de la liaison M-O, augmentant ainsi le caractère ionique de cette dernière (Padhi *et al.*, 1997b). Cette polarisation a pour effet de stabiliser le métal de transition et donc d'augmenter le potentiel de circuit ouvert du couple rédox M^{2+}/M^{3+} *vs* Li/Li⁺. Implicitement, cela s'exprime par un potentiel rédox du Fe²⁺/Fe³⁺ plus élevé de 1,25 V (*vs* Li/Li⁺) pour le métal de transition dans la structure LiFePO₄ contrairement à l'ion libre (Zaghib *et al.*, 2015). Ceci ouvre la porte à la possibilité de régler le potentiel d'une électrode par le design d'une structure utilisant des groupements polyanioniques de type XO₄ (où X = Mo, W, S, P ou Si) (Liu *et al.*, 2016).



Figure 0.7. Structure du LiMPO₄ (où M : métal de transition) avec la maille élémentaire délimitée par un trait noir.

0.2.3 Augmentation de la densité énergétique

Afin de comparer les différents systèmes de stockage d'énergie et les matériaux actifs d'électrode, des paramètres tels que la densité d'énergie et la densité de puissance sont calculés. La densité de puissance (W kg⁻¹) est essentielle pour combler les fonctionnalités d'une application qui nécessite de la puissance, *e.g.* l'accélération d'un véhicule électrique ou l'utilisation de freins régénérateurs. La densité d'énergie d'un système (Wh kg⁻¹) est indicative de la quantité d'énergie qui peut être consommée ou fournie par un système. Pour un véhicule électrique, cela peut être illustré par la distance maximale qui peut être parcourue à une certaine vitesse. On obtient la densité d'énergie en intégrant une courbe de charge ou décharge galvanostatique, ce qui correspond à la multiplication de la différence de potentiel (V) et de la capacité spécifique (Ah kg⁻¹) (Éq. 4).

Densité d'énergie (Wh
$$kg^{-1}$$
) = V × $\frac{Ah}{kg}$ [Éq. 4]

L'augmentation de la densité d'énergie d'une électrode est souhaitable pour deux raisons 1) pour permettre aux systèmes d'emmagasiner plus d'énergie et donc de mieux exécuter leur fonction par exemple dans une batterie stationnaire ou un véhicule électrique et 2) afin de réduire l'impact environnemental des batteries en diminuant la proportion du boîtier et autres composantes inactives par quantité d'énergie stockée. Les stratégies employées au niveau de l'électrode positive découlent directement de la définition de la densité d'énergie (Éq. 4) :

- Utilisation de métaux de transition à plus haut potentiel d'oxydation
- Augmentation de la capacité du matériau actif
- Diminution de la proportion des composantes inactives vs actives

Les deux premières stratégies se rapportent à l'aire sous la courbe lors d'une charge/décharge galvanostatique et rappellent l'importance de limiter la contribution

de la chute et de la polarisation ohmique. La résistance de contact entre les composantes, des gradients de concentration et une problématique au niveau du transport de masse contribuent à abaisser la courbe de potentiel et résultent en une perte de densité énergétique. La troisième stratégie consiste à tenter d'améliorer le design de l'électrode standard afin de minimiser la contribution massique des composantes inactives sans diminuer la performance de l'électrode. Le collecteur de courant est un élément à repenser et serait idéalement remplacé par un élément utile, *i.e.* qui contribuent d'une autre façon à améliorer des caractéristiques de l'électrode, par exemple la conductivité électronique au travers de l'électrode. Des travaux récents montrent des électrodes où le rôle du collecteur de courant est tenu par un réseau tridimensionnel de carbone (Zhang *et al.*, 2013), des nanotubes de carbone (Rousselot *et al.*, 2020) ou encore des fibres de celluloses (Delaporte *et al.*, 2020).

0.2.4 Le LiMn_yFe_{1-y}PO₄

L'idée de remplacer le fer dans la structure du LiFePO₄ a été explorée et continue de l'être où des structures telles que le LiMnPO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄ ont été synthétisées (Zaghib *et al.*, 2015). Cependant, les performances des matériaux résultants n'expriment pas la même stabilité lors du cyclage et parfois la capacité expérimentale diffère de la capacité théorique de manière importante. Plusieurs aspects doivent être tenus en compte lors du remplacement partiel ou total de fer dans la structure : i) les degrés d'oxydation des nouveaux métaux de transition impliqués et ii) les rayons ioniques des métaux de transition impliqués. Considérant les charges du groupement phosphate (PO₄³⁻) et de l'ion Li⁺, le métal de transition doit manifester les degrés d'oxydation 2+/3+ afin de conserver la neutralité du matériau de stœchiométrie LiMPO₄ (où M = métal de transition). Le principe des matériaux d'insertion réside dans la structure tridimensionnelle de ceux-ci qui permet le transport d'ions à même la phase solide. Dans le cas du LiFePO₄, le transport du Li⁺ se produit préférablement en 1D où les canaux de transport sont parallèles à l'axe *b* (Figure 0.8) quoique aussi possible par

l'axe *c* mais nécessitant une énergie d'activation 9 fois plus élevée (Nishimura *et al.*, 2008). En examinant le parcours envisagé pour le transport du Li, il est notoire que la taille de chaque ion constituant a une importance stérique dans l'accessibilité du Li⁺ jusqu'au cœur du matériau. C'est pourquoi le remplacement du Fe dans la structure nécessite une attention sur le rayon ionique des nouveaux métaux de transition ainsi que sur la taille de la maille élémentaire résultante du matériau synthétisé. La table de Shannon et Prewitt (1969) indique que le Mn possède un rayon ionique légèrement plus élevé que le Fe à l'état d'oxydation 2+ (0,97 *vs* 0,92 Å) pour un spin haut mais essentiellement le même rayon ionique à l'état 3+ (0,785 Å). Ceci fait du Mn un candidat idéal à incorporer dans le LiFePO₄ afin de conserver l'intégralité de la structure mais aussi pour son abondance et son potentiel rédox de 4,1V *vs* Li/Li⁺ (Nitta *et al.*, 2015). Dans la structure du Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄, les configurations électroniques spin haut des orbitales *d* des métaux de transition sont les suivantes : $t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{2}$ pour le Mn²⁺ et $t_{2g}{}^{4}e_{g}{}^{2}$ pour le Fe²⁺.



Figure 0.8. Mode de transport du Li dans le LiFePO₄. Figure modifiée de Nishimura *et al.* (2008).

Cependant, le Mn cause certains problèmes lorsque le Fe est remplacé dans son intégralité : i) le MnPO₄ est instable (Huang *et al.*, 2014) ii) la configuration électronique $t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{1}$ Mn³⁺ peut induire une distorsion de Jahn-Teller (Piper *et al.*, 2013) et iii) la grande différence entre les rayons ioniques Mn²⁺-Mn³⁺ amplifie la différence de grandeur à l'interface des structures lors d'une séparation de phase (Yonemura *et al.*, 2004a). Dans ce contexte, l'incorporation du Mn dans le LiFePO₄ à différents degrés à la manière d'une solution solide est privilégiée. Additionnellement, l'ajout de Mn dans la structure a pour effet d'augmenter la taille de la maille élémentaire (Ravnsbæk *et al.*, 2014) ayant comme impact l'amélioration de la cinétique rédox spécifique du couple Fe²⁺/Fe³⁺ (Kobayashi *et al.*, 2009b).

Également, les caractéristiques résultantes des matériaux synthétisés telles que la taille et la forme des particules, la qualité du recouvrement de carbone ainsi que la cristallinité de la structure auront un impact crucial sur les performances de ceux-ci. Les effets de surface ont aussi été reconnus comme influençant considérablement les résultats électrochimiques. Les disparités entre le LiFePO₄ et les autres formulations de l'*olivine* sont donc possiblement dues à la nature, l'épaisseur et la structure de la surface des particules ainsi qu'au recouvrement de carbone (Julien *et al.*, 2011) et ne s'expliquent pas seulement par l'étude du cœur du matériau.

0.2.5 Réactions d'oxydoréduction par électrochimie vs par chimie

Pour assurer la neutralité des charges dans un matériau d'insertion à l'électrode positive, un changement d'état d'oxydation est requis lors de la charge ou la décharge du matériau. Dans une pile, ce processus se fait par voie électrochimique soit par l'imposition d'une différence de potentiel, soit par l'imposition d'un courant. Nécessairement, le transport des électrons se fait *via* un réseau conducteur d'électrons que représentent les additifs de carbone dans une électrode standard. Le chemin allant du collecteur de courant à surface de la particule se fait par points de contact (Figure 0.9) et l'apport en électrons sur l'entièreté de la périphérie de la particule est grandement dépendant de la qualité du recouvrement de carbone. De manière analogue, la réaction rédox peut être réalisée en utilisant des réactifs chimiques qui vont imposer un potentiel soit oxydant ou réducteur à la surface de la particule (Figure 0.9). C'est l'équivalent de la méthode électrochimique potentiostatique, mais l'accès à la surface de la particule ne nécessite pas de réseau conducteur. Expérimentalement parlant, la méthode chimique comporte certains avantages comme la facilité d'accès d'un réactif liquide ou gazeux sur l'entièreté de la surface et la présence facultative des composantes autres de l'électrode composite. De plus, la non-nécessité du réseau conducteur de carbone lors de la réaction chimique assure une meilleure homogénéité de la réaction évitant ainsi des ilots de particules non connectées telle qu'expérimentée électrochimiquement.



Figure 0.9. Comparaison des processus rédox par voie électrochimique impliquant un réseau conducteur de carbone et par voie chimique.

Pour qu'une réaction rédox se produise par voie chimique, il est essentiel de considérer un bon apport du réactif à la surface de la particule, soit en phase liquide ou en phase gazeuse, car c'est là où la réaction se produit. Dans le cas du LiMn_yFe_{1-y}PO₄, certains réactifs ont le pouvoir oxydant assez fort afin d'oxyder les deux métaux de transition comme le NO₂ et le Br₂ (Tableau 0.1). Un réactif avec un potentiel rédox situé entre les potentiels du Fe^{2+} / Fe^{3+} et du Mn^{2+} / Mn^{3+} pourrait réduire sélectivement un métal de transition comme c'est le cas pour le 10-méthylphénothiazine (MPT) qui réduit sélectivement le Mn^{3+} (Trinh, 2016). Il est à considérer que la cinétique de réaction peut aussi limiter les conditions de spontanéité et donc la faisabilité en laboratoire.

Tableau 0.1. Potentiels estimés de couples rédox, les conditions utilisées sont: ^adans l'acétonitrile, ^bdans les conditions standard, ^cdans le LiMn_yFe_{1-y}PO₄ et ^dcalculé par simulation. (Wang et Dahn, 2006; Wizansky *et al.*, 1989)

Couple rédox	Potentiel rédox (V vs Li/Li ⁺)		
NO_2^+ / NO_2	5,10 ^a		
H_2O / H_2O_2	4,76 ^b		
Cl^{-}/Cl_{2}	4,40 ^b		
Br ⁻ / Br ₂	4,14 ^a		
Mn^{2+} / Mn^{3+}	4,10 ^c		
10-méthylphénothiazine (MPT) / MPT ⁺ •	3,47 ^d		
Fe^{2+} / Fe^{3+}	3,45 ^c		
I ⁻ / I ₃ -	3,00 ^a		

0.3 Transport du Li⁺

Pour une pile Li-ion, un flux d'électrons se produit en simultané avec le transport du Li⁺ avec des sens opposées dans le circuit. La force électromotrice pour la circulation des électrons dans un conducteur est le champ électrique provenant du gradient de potentiel. Pour les ions Li⁺ en solution, trois processus peuvent contribuer à la force électromotrice pour le déplacement des ions en solution : 1) un champ électrique engendrant la migration des ions 2) un gradient de concentration générant la diffusion

des ions et 3) un mouvement du liquide produisant de la convection. La somme de ces trois processus compose le flux des ions en solution (Newman et Thomas-Alyea, 2012) avec respectivement la contribution de la migration en bleu, de la diffusion en rouge, et de la convection en vert :

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i v \qquad [Éq. 5]$$

Où N_i est la densité de flux net pour l'espèce *i*, z_i est la charge, u_i est la mobilité, F est la constante de Faraday, c_i est la concentration, $\nabla \Phi$ est le gradient de potentiel électrostatique, D_i est le coefficient de diffusion et *v* est la vélocité du fluide.

Le transport de masse du Li⁺ à l'électrode positive se produit en deux temps : dans le liquide puis dans le solide ou vice-versa. Dans certains cas, la diffusion sera un processus dominant dans la pile, car la concentration d'ions Li⁺ dans le séparateur, à même l'électrode poreuse et dans la particule sera inégale. Par exemple, vers la fin de la décharge un gradient de concentration aura pour conséquence d'affecter la disponibilité des ions à la surface de certaines particules. C'est pourquoi ce paramètre doit être optimisé à l'électrode pour améliorer le volet cinétique de la performance de l'électrode. Au niveau du liquide, il est possible d'optimiser les conditions de diffusion et de migration en utilisant une combinaison électrolyte/solvant ayant un coefficient de diffusion élevé. Ensuite, la diffusion effective au travers d'une électrode poreuse peut être optimisée en minimisant la tortuosité du composite (Gervais, 2015). Finalement, il est plus difficile d'améliorer la diffusion du Li⁺ dans le solide, car elle est fortement attribuée à la nature du matériau actif et à sa structure.

Au niveau microscopique, la diffusion du Li⁺ dans le solide comprend deux types de sites : par site vacant ou par site interstitiel. Un site interstitiel est un espace entre les sites où la présence des atomes est prévue selon la structure cristalline. Une diffusion par site interstitiel est donc moins probable, car elle entraîne une grande contrainte pour

le réseau cristallin, tout dépendant de la taille de l'ion et de la densité de la structure (Wu *et al.*, 2015). Par contre, la présence de défauts dans la structure peut influencer positivement la diffusion interstitielle. La diffusion par sites vacants est dictée par la concentration de sites vacants *vs* sites occupés. L'atteinte d'une énergie d'activation est la barrière à franchir pour permettre le saut vers un site vacant à une certaine température. La direction du saut dépend de la localisation des sites vacants ce qui peut entraîner une diffusion anisotropique. Au niveau du réarrangement électronique qui peut avoir lieu à même la structure de Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄, le saut du Li⁺ couplé au saut des électrons dans la même direction de la structure, est nécessairement accompagné du changement d'état d'oxydation des métaux de transition. L'énergie vibrationnelle du cristal exercera une grande influence sur la facilité à laquelle l'électron pourra sauter d'un nuage électronique à un autre, car simultanément l'ion Li⁺ devra atteindre suffisamment d'énergie afin de briser les liaisons avec les atomes voisins (Kuss *et al.*, 2012).

0.4 Méthodes de caractérisations

L'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière permet de soustraire des informations sur la composition d'un échantillon ainsi que sur l'arrangement spatial des atomes qui le composent. Le principe de base des techniques de spectroscopie commence par la radiation d'un échantillon par une source émettrice d'énergie, *e.g.* une onde électromagnétique ou de la chaleur. Ensuite, le rayon interagit avec la matière pour atteindre un état excité. La corrélation entre l'énergie de cette transition (E) et la fréquence (v) de l'onde est donnée par la relation de Planck-Einstein. Il est aussi possible d'utiliser la longueur d'onde (λ) pour décrire la transition, simplement en divisant la vitesse de la lumière par la fréquence. En spectroscopie, le rayon incident peut avoir une longueur d'onde simple ou multiple afin d'obtenir un spectre correspondant, *i.e.* une étendue de longueur d'onde suite au processus d'absorption, d'émission ou de diffusion avec la matière (Figure 0.10) (Atkins, 1998). Les types de

spectroscopie sont vastes et il en est de même pour l'information qui peut en être tirée. Par exemple, en spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN), une radiofréquence près de la valeur de la fréquence de Larmor est envoyée sur l'échantillon afin de mesurer la radiofréquence émise qui varie selon l'interaction avec les niveaux énergétiques de spins nucléaires. À l'opposé, lorsque l'énergie de la raie envoyée sur l'échantillon est singulière, de même que celle qui est détectée, *e.g.* en DRX, ce n'est pas une technique dite de spectroscopie.



Figure 0.10. Principe de la spectroscopie.

0.4.1 Spectroscopie d'émission atomique

La constitution atomique d'un échantillon est une information primordiale à obtenir afin de comprendre la stœchiométrie de la structure qui s'y rattache. La spectroscopie d'émission atomique est un outil qui permet d'obtenir cette information pour des atomes sélectionnés à la suite d'une digestion acide du matériau. Dans le cadre de ces travaux, la spectroscopie d'émission atomique à flamme (SEA) ainsi que la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) ont été utilisées. La différence majeure entre ces deux techniques est la source qui permet l'ionisation et l'excitation des ions (Figure 0.11), la température de la flamme est d'environ 2100-2800°C tandis que la torche à plasma est de 5700°C, plus que le double. Pour la SEA, les éléments pouvant être analysés sont limités à ceux qui n'ont pas une énergie d'excitation trop élevée, *e.g.* les alcalins et alcalino-terreux. La solution contenant l'échantillon digéré est amenée à la flamme par un tube fin, le solvant est évaporé puis les atomes sont ionisés et excités (Figure 0.11). Le retour à l'état fondamental des éléments émet de l'énergie sous forme d'un photon puis le passage par des composantes du spectrophotomètre permet de déceler l'intensité de certaines raies d'émission sélectionnées. Du côté de l'ICP-OES, un nébuliseur réduit l'échantillon en fines gouttelettes avant d'atteindre le plasma produit par le passage d'argon gazeux dans une bobine d'induction (Figure 0.11) créant un environnement riche en Ar⁺ et en électrons pouvant exciter les atomes de l'échantillon (ThermoFisher, s. d.). En plus de sa capacité d'analyse multiéléments avec une excellente limite de détection, l'attrait principal de l'ICP-OES est que la plus haute température de plasma permet à une plus grande partie de l'échantillon de se trouver en tant qu'atomes isolés, minimisant les interférences.



Figure 0.11. Techniques de spectroscopie d'émission atomique à flamme (SEA) et à plasma à couplage inductif (ICP-OES).

0.4.2 Résonance magnétique nucléaire du solide

La RMN utilise la précession des spins nucléaires afin de sonder l'environnement des noyaux d'atomes dans différents composés. Les noyaux, tout comme les électrons et les neutrons, possèdent un spin qui réagit lorsque placés dans un champ magnétique externe. Le spectromètre RMN, constitué globalement d'un aimant supraconducteur plongé dans de l'hélium liquide, génère un champ magnétique externe fort et uniforme qui est conventionnellement parallèle à l'axe z (verticale). Lorsqu'un échantillon est placé à l'intérieur de l'instrument, les spins des noyaux vont s'aligner naturellement avec le champ à la manière d'un aimant. Plusieurs éléments doivent être pris en compte quant à l'alignement des spins dans l'instrument. Pour un noyau de spin 1/2, l'application du champ magnétique va causer une dégénérescence des niveaux énergétiques des noyaux dus à l'effet Zeeman : un niveau énergétiquement favorable α où $m_I = +1/2$ et un niveau énergétiquement défavorable β où $m_I = -1/2$ (Figure 0.12a). Plus généralement, pour un noyau de spin I, il y aura 2I+1 niveaux dégénérés dus à l'effet Zeeman. Cette dégénérescence est due au fait que les spins nucléaires produisent aussi un champ magnétique et que l'état α , dit à l'équilibre, se produit lorsque les spins sont alignés pôle à pôle avec l'aimant.

Pourquoi existe-t-il tout de même des spins nucléaires dans l'état β malgré l'imposition d'un champ magnétique externe? L'agitation thermique cause des fluctuations dans le champ magnétique local et cela fait en sorte que des spins se retrouvent en direction opposée (Levitt, 2001). Essentiellement, il est possible de calculer la densité de population des spins dans leur état respectif grâce à la distribution de Boltzmann (Éq. 6) en utilisant la différence énergétique entre les niveaux (ΔE).

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = e^{\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}$$
 [Éq. 6]

Où N est le nombre de spins pour chaque état, k est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin.



Figure 0.12. a) Niveaux énergétiques des spins nucléaires après introduction d'un champ magnétique et b) représentation de la précession des spins et de la magnétisation de l'échantillon dans la bobine de détection. Image modifiée de Levitt (2001).

Si on prend l'exemple du ⁷Li dans un champ de 9,4 T, le ratio N_{β}/N_{α} égal à 0,99997 ce qui signifie qu'il y aurait seulement 3 spins sur 100 000 qui contribueraient à la magnétisation résultante (M) de l'échantillon (Figure 0.12b). Primordialement, la magnétisation de l'échantillon n'est pas la seule propriété des spins qui est mesurable. Le mouvement de précession des spins, dite précession de Larmor, est directement relié à l'énergie de Zeeman et hautement sensible à l'environnement chimique local. Sa détection se fait par une bobine à même la sonde de l'instrument où le va-et-vient des spins génère un courant oscillateur mesurable en fonction du temps d'où l'importance d'imposer une cohérence entre les spins afin d'augmenter la qualité du signal. Les interactions impliquant les spins nucléaires et leur environnement sont nombreuses et peuvent toutes influencer le spectre final. Contrairement à la RMN d'échantillons sous forme liquide, la mesure d'échantillons solides se produit généralement en utilisant la rotation à l'angle magique (MAS), de l'anglais *magic angle spinning*, à 54,7°. Ce procédé technologique, développé pour contrer le manque de mobilité dans les solides (Andrew, 1981), permet de moyenner des interactions anisotropiques telles que l'anisotropie de déplacement chimique et le couplage dipolaire afin que leurs contributions à l'élargissement des pics soient nulles. Les interactions restantes ayant un impact significatif sur les spectres de matériaux paramagnétiques (Pecher et al., 2017) sont les suivantes :

- Le couplage dipolaire magnétique : Une interaction magnétique se produit entre les dipôles de deux noyaux à proximité et est caractéristique de la distance qui les sépare ainsi que de l'angle formé avec le champ magnétique externe B₀.
- Le couplage quadripolaire : Pour les noyaux avec un nombre quantique de spin plus grand que ¹/₂ exclusivement, il y a une interaction électrique entre le noyau et son gradient de champ électrique provenant des électrons environnants pouvant mener à un élargissement du signal.
- Le déplacement chimique : Les électrons présents dans l'environnement direct du noyau font un effet d'écran, modifiant ainsi le champ magnétique local subit par le noyau. L'interaction de contact de Fermi implique un électron qui interagit avec le noyau au moyen d'orbitales (Grey et Dupré, 2004). Pour les métaux de transition paramagnétique, un déplacement chimique important peut être généré en fonction de la susceptibilité magnétique du matériau.

Le mécanisme de transfert de densité de spin expliquant le déplacement chimique final dans des structures comme le LiMPO₄ (où M = métal de transition) nécessite une entière compréhension de la géométrie, du recouvrement orbitalaire et de l'effet du champ magnétique sur les populations et les énergies des orbitales d'un cristal (Grey et Dupré, 2004). Cette analyse complexe se base sur la règle Kanamori-Goodenough qui sert à prédire les couplages entre spins d'orbitales d du M et le Li, séparés par un atome non magnétique, e.g. O. Deux types de mécanismes sont envisagés dépendamment de la configuration électronique des orbitales d du M et se répercutent par déplacement chimique positif ou négatif lors de la mesure sondant le noyau de Li (Figure 0.13). Le mécanisme de délocalisation implique un électron non pairé qui résulterait d'un moment magnétique de spin aligné avec le champ externe (Figure 0.13a). Par recouvrement des orbitales t_{2g} du M, p_{π} de O, et s du Li, l'orbitale à moitié pleine du M peut effectuer un transfert de densité de spin au Li en passant par la p_{π} de l'oxygène (Figure 0.13a) menant à un déplacement chimique positif. Dans le cas d'une orbitale t_{2g} pleine, c'est un électron dans l'orbitale e_g qui dicte le moment magnétique plus près du noyau qui est aligné avec le champ magnétique externe. Une polarisation s'en suit où le spin négatif s'éloigne de M puis une densité de spin négative peut être transférée directement au Li ou par O menant à un déplacement chimique négatif (Figure 0.13b). Ces mécanismes peuvent aussi se produire avec un angle M-O-Li de 180° ou de 120°, comme dans le cas d'une structure *olivine*. Ce modèle permet de prédire les déplacements chimiques d'un noyau de ⁶Li dans le LiFe²⁺PO₄ ou LiMn²⁺PO₄ qui sont respectivement de -8 et 68 ppm (Tucker et al., 2002).



Figure 0.13. Mécanismes de transfert de densité de spin par a) délocalisation et b) polarisation lors d'une interaction M-O-Li à 90° sous un champ magnétique B_0 . Les flèches jaunes représentent le moment magnétique des électrons dans les orbitales correspondantes tandis que les flèches rouges représentent le signe de la densité de spin qui est transféré.

0.4.2.1 L'écho de Hahn

Partant du principe qu'un spectromètre RMN peut envoyer une radiofréquence (RF) sur l'échantillon, la composante magnétique de cette impulsion contribue au réalignement des spins dans une nouvelle direction B_1 , conventionnellement à 90° du champ magnétique principal B_0 . Au moment même où cette première impulsion est arrêtée, les spins retournent à l'équilibre par un mouvement de précession autour de B_0 . Malgré l'optimisation de la durée des impulsions pour permettre une meilleure excitation, une perte de cohérence entre les spins est à l'origine d'une diminution du signal qui peut être enregistré. L'écho de Hahn est une séquence RMN qui a été développée en utilisant cette propriété interspins et qui consiste à renverser les spins de 180° après un certain temps de recyclage (Hahn, 1950). Le résultat permet aux spins précessant plus lentement de se retrouver en avance par rapport à la moyenne des spins,

et vice-versa pour les spins plus rapides. L'acquisition du signal sous forme de décroissance libre de l'induction (FID), de l'anglais *free induction decay*, est mesurée à la microseconde près dès la fin du deuxième temps de recyclage où l'alignement des spins est maximal.



Figure 0.14. Séquence RMN d'une mesure par l'écho de Hahn.

0.4.2.2 Les processus de relaxation

Lors d'une séquence RMN, les processus dominants à être mesurés sont les phénomènes de relaxation des spins. Les deux principaux types de relaxation sont la relaxation longitudinale (T_1) aussi appelée spin-réseau et la relaxation transversale (T_2) aussi appelée spin-spin. La relaxation T_1 se produit lorsque l'énergie absorbée par les noyaux est dissipée dans le réseau environnant pour le retour à l'équilibre (Figure 0.15a). Des fluctuations du champ magnétique perçues par chaque spin sont une conséquence du mouvement thermique de l'environnement. Ces fluctuations microscopiques permettent un échange d'énergie, à une fréquence à peu près égale à celle de Larmor, afin d'atteindre l'équilibre thermique qui comprend une magnétisation de l'échantillon parallèle au champ (Figure 0.15a) (Levitt, 2001). La relaxation T_2 se caractérise par la diminution de la magnétisation transversale. Ceci est dû

spécifiquement à la perte de cohérence de phase entre les spins, qui résulte des inhomogénéités du champ magnétique. Visuellement, la décroissance du FID représente la perte de cohérence entre les spins (Figure 0.15b). Par exemple, lorsque la cohérence entre les spins est perdue rapidement, la transformée de Fourier du signal en domaine temps en domaine de fréquence résultera d'un pic très large (Figure 0.15b). La relaxation T₁ se produit dans le même axe que le champ magnétique B₀ (z) tandis que la relaxation T_2 se produit perpendiculairement au champ, dans le plan (x, y). Tous les processus qui touchent T₁ touchent aussi T₂, mais certains processus affectent uniquement T₂. Dans un liquide, les valeurs de T₁ et T₂ sont équivalentes, car les probabilités qu'un noyau rencontre un autre noyau à une fréquence similaire est grande à l'opposé du solide où les mouvements sont contraints par une structure rigide, ainsi T₁>>T₂ pour les solides. Indépendamment, sur une échelle comparative en RMN du solide, la relaxation T_2 détecte les processus de basses fréquences qui se produisent relativement lentement (μ s-s) à l'échelle de la RMN tandis que la relaxation T₁ détecte les processus rapides (ns- µs) qui se produisent aux alentours de la fréquence de Larmor (Apperley et al., 2012). La présence de métaux de transition paramagnétique ou d'éléments mobiles a un impact majeur sur les processus de relaxation, il est donc essentiel de valider chaque élément propre à la structure ayant un impact sur les mécanismes de relaxation ce qui consiste en une analyse complexe.



Figure 0.15. a) Retour à l'équilibre des spins et moment magnétique net (Levitt, 2001).b) Transformation d'un signal d'un domaine de temps à un domaine de fréquences et effet sur la forme des pics (Griffin, 2019).

0.4.2.3 La RMN à gradient de champ pulsé

Pour les échantillons liquides, la RMN à gradient de champ pulsé (GCP) permet de mesurer le coefficient de diffusion des noyaux sondés (Murday et Cotts, 1968). Cette technique bien établie, non invasive et fiable fonctionne sur la base de l'application d'un gradient de champ parallèle au champ magnétique B_0 , dit l'axe *z*. Partant d'une séquence traditionnelle de l'écho de Hahn puis mettant en œuvre un gradient de champ dans l'axe *z* (Figure 0.16), la position du spin nucléaire dans tout le tube d'échantillon est encodée spatialement le long de cet axe. Par exemple, deux spins à des emplacements différents le long de l'axe *z* subiront un champ différent ce qui aura pour conséquence une perte de cohérence entre ces spins. Lors de la seconde impulsion à 180°, s'il y a diffusion des noyaux le long de l'axe *z*, cette perte d'intensité ne sera pas regagnée contrairement à une séquence d'écho de Hahn classique sans gradient de champ (Sørland, 2014). La perte de l'intensité du signal est donc directement reliée à la magnitude et la durée du gradient de champ ainsi qu'à la diffusion des noyaux *via* l'équation de Stejskal-Tanner (Éq. 7) (Stejskal et Tanner, 1965).

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -D\left[g^2\gamma^2\delta^2\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right]$$
 [Éq. 7]

Une représentation graphique du logarithme naturel de l'intensité du signal (I), normalisée sur l'intensité sans gradient (I₀), en fonction de paramètres expérimentaux combinés avec leur puissance respective, c'est-à-dire la magnitude du gradient (g / Gauss m⁻¹), le rapport gyromagnétique (γ / rad s⁻¹Gauss⁻¹), avec Δ et δ définis à la Figure 0.16 conduit à une valeur du coefficient de diffusion (D).



Figure 0.16. Séquence de RMN-GCP simplifiée pour la détermination du coefficient de diffusion.

0.4.3 Spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée

Les vibrations moléculaires peuvent être excitées par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique infrarouge où le domaine communément utilisé correspond à $\lambda = [10^{-5} - 10^{-6} \text{ m}]$ (Biémont, 2006). Pour mesurer un signal en spectroscopie infrarouge, le moment dipolaire électrique de la molécule doit varier lors de la vibration, engendrant une oscillation qui peut interagir avec le champ électromagnétique oscillant du rayon incident. C'est pourquoi l'étude des opérations de symétrie propre au composé, *i.e.* la détermination du groupe ponctuel, est pertinente afin de prédire les modes de vibrations qui seront visibles sur le spectre infrarouge. Pour une molécule diatomique, la relation entre l'énergie potentielle moléculaire (V) et la distance internucléaire (Figure 0.17a) peut être approximée par une équation de type parabolique (Éq. 8).

$$V = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$
 [Éq. 8]

Où *k* est la constante de force de la liaison et qui permet de qualifier la rigidité de celleci. Plus *k* est élevé, plus la liaison aura fortement tendance à retourner à sa longueur à l'équilibre, signe d'une plus grande rigidité (Figure 0.17a). Cette constante clé permet de comprendre certaines généralisations, *e.g.* les élongations ont des constantes plus grandes que les flexions. Au niveau appliqué, la liaison P-O dans le LiFePO₄, qualifiée de forte (Luo, 2007), suivrait la corrélation pour un *k* élevé ce qui expliquerait pourquoi un léger changement dans l'environnement du phosphate est mesurable par une différence d'énergie et donc de fréquence des modes de vibration. Suivant le modèle de l'oscillateur harmonique, l'absorption d'un photon par des niveaux d'énergie quantique voisins a lieu à une fréquence (v) qui dépend de *k* et de la masse réduite (μ) des atomes impliqués dans la liaison (Éq. 9).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
 [Éq. 9]

Cette relation simple permet de réaliser l'ampleur du défi à transposer le modèle diatomique à un solide cristallin, car la constante de force et masse réduite des atomes est intimement liée à l'effet de réseau. Jusqu'à maintenant, des simulations utilisant un compromis entre des interactions à l'échelle atomique *vs* l'échelle du cristal sont employées utilisant des paramètres tels que le potentiel de Buckingham, la surface d'énergie potentielle et les interactions coulombienne.

Le spectromètre infrarouge à réflectance totale atténuée (ATR-IR, de l'anglais *attenuated total reflectance*) est idéal pour l'acquisition d'un spectre de poudre, ne nécessitant pas de préparation et n'étant pas destructeur. Un faisceau est envoyé sur un

diamant optiquement dense avec un grand indice de réfraction. Pour un certain angle, une onde évanescente est induite à la jonction avec le milieu voisin où y est pressé l'échantillon (Figure 0.17b) et traverse celui-ci avec un degré de pénétration (d_p) . L'absorption par l'échantillon créera une atténuation du faisceau, retourné par le cristal jusqu'au détecteur puis quantifié en pourcentage de réflectance.



Figure 0.17. a) Courbe de l'énergie potentielle d'une molécule en fonction de la distance interatomique (R) pour différentes constantes de force. Image inspirée de Atkins (1998). b) Principe du spectromètre ATR-IR. Image modifiée de ThermoFisher (2020).

0.4.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation primordiale pour les solides cristallins. Une information précise sur l'emplacement des atomes dans un échantillon peut en être tirée. Le physicien allemand Max von Laue a suggéré au début du 20^e siècle que les rayons X, étant donné leur longueur d'onde assez courte pour être à l'échelle de l'espacement atomique, pourraient diffracter d'un solide organisé (Atkins, 1998). S'en est suivi un développement technologique majeur pour l'étude de monocristaux, de poudres, de molécules biologiques, etc.

0.4.4.1 Solides cristallins

Le deuxième principe de la thermodynamique formulant que l'entropie de l'univers augmente et que la matière ainsi que l'énergie tendent vers le désordre vont dans le sens opposé à l'existence de matériaux hautement ordonnés (Atkins, 1998). Ceci entraîne possiblement un engouement à comprendre les cristaux, pourquoi existent-ils dans la nature et comment peut-on expliquer leur formation et leur état final? Par exemple, le Mont Olivine situé dans la région de la Gaspésie a été nommé comme tel à cause de la présence de minerai de ce type (Commission de toponymie du Québec, 1989). En comparaison avec le matériau d'*olivine* utilisé dans les piles Li-ion, l'un a été synthétisé dans des conditions hautement contrôlées de température donnant un cristal très organisé, tandis que le matériau naturel présente une quantité importante de désordre à même sa structure. En d'autres termes, il est nécessaire de fournir de l'énergie à un système afin d'atteindre un arrangement spatial organisé et une fois formé, les solides cristallins possèdent des propriétés intéressantes prodiguées par leur structure atomique.

0.4.4.2 Maille élémentaire

Les solides cristallins présentent une régularité dans leur arrangement spatial. La plus petite unité d'atomes identifiée et qui se répète au moyen de translations, à la manière d'une brique dans un mur, est appelée maille élémentaire. Pour décrire ces groupes d'atomes en 3D, un prisme à huit sommets, appelés points réticulaires, est utilisé et c'est selon les angles et la longueur des arrêtes, appelés paramètres de maille, qu'ils seront classifiés selon les quatorze réseaux de Bravais. Les paramètres de maille *a*, *b* et *c* sont attribués et les angles α , β et γ sont définis tels qu'à la Figure 0.18 afin de décrire la plus petite unité de répétition qu'est la maille élémentaire. Primordialement, ce sont les opérations de symétrie qui permettent de classer les mailles élémentaires en sept différents systèmes (Tableau 0.2). Par définition, un système cubique possède quatre axes de rotation (C_n), qui par une rotation de $2\pi/n$ résultera d'une représentation

identique de la maille élémentaire dans l'espace. Pour ce qui est de la structure orthorhombique, il existe trois axes d'ordre 2 qui sont perpendiculaires entre elles. Afin de distinguer des mailles élémentaires du même système mais ayant des points réticulaires supplémentaires qui n'affectent pas la symétrie, des types de réseaux de Bravais sont précisés : primitifs (aucun point supplémentaire), centré (un point au centre de chaque face), etc...

Court à une e		Opérations de	Type de réseaux de Bravais	
Systeme	Geometrie	symétrie		
Cubique	a = b = c	4C3	Primitif	
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$		Centrée	
			Face centrée	
Quadratique	a = b	C ₄	Primitif	
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	C 4	Centrée	
Orthorhombique		3C ₂ ⊥	Primitif	
	$a \neq b \neq c$		Centrée	
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		Face centrée	
			Face C centrée	
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	Ca	Primitif	
	$\alpha=\gamma=90^\circ$		Face C centrée	
Triclinique	$a \neq b \neq c$	Aucune	Primitif	
	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$	11000110		
Hexagonal	a = b		Primitif	
	$\alpha=\beta=90^\circ$	C ₆		
	$\gamma = 120^\circ$			
Rhomboédrique	a=b		Avec 2 points réticulaires sur	
	α=β=90°	C ₃	une diagonale majeure	
	γ=120°			

Tableau 0.2 Systèmes cristallins et symétries constitutives des quatorze réseaux de Bravais

La combinaison des quatorze réseaux de Bravais avec les groupes ponctuels de symétrie, établis selon des opérations de translation, réflexion, rotation, etc., aboutie à un total de 230 groupes d'espaces qui décrivent avec précision la symétrie d'une

structure cristalline. La structure du LiMn_yFe_{1-y}PO₄, pareillement au LiFePO₄, appartient au système orthorhombique primitif avec les paramètres de maille *a*, *b* et *c* perpendiculaires les uns aux autres (Figure 0.18) et au groupe d'espace *Pnma*. Pour les systèmes comportant des mailles élémentaires orthogonales (cubique, quadratique et orthorhombique), les paramètres de maille (*a*, *b* et *c*), les indices de Miller (*h*, *k* et *l*) et la distance interplanaire (*d*_{*hkl*}) peuvent être obtenus par la relation :



$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
 [Éq. 10]

Figure 0.18. Représentation du réseau de Bravais orthorhombique primitif et exemple de plans avec leurs indices de Miller.

0.4.4.3 Principe de diffraction

Initialement, la relation entre le rayon X incident et diffracté a été présentée par Laue au moyen des équations de Laue (Éq. 11-13). Des pics de diffraction peuvent être observés si et seulement si les trois équations sont respectées simultanément.

$$a^* \cos (\psi_1 - \varphi_1) = h\lambda$$
 [Éq. 11]

$$b^* co s(\psi_2 - \varphi_2) = k\lambda$$
 [Éq. 12]

$$c^* co s(\psi_3 - \varphi_3) = l\lambda$$
 [Éq. 13]

Où a^* , b^* et c^* sont les paramètres de maille de l'espace réciproque, h, k et l sont les indices de Miller, λ est la longueur d'onde du rayon incident, ψ et φ sont les angles formés entre respectivement le rayon incident ou diffracté et une rangée d'atomes parallèles pour trois directions indépendantes.

Les équations de Laue ont été décrites pour l'espace réciproque, produisant le schéma de diffraction et qui est en fait la transformée de Fourier de l'espace réel. Dans un système orthorhombique, les paramètres de maille des espaces réciproque et réel sont parallèles, *e.g. a* $|| a^*$, mais la différence est qu'ils sont inversement proportionnels. Un changement d'un paramètre de maille dans l'espace réciproque entraîne un changement inverse dans l'espace réel. Lawrence Bragg et William Henry Bragg ont décrit plus simplement les conditions de diffraction en utilisant l'espace réel ainsi que le principe de réflexion d'un miroir (Pecharsky et Zavalij, 2005). Sans expliquer l'origine des plans h, k et l, ils ont pu prédire l'interaction constructive des rayons diffractés lorsque la distance entre des plans parallèles d'atomes peut être mise en relation avec la longueur d'onde du rayon incident multiplié par un nombre entier (Éq. 14).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \qquad [Éq. 14]$$

Où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde du rayon incident, d_{hkl} est la distance entre les plans, et θ_{hkl} est l'angle entre le rayon incident et les plans (hkl).

Visuellement, si la distance A additionnée de la distance B (Figure 0.19a) égale un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y aura interférence constructive. Dans un

échantillon de poudre où les cristaux sont orientés aléatoirement, la diffraction d'un plan produira un cône de diffraction propre à chaque plan (hkl) (Figure 0.19b).



Figure 0.19. a) Principe de diffraction et conditions de Bragg. b) Exemple de diffraction de deux cristaux ayant différentes orientations et projection du cône de diffraction. Image modifiée de Atkins (1998).

0.4.4.4 Affinement de Rietveld

Développée par le cristallographe Hugo Rietveld, la méthode d'affinement de Rietveld permet de soutirer de l'information sur la structure de l'échantillon analysé en se basant sur une structure déjà résolue ou un modèle proposé. C'est une méthode largement utilisée dans la résolution de structures et aussi dans la quantification, car ce n'est pas seulement la position des pics de réflexions qui sont considérées, mais aussi l'intensité et la forme des pics. Le principe est d'utiliser le diffractogramme expérimental et les informations cristallographiques d'une structure déjà connue afin de produire un diffractogramme calculé qui est le plus près possible de la superposition avec les données expérimentales. L'équation des moindres carrés permet le rapprochement entre les modèles expérimentaux (observés) et calculés (Éq. 15) en considérant que le bruit de fond a été soustrait.

$$S = \sum_{i} w_{i} (y_{i}(obs) - y_{i}(calc))^{2} = minimum \qquad [Éq. 15]$$

Où *S* est considéré comme la distance entre les données expérimentales et théoriques, Σ_i est la somme de tous les points de données, w_i est la pondération de chaque point et y_i est la valeur d'intensité pour les données observées ou calculées (Toby, 2006).

La différence du carré des intensités doit donc être minimale pour chaque point mesuré lors de l'acquisition du diffractogramme. Plusieurs logiciels permettent de réaliser ces calculs, dont FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993) qui a été utilisé dans le cadre de ces travaux. La méthode s'effectue en plusieurs étapes pour l'affinage de chaque paramètre :

- Les paramètres instrumentaux (zéro, déplacement)
- Le bruit de fond
- Les paramètres de maille
- La largeur à la mi-hauteur d'un pic (LMH)
- La position et l'occupation des atomes

Le diffractogramme expérimental résultant d'une mesure est sensible à la composition de l'échantillon, à la préparation de l'échantillon ainsi qu'aux paramètres instrumentaux. L'influence de chaque paramètre sur respectivement la position, l'intensité et la forme du pic a été résumée afin de bien comprendre la complexité et les impacts de chacun (Tableau 0.3).

Tableau 0.3 Influence des composantes sur les caractéristiques des pics en DRX (Pecharsky et Zavalij, 2005)

	Composition de	Propriétés de	Paramètres
	l'échantillon	l'échantillon	instrumentaux
Position	Paramètres de maille		Radiation (λ)
du pic			Alignement du rayon
Intensité	Paramètres atomiques	Orientation	Géométrie
du pic	(coordonnées atomiques,	préférentielle	Configuration
	occupation)	Absorption	Radiation (Lorentz,
		Porosité	polarisation)
Forme du	Cristallinité	Taille des	Radiation (pureté
pic	Désordre	cristallites	spectrale)
	Défauts	Stress	Géométrie
			Conditionnement du
			faisceau

Lors d'une analyse par DRX, chaque maille élémentaire par unité de volume sondée contribue à l'intensité des pics. Plusieurs facteurs sont susceptibles de contribuer ou modifier l'intensité d'un signal DRX, en particularité la préparation de l'échantillon qui doit être réalisée soigneusement de manière consistante entre les échantillons. Lorsque l'échantillon de poudre s'éloigne d'une distribution complètement aléatoire des cristallites, une orientation préférentielle peut être induite lors de la préparation de l'échantillon. La dépendance de l'intensité des pics au mode de préparation rend la comparaison de l'intensité intégrée des pics entre différents échantillons imprécise sans utilisation d'un standard interne. Le facteur de diffusion atomique est la propriété de chaque atome à diffuser les rayons X et varie selon le nuage électronique et le numéro atomique. Avec les coordonnées fractionnaires, le facteur de diffusion compose le facteur de structure (F_{hkl}) (Éq. 16) qui est le résultat d'une somme pour tous les atomes de la maille élémentaire et est à l'origine à l'intensité du pic. Le facteur de structure est un nombre complexe qui exprime à la fois l'amplitude et la phase de la diffusion à
partir de l'organisation et la distribution des atomes. L'intensité des pics de diffraction est la multiplication de facteurs propre à l'instrument, à la composition et aux propriétés de l'échantillon (Éq. 17) (Flacau, 2013).

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j}^{2\pi i (hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})}$$
 [Éq. 16]

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \times t(\theta)^2 \times M_{hkl} \times LP(\theta)$$
 [Éq. 17]

Où F_{hkl} est le facteur de structure, f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome *j*, *h*, *k* et *l* sont les indices de Miller, x_j , y_j et z_j sont les coordonnées atomiques de l'atome *j*. Pour l'équation 17, I_{hkl} est l'intensité d'un pic, $t(\theta)$ est le facteur de Debye-Waller relatif à l'agitation thermique des atomes, M_{hkl} est le facteur de multiplicité qui tient compte du nombre de plans équivalents en raison de la symétrie et LP(θ) est le facteur de Lorentz-polarisation qui dépend de la géométrie de diffraction.

Dans le cas de l'affinement d'une structure comprenant deux métaux de transition substitués au même site cristallographique comme dans le cas du LiMn_yFe_{1-y}PO₄, les coordonnées atomiques sont les mêmes pour les métaux de transition tandis que l'occupation varie en fonction de leur ratios stœchiométriques. Ceci est valide pour des ions incorporés à la manière d'une solution solide, où le respect de la loi de Vegard est conditionnel. Autrement, plusieurs phases peuvent être affinées sur un même diffractogramme.

La taille des cristallites influence la forme des pics de manière importante et l'équation de Debye-Scherrer (Éq. 18) le démontre bien. Cependant, cette équation doit être utilisée avec parcimonie considérant qu'elle s'applique pour les cristallites distinctement de la taille des particules, qu'un facteur relatif à la forme de la particule est usuellement estimé et que plusieurs pics analysés sont nécessaires pour obtenir des valeurs statistiquement représentatives. De plus, considérant l'influence de facteurs additionnels sur l'élargissement des pics, *e.g.* défauts, stress et paramètres

instrumentaux, cette équation (Éq. 18) est seulement valide pour les cristallites < 200 nm.

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta}$$
 [Éq. 18]

Où D est le diamètre du cristallite, K est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde, β est la largeur à la mi-hauteur et θ est l'angle de diffraction.

Un pic de diffraction hautement étroit est signe d'une grande régularité dans la distribution des plans de diffraction, *i.e.* un indice de haute cristallinité. Lors d'un affinement de Rietveld, la superposition des pics de diffraction avec une fonction mathématique est nécessaire afin de caractériser cette variation relative à la forme des pics. Une fonction de type Lotentzienne aura une meilleure superposition pour un pic étroit et il en est de même pour une fonction Gaussienne relativement à un pic large (Figure 0.20). Dépendamment de la nature de l'échantillon, l'utilisation de la fonction Pseudo-Voigt (Figure 0.20) lors de l'affinement est pertinente si la forme des pics est caractéristique d'un mélange des fonctions Gaussienne et Lorentzienne avec une pondération variable.



Figure 0.20. Forme des pics suivant les fonctions Gaussienne, Pseudo-Voigt et Lorentzienne.

En affinement de Rietveld, les paramètres de Caglioti (U, V, W) permettent de simuler la largeur à la mi-hauteur (LMH) d'un pic. En faisant varier ces paramètres en fonction de l'angle de diffraction (θ), la LMH est calculée (Éq. 19), effective pour les fonctions de Gauss, Pseudo-Voigt et Pearson-VII (Will, 2006).

$$LMH = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$$
 [Éq. 19]

La superposition du diffractogramme calculé et expérimental permet d'extraire des caractéristiques propres à l'échantillon analysé. Cependant, la validité de l'analyse est dépendante à la qualité de la superposition entre les profils. L'analyse de la fonction résiduelle (y_i (obs)- y_i (calc)) informe visuellement de l'emplacement des différences en intensité, *e.g.* si l'intensité ou la forme d'un pic diffère ou s'il y a présence d'impureté. Le facteur R_{wp} découle de l'inverse de l'équation des moindres carrés utilisée pour faire l'affinement (Éq. 15), donc en utilisant la somme des intensités pondérées y_i (calc)- y_i (obs), puis est divisée par la somme des intensités pondérées du

profil expérimental. R_{exp} est calculé statistiquement pour le meilleur facteur R qui peut être théoriquement obtenu considérant le nombre de points dans l'analyse. Le ratio entre R_{wp} et R_{exp} donne le χ^2 (chi²), parfois référé à la qualité de l'ajustement de courbe (Toby, 2006). L'obtention d'une valeur basse de R_{wp} ou de χ^2 ne garantit pas la qualité de l'analyse et l'analyse graphique de l'affinement et utilisation d'un modèle chimique sensé sont essentielles pour cette méthode.

0.4.5 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique utilise un faisceau d'électrons accélérés, qui possèdent une plus petite longueur d'onde que la lumière visible, afin d'obtenir une image de plus haute résolution que le microscope optique standard. Lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie percute un échantillon, différents types d'interactions avec la matière peuvent se produire avec différents degrés de pénétration. L'émission d'un électron Auger, d'un électron secondaire ou d'un électron rétrodiffusé donne accès à différents types d'information allant de la morphologie de la surface (texture) à la composition de l'échantillon. Les composantes principales d'un microscope électronique à balayage sont les suivantes (Akhtar *et al.*, 2018) :

- Une source émettrice d'un **faisceau d'électrons** produit à partir d'un filament cathodique usuellement composé de tungstène ou d'hexaborure de lanthane. C'est la tension d'accélération qui détermine la longueur d'onde de l'électron.
- Une colonne, où voyagent les électrons, composée de **déflecteurs** qui permettent de dévier le faisceau et d'un **ensemble de lentilles** magnétiques qui focalisent le faisceau sur la surface de l'échantillon.
- Un système de **pompe à vide** afin de permettre l'extraction d'électrons de la source, de protéger le filament de contamination, mais surtout afin de prévenir que le faisceau d'électrons ne percute d'autres atomes dans la colonne.
- Un **porte-échantillon** permettant de déplacer l'échantillon dans les axes *x*, *y* et *z* ainsi que de produire une inclinaison afin de focaliser sur une partie spécifique de l'échantillon.

• Un détecteur composé d'un scintillateur, un guide de lumière et d'un photomultiplicateur qui permettent de détecter les électrons secondaires puis recréer une image à la suite d'un traitement par l'ordinateur.

Avec les dernières avancées technologiques, les composantes des microscopes sont plus accessibles et moins encombrantes. Dépendamment de la résolution nécessaire pour l'analyse de l'échantillon, des appareils de table sont disponibles avec une résolution intéressante, *e.g.* de quelques centaines de nanomètres. Dans le cadre de ces travaux, deux instruments différents équipés de détecteurs d'électrons secondaires ont été utilisés : un appareil standard pour l'analyse des particules ainsi qu'un appareil de table pour l'analyse d'électrodes composites.

0.4.6 Techniques d'analyse électrochimiques

0.4.6.1 Mesures galvanostatiques

Le principe d'une mesure galvanostatique est de mimer l'utilisation d'un appareil à courant constant afin de vérifier les performances de la pile dans différentes conditions. Après l'assemblage de la pile et un période de relaxation pour permettre à l'électrolyte de pénétrer les pores des composites, un courant constant est imposé à la pile. La valeur du courant est déterminée en termes de *c-rate* où 1C est le courant requis pour charger complètement le matériau en 1h. Plusieurs processus se produisent subséquemment et peuvent être analysés graphiquement en traçant la valeur de la différence de potentiel mesurée en fonction du temps ou de façon analogue en fonction de la capacité (Figure 0.21). La section #1 comprend deux processus : la chute ohmique ainsi que la polarisation d'activation. La chute ohmique représente simplement la résistance globale du système qui est la somme des résistances de chaque composante. Par exemple, en diminuant la résistance de contact entre le composite et le collecteur de courant, la chute ohmique est moins importante (Lepage *et al.*, 2019). La polarisation d'activation est reliée à l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction rédox se produise, implicitement le transfert de charge. La section #2 (Figure 0.21) se nomme

la polarisation ohmique et se produit lorsqu'un gradient de concentration apparait soit dans le liquide ou dans le solide. Cette section est largement dominée par le coefficient de diffusion et l'optimisation du processus de diffusion des ions (Bandaru *et al.*, 2015). La section #3 (Figure 0.21) est la polarisation de concentration en fin de cycle. Tel que présage une chute importante de potentiel, la résistance du processus est importante, car il s'agit du moment où le transport de masse dans le matériau actif de l'électrode est plus difficile dû à une lacune importante de sites disponibles pour les d'ions Li⁺.



Figure 0.21. Courbes de décharge galvanostatique d'une électrode épaisse de LiFePO₄.

Le ratio entre la capacité de décharge et la capacité de charge donne l'efficacité coulombique qui informe sur la capacité de la batterie à délivrer l'énergie qui a été emmagasinée. Une batterie avec un bon cycle de vie aura une efficacité coulombique très stable sur plusieurs milliers de cycles qui avoisinera les 100%.

L'analyse de l'allure des courbes galvanostatiques ainsi que de l'aire sous la courbe est un outil essentiel dans le travail l'optimisation de la composition d'une électrode. En faisant varier les paramètres comme l'épaisseur, la densité de tassement, la composition en carbone et l'électrolyte, il est possible de proposer des caractéristiques optimales pour une application donnée (Yu et al., 2006). Par exemple, une augmentation de l'épaisseur d'une électrode de LiFePO₄ mènera à une perte de la capacité de décharge en considérant que les autres paramètres restent inchangés (Yu *et al.*, 2006). Ceci s'explique en partie par une faible conductivité électronique du matériau actif. Pour ce qui est de l'augmentation de la densité de tassement (g/cm³), la chute ohmique serait plus faible dû à une diminution de la résistance de contact mais il y aurait également une diminution de la capacité de décharge. Certains paramètres comme l'épaisseur, la densité de tassement et la composition en carbone sont interreliés et l'obtention d'une configuration optimale d'électrode résultera d'un compromis. Pour des applications nécessitant une bonne densité de puissance, le développement d'électrodes épaisses comporte certains enjeux qui nécessitent un design adapté aux composantes et à leurs proportions.

0.4.6.2 Méthode des 4 pointes

La conductivité d'un matériau, et inversement sa résistivité (Éq. 20), sont des propriétés intrinsèques cruciales pour un conducteur mixte, car elles sont indépendantes de la géométrie du matériau. En recherche, ce sont donc des propriétés intéressantes à titre comparatives et propres à la nature des matériaux. En contrepartie, au niveau industriel c'est la résistance d'un objet entier (Éq. 21), en tenant compte de ses dimensions, qui est d'intérêt puisque les performances de la pile seront affectées par la somme des résistances de chaque composante.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$
 [Éq. 20]

$$R = \rho \; \frac{longueur}{aire} \qquad \qquad [Éq. 21]$$

Où σ est la conductivité (S m⁻¹), ρ est la résistivité (Ω m) et R est la résistance (Ω).

L'obtention de valeur expérimentale de résistivité a été rendue possible par la méthode des 4 pointes où la contribution de la résistance de contact entre les électrodes et le composite a pu être éliminée. Concrètement, c'est la résistance de feuille (de l'anglais *sheet resistance*), propriété des couches minces (Éq. 22), qui est mesurée. Le principe de la méthode est de mettre 4 électrodes pointues alignées et avec un espacement régulier entre-elles, en contact avec un échantillon (Figure 0.22). Un courant est imposé entre les électrodes des extrémités et la différence de potentiel est mesurée entre les points de contact centraux. Comme il n'y a pas de courant qui circule par les électrodes centrales, la résistance de contact ne contribue pas à la mesure. La démarche de dérivation des équations implique certaines conditions donc si l'épaisseur de l'échantillon est trop près de l'espacement entre les pointes, la géométrie de l'échantillon, des facteurs de correction s'imposent (Miccoli *et al.*, 2015).

$$R_S = \frac{\rho}{\acute{e}paisseur}$$
[Éq. 22]

Où R_s est la résistance de feuille (Ω par \Box) et ρ est la résistivité (Ω m).

En transposant les valeurs de résistance de feuille obtenues d'une électrode circulaire à une géométrie adaptée à une pile cylindrique (Figure 0.22), on remarque que la distribution du courant sera différente d'une pile bouton à une pile cylindrique. Pour deux électrodes avec la même valeur de résistance en feuille, mais des épaisseurs différentes, l'électrode la plus épaisse possédera une moins bonne conductivité en plus de comprendre une plus grande densité de courant à une vitesse de charge équivalente.



Figure 0.22. a) Schéma explicatif de la mesure des 4 pointes pour une électrode dans une pile de type bouton et b) comparaison avec une électrode pour une pile cylindrique.

Dans le design d'électrodes autoportantes, les matériaux qui composent le film doivent pouvoir compenser en termes de conductivité électronique pour le retrait du collecteur de courant d'aluminium actuellement utilisé en industrie qui possède une conductivité électronique élevée, *i.e.* 3.8×10^5 S cm⁻¹ (Callister, 1940). Ce facteur est d'autant plus important pour un design de pile où le point de connexion est éloigné de certains sites de réaction tel que dans une pile cylindrique (Figure 0.22b).

0.5 Objectifs

Cette thèse a pour fin d'étudier les processus fondamentaux qui se produisent à l'électrode positive à différentes échelles pour ainsi faire le lien avec l'application.

Le premier objectif, réalisé dans le cadre d'une collaboration, ne sera pas présenté en entier dans cette thèse mais le concept de l'expérience est pertinent pour l'analyse du transport du Li⁺ dans l'électrolyte, un processus omniprésent lors de la charge/décharge. Le transport de masse dans l'électrolyte est gouverné par le coefficient de diffusion du Li⁺ (D_{Li+}) et c'est pourquoi celui-ci doit être mesuré et optimisé. Cependant, certains

solvants d'électrolytes commerciaux comme EC et DMC sont connus pour réagir avec les électrodes et occasionner des produits de dégradation sous forme gazeuse, dont le CO_2 reconnu pour son abondance (Berkes *et al.*, 2015). Ce premier objectif était donc de mesurer s'il y a un impact, positif ou négatif, de la présence du CO_2 sur le coefficient de diffusion du Li⁺ dans des électrolytes commerciaux. En utilisant la technique de gradient de champ pulsé (GCP) par RMN, la conclusion était qu'il n'y a pas d'impact mesurable du CO_2 sur D_{Li+} et donc la présence de ce gaz dans une pile Li-ion n'entrave pas le transport du Li⁺ au niveau de l'électrolyte.

Savignac, L., Dawkins, J. I. G., Schougaard, S. B. et Mauzeroll, J. (2021). Determining the effect of dissolved CO₂ on solution phase Li⁺ diffusion in common Li-ion battery electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 106979. doi: 10.1016/j.elecom.2021.106979



Figure 0.23. Analyse du coefficient de diffusion du Li^+ par RMN-GCP afin de mesurer l'impact du CO_2 sur D_{Li^+} .

Pour la suite des objectifs, chacun des chapitres concerne directement l'électrode positive. La sélection de l'*olivine* en tant que matériau actif est un élément primordial afin de favoriser des électrodes avec un long cycle de vie grâce à la stabilité exceptionnelle de sa structure. Le premier chapitre portera donc sur un aspect strictement fondamental du LiFePO₄, mais qui peut avoir des répercussions majeures au niveau de l'application : l'examen du transport du Li⁺ à même un état métastable du Li_xFePO₄ révélant un mécanisme de diffusion de surface (Figure 0.24).

Le second chapitre porte également sur l'analyse du transport du Li⁺ toutefois à propos d'une forme de l'*olivine* comprenant deux métaux de transition à même la structure. L'ajout d'un métal de transition à plus haut potentiel d'oxydation ajoute un degré de complexité considérable au niveau des changements de phases et c'est l'impact de cette transition sur le transport du Li⁺ qui sera abordé. Les conclusions ont une portée majeure en ce qui a trait au développement de matériaux d'*olivine* à haute densité énergétique et pourraient contribuer à l'intérêt commercial du LiMnyFe_{1-y}PO₄ qui n'est actuellement qu'embryonnaire.

Le dernier chapitre met l'accent sur la totalité de l'électrode composite (Figure 0.24) afin d'atteindre les caractéristiques ciblées, notamment dans le développement d'une électrode plus respectueuse de l'environnement. L'idée initiale est d'écarter complètement le procédé standard de fabrication d'une électrode positive, comprenant un solvant toxique, et de réinventer sa formulation et son processus de mise en forme. L'incorporation et simultanément la valorisation de fibres de carbones recyclées dans la formulation de l'électrode ont permis l'élimination d'un collecteur de courant avec pour conséquence une augmentation de la densité énergétique de l'électrode.



Figure 0.24. Schéma de la moitié d'une pile Li-ion incluant la mise en relation des quatre objectifs à réaliser sur l'électrode positive.

Partir de processus fondamentaux qui se produisent à l'échelle nanométrique pour les transposer au niveau de l'échelle macroscopique pour l'application est un réel défi et nécessite des compétences multidisciplinaires. Une vision globale des éléments qui entrent en jeu à différents niveaux est exigée pour une compréhension de ce qui se produit à l'électrode. Dans le cas de cette thèse, un effort est effectué afin de sonder notamment : le transport du Li⁺ dans l'électrolyte, en surface des particules, à même les particules mais en réformant la nature du matériau et pour finir avec une conception macroscopique et novatrice d'une électrode. L'aboutissement de ces objectifs mènera à l'élaboration d'une électrode positive qui exprimera les caractéristiques suivantes :

• Haute densité d'énergie

- Longue durée de vie
- Maintien de l'efficacité coulombique
- Sans cobalt
- Valorisation de matériaux recyclés

CHAPITRE I

CHEMICALLY PREPARED Li_{0.6}FePO₄ SOLID SOLUTION AS A VEHICLE FOR STUDYING PHASE SEPARATION KINETICS IN LI-ION BATTERY MATERIALS

1.1 Résumé

Le succès commercial du LiFePO4 dans les batteries Li-ion à haute puissance est fortement lié à ses performances uniques de charge/décharge qui permettent une charge complète en moins d'une minute. Étant donné que le Li_{1-x}FePO₄ (0,05 $\leq x \leq 0.95$) se sépare en deux phases et présente une mauvaise conduction électronique et ionique, des questions sont soulevées concernant la dynamique structurelle de la séparation de phases. Dans cet article, la transformation de la solution solide métastable du Li_{0.6}FePO₄ en un matériau à phases séparées est étudiée par l'analyse de la structure locale et du corps de la particule. La RMN ⁶Li MAS est utilisée pour sonder l'environnement immédiat où la proximité du Fe³⁺ entraîne un déplacement significatif de la fréquence de résonance. Inversement, les mesures DRX avec résolution dans le temps révèlent la cinétique de transformation à l'échelle de la maille élémentaire. La DRX n'a montré aucune relaxation préférentielle le long des axes cristallins a, b et c, en accord avec l'absence d'une interface de diffusion rapide perpendiculaire à l'axe b. La clé de l'analyse est la préparation de la solution solide qui donne des échantillons de phase pure ne présentant aucune indication des phases LiFePO₄ ou FePO₄ thermodynamiquement stables. Des mesures à long terme ont indiqué qu'après 263 jours sous atmosphère d'argon, ces échantillons présentaient toujours une fraction de > 40 % de solution solide. Cependant, en présence d'électrolyte, la séparation de phases est nettement plus rapide. Les résultats présentés soutiennent le modèle de Li *et al.* (2018) où le transport du lithium à la surface détermine la vitesse de séparation de phases et propose une méthodologie pour étudier les systèmes LiMPO₄ à haute densité énergétique (M = métal de transition) qui sont actuellement limités par de faibles performances à haut débit.



Figure 1.1. Résumé graphique montrant la distinction de la séparation de phase dans l'électrolyte, avec interaction du Li⁺ à la surface, comparativement à un environnement d'argon.

Savignac, L., Griffin, J. M. et Schougaard, S. B. (2020). Chemically Prepared Li_{0.6}FePO₄ Solid Solution as a Vehicle for Studying Phase Separation Kinetics in Li-Ion Battery Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(14), 7608-7614. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09279

De l'information supplémentaire est disponible à l'annexe A et comprend des résultats complémentaires sur : ⁶Li NMR MAS (3.7.1); de l'analyse DRX (3.7.2) et la relaxation des paramètres de maille (3.7.3).

1.2 Contribution des auteurs

Laurence Savignac

L'autrice principale a exécuté les mesures expérimentales, le traitement et l'interprétation des résultats. Elle a réalisé les figures, effectué la recherche bibliographique, rédigé la première version du manuscrit, effectué les corrections et complété le manuscrit.

John M. Griffin

Le co-auteur a participé à l'élaboration de la méthode par RMN MAS, aidé à l'interprétation des résultats, participé à la discussion et révisé le manuscrit.

Steen B. Schougaard

Le co-auteur a supervisé l'étude, contribué à l'interprétation des résultats, participé à la discussion et révisé le manuscrit.

1.3 Abstract

The commercial success of LiFePO₄ in high power Li-ion batteries is strongly related to its unique ultra-high rate charge/discharge performance that permits full charge in less than a minute. Since Li_{1-x}FePO₄ ($0.05 \le x \le 0.95$) separates into two phases with poor electronic and ionic conduction, this raises questions regarding the structural dynamics of phase separation. In this paper the transformation of metastable solidsolution Li_{0.6}FePO₄ into a phase separated material is studied by analysis of the local and bulk structure. ⁶Li MAS NMR is used to probe the immediate environment where proximity to Fe³⁺ results in a significant shift in resonance frequency. Conversely, timeresolved XRD measurements reveal the transformation kinetics at the unit-cell scale. The XRD showed no preferential relaxation along the *a*, *b* and *c* crystal axes, consistent with the absence of a phase boundary perpendicular to the fast diffusion *b* axis. Key to the analysis is the preparation of the solid solution which yields phase pure samples exhibiting no evidence of the thermodynamically stable LiFePO₄ or FePO₄ phases. Long term measurement indicated that after 263 days under argon atmosphere these samples still exhibited a solid solution fraction > 40%. However, in presence of electrolyte, phase separation is significantly more rapid. The results presented supports Li *et al.* (2018) model where vehicular lithium transport at the surface determines the rate of phase separation and offers a methodology for studying high energy density LiMPO₄ systems (M = transition metal) that currently are limited by poor high rate performance.

1.4 Introduction

Lithiated transition metal phosphates constitute some of the most promising candidates for high-rate and robust Li-ion battery cathodes due to their outstanding structural stability. One material of this class, lithium iron phosphate, initially presented by Padhi et al. (1997a), is already a commercial product often used where high power and safety is required. Here, the strong P-O bond hampers oxygen gas evolution during cycling even under abuse conditions. This is one of the many motivations for studying the *olivine* phases as opposed to metal oxides. From a kinetic point of view, Kuss *et al.* (2017) recently showed that the complete delithiation process of LiFePO₄ can take place in less than 10 s, even though the mechanism invoked a phase barrier between the *olivine* and *heterosite* crystal structures. Counterintuitively, this suggests that the movement of the phase boundaries does not limit the rate of lithium deintercalation in this type of material. Nonetheless, the phase transition process raises questions regarding reactions rates, as the deintercalation/intercalation process via a phase transition mechanism is expected to affect ionic and electronic transport. More importantly, this has implications for understanding the redox mechanisms of other novel high energy density materials such as LiMn_vFe_{1-v}PO₄ (Kobayashi *et al.*, 2009b) or LiCoPO₄ (Liu et al., 2018), as the origin of their sluggish lithium insertion and

deinsertion kinetics (Bramnik et al., 2007; Yonemura et al., 2004b) is not fully understood.

The typical *electrochemical* insertion and deinsertion pathway found in Li_{1-x}FePO₄ particles with sub-um diameter using "low" current densities (Zhang, 2011) entails phase separation during the vast majority of the process ($0.05 \le x \le 0.95$). As such, the (dis)charge curves provide a flat plateau according to Gibb's phase rule (Malik et al., 2013). At higher rates, a second pathway presents itself which proceeds via the formation of a Li_xFePO₄ solid solution (Figure 1.2). This solid solution has an intermediate structure between LiFePO₄ and FePO₄ with uniformly distributed Li⁺. Given that the Li_x FePO₄ solid solution is metastable at room temperature (Delacourt *et* al., 2005; Dodd et al., 2006) only a few experimental studies are available. Of these, some focus on the particle level using ex situ transmission electron microscopy (Chen et al., 2006) and operando high resolution microscopy (Lim et al., 2016; Niu et al., 2014; Zhang et al., 2018). In this context, the most important conclusions from these studies are that the redox reaction leads to formation of phase domains (Li, 2018) with strong variations in lithium composition. The suggested origin of these heterogeneities include intraparticle dislocations (Ulvestad et al., 2015) or variations in the carbon coating and defects at the surface (Yu et al., 2015). In addition, at the electrode scale, operando X-ray techniques have been employed to show the presence of a solid solution phase at high (dis)charge rates (Liu et al., 2014; Orikasa et al., 2013; Zhang et al., 2014). Importantly, features like particle size (Kobayashi et al., 2009a) and the ionic/electronic transport in the immediate environment surrounding particles (Li et al., 2018) appear to strongly affect the reaction pathway.

In this work, we present an experimental approach for studying the phase transition process by taking advantage of the solid solution metastability. The aim is to clarify how the phase transition proceeds, as well as examine which factors may affect its rate. By heat treating $Li_{0.6}FePO_4$ (labeled LFP-2P, Figure 1.2) the solid solution (labeled

LFP-SS) characterized by a single unit cell and uniformly distributed Li⁺ is formed (Furutsuki *et al.*, 2012). This metastable structure is conserved at room temperature by rapid cooling (Dodd *et al.*, 2006). Because relaxation to the two-phase structure at room temperature and under inert conditions is slow compared to the electrochemical process, techniques that require hours of sampling time can be employed using this approach. Additionally, in here, comparisons made under different storage conditions, are used to elucidate factors affecting the relaxation kinetics of the structure. To this end, MAS NMR spectroscopy is used as a local structural probe, while X-Ray diffraction (XRD) is used to determined larger scale effects, thereby providing a structural description of the relaxation of the metastable LFP-SS.



Figure 1.2. Scheme illustrating the solid solution (top) and the two phase (bottom) pathways for LiFePO₄ delithiation and the relationship between two partially lithiated

samples: a) the transformation from the ambient temperature thermodynamically stable two phase system to the solid solution b) the relaxation back to two phases.

1.5 Experimental Section

Carbon coated LiFePO₄ (c-LiFePO₄) was obtained from Johnson Matthey Battery Materials. Complete chemical delithiation of the material was achieved by reacting 10 g of c-LiFePO₄ with 50 mL of hydrogen peroxide (ACS Grade 29.0-32.0%, EMD Chemicals) and 50 mL of glacial acetic acid (Alfa Aesar) in 300 mL nanopure water while stirring for 12h. The powder was recovered by centrifugation at 4000 rpm, followed by washing with 400 mL of nanopure water before drying overnight at 80°C in vacuum. The carbon coating of the resulting FePO₄ was removed by heating at 550°C under air for 6h.(Furutsuki *et al.*, 2012) Specific lithium concentrations, *i.e. x* in Li_xFePO₄, were obtained by reacting with 3x/2 LiI (Alfa Aesar 99%) per 1 FePO₄ unit suspended in acetonitrile (ACN - Aldrich 99.9%).(Furutsuki *et al.*, 2012) *E.g.* 8 g of FePO₄ was added to 800 mL of 8 M LiI in ACN in a round bottom flask, and stirred for 24h. The resulting powder was filtered on a Buchner funnel under vacuum, washed with 100 mL ACN and dried overnight at 80°C in vacuum.

Caution: The following procedure involves high temperature and risk of thermal shock. To obtain the solid solution, 1.5 g of Li_{0.6}FePO₄ was heated in a glass crucible in a tubular oven (MTI Corporation, GSL-1300-40X) under $N_{2(g)}$ at 500°C for 15h. The powder sample was removed from the oven and *immediately* poured, still in its glass crucible, into a $N_{2(l)}$ filled plastic container. Subsequently, this container was connected to a vacuum system to prevent contact with air/humidity while $N_{2(l)}$ was removed by evaporation. The evacuated N_2 free setup was entered into an $Ar_{(g)}$ filled glovebox (water and O_2 content < 1ppm) for sample storage. For samples exposed to electrolyte, 0.06 g of Li_{0.6}FePO₄ was placed in a 2 mL vial filled with 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1)

(BASF). Immediately prior to analysis, samples were filtered, rinsed with 1 mL of anhydrous ACN (Aldrich 99.8%) and dried under vacuum for 10 min.

The Li content of samples was confirmed by atomic emission spectroscopy (AES) where 9 mg of Li_{0.6}FePO₄ was dissolved in 20 mL boiling concentrated nitric acid (Caledon), transferred in a 100 mL volumetric flash and subsequently diluted 10/100 mL in 5% HNO₃. A calibration curve (0.1 to 0.6 ppm) was made from Li standard solution (Alfa Aesar, Li₂CO₃ in 5% HNO₃) and measurements performed on a Varian SpectrAA 220 FS at 670.8 nm. Particle morphology was examined using a JEOL JSM840 scanning electron microscope (SEM), a SEI detector and 15.0 kV acceleration voltage. Samples were coated with a thin gold layer prior to analysis. Ambient temperature ⁶Li MAS NMR was recorded with a 400 MHz Bruker Avance III HD WB spectrometer and a 9.4T magnetic field strength. Experiments were performed using a Bruker 3.2 mm probe at a MAS rate of 20 kHz. Spectra were referenced relative to 1M LiCl solution (0 ppm). A Hahn echo pulse sequence was used with the echo delay synchronized to one rotor period (50 µs). The 90° pulse length was 4 µs and a recycle delay of 0.2 s was used. For the kinetic experiment only (SI, Figure A.3), a 1.9 mm probe at a MAS rate of 33.33 kHz was used with a 90° pulse length of 2.5 µs.

XRD was performed on a Bruker (D8 Advance) diffractometer, using a Cu K_{α} (1.5418 Å) radiation. The voltage and the current used were 40 kV and 40 mA respectively. Diffractograms were recorded in the $2\theta = 15-70^{\circ}$ range with a step size of 0.018 s⁻¹. In order to provide an internal angle standard 11 m/m-% of silicon powder 1-5 μ m (Alfa Aesar 99.5 %) was mixed with the sample through grinding. Rietveld refinement were executed on each sample refining respectively Li_{0.6}FePO₄, LiFePO₄ and FePO₄ phases in this order using Fullprof software (Rodríguez-Carvajal, 1993), details are available in 3.7.2 of the supporting information.

1.6 Results and Discussion

The sample preparation process (Figure 1.2a) entails that ambient temperature thermodynamically-stable two-phase structure (labeled LFP-2P) is heat treated to form a solid solution structure (labeled LFP-SS) characterized by a single unit cell and uniformly distributed Li⁺. This solid solution phase is maintained at room temperature by rapid cooling. The thermal shock experienced during preparation of the solid solution (~700°C/s) may affect the morphology. Given the importance of particle size and shape on the surface-to-volume ratio, which in-turn may affect the phase transition rate and pathway (Kobayashi *et al.*, 2009a), the morphology before and after formation of the solid solution was examined by SEM (Figure 1.3). The micrographs show no features that can distinguish the materials before and after quenching. The particle size is therefore not affected by the rapid cooling.



Figure 1.3. SEM micrographs of particles with 23,000x magnification for a) the LiFePO₄ starting material and b) LFP-SS.

With the aim of probing distinctive Li⁺ environments in Li_{0.6}FePO₄, ⁶Li MAS NMR spectroscopy was carried out on pristine LiFePO₄, LFP-2P and LFP-SS samples. ⁶Li was selected for NMR owing to the weaker dipolar coupling compared to ⁷Li, leading

to a sharper signal. The crystal structure of *olivine* LiFePO₄ adopts an orthorhombic space group where Li⁺ is located at an inversion point, and the first coordination sphere is made up of three pairs of O linked to Fe²⁺. The ⁶Li MAS NMR spectrum of pristine LiFePO₄ (Figure 1.4a) shows a single peak with a chemical shift of -52 ppm, consistent with the single crystallographic Li site and in agreement with previous studies (Pigliapochi et al., 2019). Conversely, the LFP-2P sample (Figure 1.4b), where a Li⁺ content of 0.629 ± 0.005 was confirmed by AES, exhibit a ⁶Li spectrum with a single peak appearing at -58 ppm. The fact that the chemical shift is similar to the pristine material is consistent with the two-phase structure, where the local environment of Li⁺ is expected to be very similar to the pristine material. In fact, the small -6 ppm difference is easily explained by for example defects modifying Li-O-Fe²⁺ bond angles (Hamelet et al., 2009). In addition, it could also be related to an external phase effect, where Fe^{3+} in the delithiated component shields the magnetic field. This later effect was investigated by physically mixing different ratios of LiFePO₄ and FePO₄ to yield samples where an additional negative shift of up to 3 ppm could be associated with addition of paramagnetic FePO₄ (SI, Figure A.1).

For the LFP-SS sample an asymmetric peak is observed centered around -12 ppm (Figure 1.4c). The asymmetry of the peak was examined *via* a two peak fitting process, using DMfit software (Massiot *et al.*, 2002) (complete LFP-SS fit is available in supporting information Figure A.2). The associated chemical shifts at +58 and -30 ppm, suggest the presence of Li⁺ nuclei situated within environments rich in Fe³⁺ and Fe²⁺ respectively. This assignment is based on fact that the Fe³⁺ $t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{2}$ spin configuration induces a stronger spin density transfer to Li⁺ (directly or *via* O) than the $t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{1}$ configuration of Fe²⁺, thereby causing a stronger paramagnetic increase of the chemical shift (Cabana *et al.*, 2010; Grey et Dupré, 2004; Hamelet *et al.*, 2009). We note that the limited resolution does not allow for an unambiguous fit, the spectrum could also be consistent with a continuous distribution between these extreme peak positions, suggesting a range of different local Fe²⁺/Fe³⁺ combinations affecting the ⁶Li signal.

As shown LFP-2P and LFP-SS samples, despite having the same atomic compositions, exhibit major differences for both peak shape and chemical shift. To probe their interrelation, ⁶Li MAS NMR spectra were recorded for LFP-SS samples over a period of 7 day (supporting information 3.7.1) and after a relaxation period of 102 days (Figure 1.4d). This later sample shows a peak shape where intensity of the +58 ppm feature is reduced and the centre of gravity is shifted to -31 ppm, consistent with loss of the solid solution component as the sample relaxes to the two-phase structure containing LiFe²⁺PO₄ and Fe³⁺PO₄. The overall conclusion from the NMR is that local environment for Li⁺ in LFP-SS is clearly distinct from LFP-2P. Moreover, no peaks were found outside the anticipated paramagnetic region, confirming that the observed features are not related to diamagnetic impurities.



Figure 1.4. ⁶Li MAS NMR spectra of a) LiFePO₄ starting material, b) LFP-2P and c) LFP-SS and d) LFP-SS after 102 days of relaxation where spinning sidebands are marked with asterisks. On the right the close up includes the position of the gravity

center. For LFP-SS, peaks from the deconvolution and their chemical shifts are specified in grey.

To probe the bulk structural changes occurring during the phase separation, powder XRD was employed. Experiments were carried out under $Ar_{(g)}$ atmosphere to limit any undesirable surface reaction. The first diffractogram (Figure 1.5) was acquired few minutes after the quenching procedure, showing characteristic peaks of a single phase. This phase, denoted LFP-SS, has the (200) reflection located between the equivalent reflections of the LiFePO₄ and FePO₄ references. As time elapses two phases corresponding to the *olivine* LiFePO₄ and *heterosite* FePO₄ emerge, *e.g.* after 6 days these are visible as additional (200), (210) and (020)(211) reflections. Due to overlap of the (020) and (211) peaks the intensity of (200) *vs* (020) reflections does not reflect preferential kinetics of relaxation in the *a vs b* axes. Diffractograms of starting materials LiFePO₄, FePO₄ and LFP-2P are available in the supporting information (Figure A.5).



Figure 1.5. Diffractograms of LFP-SS and its timed resolved evolution from top to bottom and corresponding LFP-SS, LiFePO₄ and FePO₄. Miller indexing from Rousse *et al.* (2003).

In order to evaluate the kinetic profile for phase separation starting from $Li_{0.6}FePO_4$, Rietveld refinement was carried out, by varying the phase fraction (%) of three distinct structures: LFP-SS, LiFePO₄ and FePO₄ (Figure A.6). The kinetic profile (Figure 1.6a) shows a decrease in the solid solution phase fraction, accompanied by formation LiFePO₄ and FePO₄ domains, as expected. Surprisingly, after 263 days of relaxation, 44% of the structure still is composed of solid solution. In addition to providing phase separation kinetics (Figure 1.6a), the XRD was investigated to determine if a mechanistic model of Li^+ transport during phase separation could be obtained. To this end, the unit cell parameters extracted from the Rietveld refinement of the different phases are examined as a function of time (Figure 1.6b-d). The initial solid solution phase shows relaxation into two phases, after an initial latency period of 3 days. This period may originate from the fact that the formation of the *heterosite* phase requires nucleation, thus possibly delaying its formation. After 20 days, the LiFePO₄ and FePO₄ phase unit cells appear to have reached a stable size, in spite of the fact that 80% of the sample is still in the solid solution phase. This is further confirmed by the sample measured 263 days after the quenching process, where LiFePO₄ and FePO₄ phases are in the fully relaxed state.



Figure 1.6. a) Kinetic profile of quenched $Li_{0.6}FePO_4$ where phases' compositions and confidence intervals are extracted from Rietveld refinement. b-d) Unit cell parameters of LFP-SS, LiFePO₄ and FePO₄ their timed resolved evolution extracted from Rietveld refinement.

How Li⁺ move from LFP-SS to form LiFePO₄/FePO₄ phases has been the subject of experimental (Chen *et al.*, 2006; Delmas *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2018) and theoretical investigations (Cogswell et Bazant, 2012; Singh *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2007). As Li⁺ transport occurs effectively only in one-dimensional *b* oriented channels, the internal phase separation mechanism would lead to formation of an interface perpendicular to this axis *i.e.* in the *ac* plane. With a diffusion coefficient of ~10⁻¹² cm² s⁻¹ (Lepage *et al.*, 2014) the calculated average diffusion distance exceeds the particle

size within the first hour following the quench. However, we find no evidence of solidsolution unit-cell relaxation such as peak widening consistent with a steep concentration gradient *i.e.* phase barrier perpendicular to the *b* axis. It is in this context important that the analysis is made from a phase pure sample, so that any concerns regarding epitaxial effects of residual LiFePO₄/FePO₄ can be laid to rest. Overall, it appears that spinodal decomposition is not observed, when the displacement freedom of Li⁺ is only in the *b* direction. This is not entirely unexpected as the large LiFePO₄/FePO₄ mismatch in the *a* direction (SI, Table A.1) should result in a large energy barrier to accommodate the unit cell modification parallel with this axis.

Since the solid solution given enough time will separate into two phases (Figure 1.6a), the challenge is to explain the transport of lithium between the b axis channels. Here, three pathways are envisioned:

i) *Interparticle transport*. The lithium from one particle is transported out of the particle and into an adjacent particle, thereby lowering the energy of the system. In comparison with other studies using electrochemistry to prepare the solid solution (Li *et al.*, 2018), the method employed here does not expose the solid solution phase to ionic conducting liquids. This transport mechanism is therefore highly unlikely.

ii) *Intraparticle transport*. Li⁺ and vacancies are transported between adjacent channels through the bulk of the structure, leading to increased relaxation kinetics (Li *et al.*, 2018). This transport would be affected by the presence of Li-Fe antisite defects, which is suggested to provide an out-of-channel diffusion coefficient in the order of 10^{-16} cm² s⁻¹ (Liu *et al.*, 2017), sufficient to yield average diffusion distances in excess of the particle size within days. The chemical route used here leads to almost complete Li⁺ removal in the initial step (For Li_xFePO₄, x = 0.02 ± 0.005 by AA) (SI, Figure A.5), therefore we expect no more that 2% defects in our sample (Kuss *et al.*, 2012). Even with this low defect concentration in our samples this mechanism cannot be ruled out.

The composition of $Li_{0.6}FePO_4$ has been plotted over time^{1/2} (SI, Figure A. 7) where a linear correlation could be an indication of depletion layer forming after Li⁺ diffusion through 1D channels. Temperature-controlled experiment would be required to extract activation energy for Li⁺ diffusion to evaluate the magnitude to which this mechanism is happening.

iii) *Surface transport.* Li^+ and vacancies are transported between adjacent channels over the surface. This requires diffusion to the surface, transport over the surface and reinsertion into channels. Presumably, *b* axis channels *close* to the phase barrier would be filled and emptied on the LiFePO₄ and the FePO₄ side respectively first, whereas a longer diffusion path and therefore more time would be required for channels at larger distance from the barrier. This is consistent with the observation that phase separation slows with time (Figure 1.6a).

The method of sample preparation is of importance here. The chemical pathway used to reach a specific lithium composition ensures a uniform chemical potential around each particle, eliminating concerns that the point contact of the standard composite electrochemical electrode causes a heterogeneous concentration of lithium within the particle and between particles (Ouvrard *et al.*, 2013). Moreover, as the surface is only exposed to inert gasses during preparation and storage, this type of sample is uniquely suited to isolate factors from the Li-ion battery chemistry that affects the phase separation process. To this end, the role of surface-electrolyte interface for commercial uncoated quenched material preserved in 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1) was compared to the solid solution sample stored under $Ar_{(g)}$. The contrast between these two samples is clear after 6 days (Figure 1.7), since LiFePO₄ and FePO₄ XRD reflections are prominent only in the electrolyte stored sample. This highlights the role of surface interactions in the rate of phase separation, *i.e.* mechanism iii). Moreover, it highlights the importance of comparing results from electrochemical studies with data from "solvent free" samples, as the electrolyte environment is expected to strongly favour phase separation. From a kinetic point of view, this observation reiterates the critical role of Li⁺ ion concentration gradients in the electrolyte, solvent-particles surface tension, volume/surface ratio and importantly, the nature of the particle coating, in the charge storage mechanism of this type of phase transition materials.



Figure 1.7. Comparative diffractograms of quenched Li_{0.6}FePO₄ after 6 days with specific storage conditions and corresponding LFP-SS, LiFePO₄ and FePO₄. Miller indexing from (Rousse *et al.*, 2003).

1.7 Conclusion

Phase pure solid solution samples of $Li_{0.6}FePO_4$ were examined to provide insight into the phase separation mechanism. ⁶Li MAS NMR showed as expected a solid solution with mixed Fe³⁺ and Fe²⁺ interacting with ⁶Li through oxygen, which is distinctly different from the Fe²⁺-O environment of LiFePO₄. XRD measurement showed the phase separation process to be remarkably slow, with solid solution phase fractions in excess of 40% persisting after six months. Moreover analysis of the solid solution XRD peaks *vs.* time shows the unit cell relaxing with the same absolute rate along all axes. By using a chemical rather than electrochemical method of producing the solid solution phase, we were able to eliminate concerns regarding non uniform current distribution causing local concentration gradients both intra and interparticle, possibly inducing premature phase separation and/or bimodal distribution of lithium over the particle population.

Combined this work provides independent confirmation of the "over-the-top" model developed *Li et al.*(Li *et al.*, 2018) where lithium diffusion between *b*-channel lithium is slow, but diffusion to the surface combined with vehicular surface transport and reinsertion into the structure on the other side of a phase barrier parallel with the *b*-axis is comparatively fast.

This mode of structural relaxation is highly important. Its presence in other promising transition metal phosphates like LiMPO₄ (M = Mn, Co, Ni), would offer a design target for suppressing phase separation and thus maintain the solid-solution structure believed to provide superior ionic and electronic conductivity. As such, it offers hope for improving the charge/discharge kinetics so that the theoretical high energy density and safety of these materials can be harvested for practical use.

CHAPITRE II

NEW INSIGHT INTO LI⁺ DYNAMICS IN LITHIUM BIMETAL PHOSPHATE

2.1 Résumé

La substitution du fer par d'autres métaux de transition dans la structure remarquablement stable de l'olivine est intéressante compte tenu du gain attendu en densité d'énergie. Cependant, les matériaux d'olivine riches en manganèse souffrent d'une cinétique rédox lente, conduisant à des performances électrochimiques qui sont en decà des attentes lorsque les densités de courant sont élevées. La source des limitations cinétiques n'est pas claire et plusieurs processus ont été proposés, notamment une faible conductivité électronique du corps de la particule, une instabilité structurelle de Mn³⁺ et un mécanisme de transition de phase. Dans cette étude, des techniques de relaxation RMN ⁷Li MAS ont été employées pour sonder indirectement la dynamique Li⁺ en utilisant diverses stœchiométries de Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ chimiquement préparées $(0 \le (x, y) \le 1)$. Au niveau de la particule, l'objectif était de comprendre comment les différentes phases cristallines, ainsi que la contribution du Mn à la structure, influencent le transport du Li⁺ à chaque étape du processus d'oxydation. De manière significative, la formation d'une solution solide d'olivine avec des lacunes a donné lieu à une relaxation transversale ⁷Li plus rapide, découlant du mouvement supérieur du Li⁺.



Figure 2.1. Résumé graphique du mécanisme suggéré du saut du Li⁺ pour une solution solide d'*olivine* avec lacunes comparativement à une séparation de phase pour le Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄.

Savignac, L., Griffin, J. M. et Schougaard, S. B. (en préparation). New Insight into Li⁺ Dynamics in Lithium Bimetal Phosphate.

De l'information supplémentaire (SI) est disponible à l'annexe B et comprend des résultats complémentaires sur : mesures DLS sur Li_{1.08}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄, compositions en Li (*x*) et Mn (*y*) des échantillons de Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ obtenus par AES et ICP-ES, affinement de Rietveld pour le Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄, diffractogramme du Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄, paramètres de maille du Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄, distribution de probabilité pour le Li_xMnyFe_{1-y}PO₄, spectres du ⁷Li du Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ avec l'augmentation de τ et équation du *fit*, mesures de T₁ et T₂ pour le Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄, intensités intégrées relatives pour les spectre de ⁷Li du Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ ainsi que les spectres de ⁷Li du Li_{0.83}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ avec augmentation de la température.

2.2 Contribution des auteurs

Laurence Savignac

L'autrice principale a exécuté les mesures expérimentales, le traitement et l'interprétation des résultats. Elle a réalisé les figures, effectué la recherche bibliographique, rédigé la première version du manuscrit, effectué les corrections et complété le manuscrit.

John M. Griffin

Le co-auteur a participé à l'interprétation des résultats, participé à la discussion et révisé le manuscrit.

Steen B. Schougaard

Le co-auteur a supervisé l'étude, contribué à l'interprétation des résultats, participé à la discussion et révisé le manuscrit.

2.3 Abstract

Substitution of iron by other transition metals within the remarkably stable *olivine* framework is of interest considering the expected gain in energy density. However, manganese rich *olivine* materials suffer from sluggish redox kinetics, leading to electrochemical performances at high current densities which are below expectations. The source of the kinetic limitations is not clear, with multiple processes having been proposed, including low bulk electronic conductivity, structural instability of Mn³⁺ and a phase transition mechanism. This study employed ⁷Li MAS NMR relaxation techniques to indirectly probe Li⁺ dynamics using various stoichiometry of chemically prepared Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ ($0 \le (x, y) \le 1$). Focusing on the particle level, the aim was to understand how the different crystal phases, alongside the Mn structural contribution, influence Li⁺ transport at each stage of the oxidation process. Significantly, the

formation of an *olivine* solid solution with vacancies within this progression gave rise to a faster ⁷Li transverse relaxation derived from superior Li⁺ motion.

2.4 Introduction

LiFePO₄ is recognized for its outstanding structural stability, thanks to the strong P-O bond, which is reflected in its excellent capacity retention (Liu *et al.*, 2009). The flat plateau signature on galvanostatic charge and discharge curves reflects a two-phase equilibrium during the vast majority of the process ($0.02 \le x \le 0.95$) (Srinivasan et Newman, 2004). Despite the perception that translation of the interface caused by the structural mismatch between LiFePO₄ and FePO₄ could be kinetically limiting, a previous study showed that complete delithiation can be reached in ~10s following a two-phase path (Kuss *et al.*, 2017).

The desire to incorporate high voltage transition metals to benefit from *olivine's* features is commercially relevant, as it increases energy density. Manganese is here an ideal candidate due to its abundance and low cost *i.e.* LiMnPO₄ has potentially 20% higher energy density than LiFePO₄ if theoretical capacity is reached (Nitta *et al.*, 2015). Nevertheless, Mn-rich *olivine* still experiences sluggish kinetics (Aravindan *et al.*, 2013; Bezza *et al.*, 2015; Kobayashi *et al.*, 2009b) which may be linked to changes encountered when Mn is incorporated in the *olivine* structure as the sole transition metal ion such as : i) instability of MnPO₄ (Huang *et al.*, 2014) ii) Jahn-Teller distortion (Piper *et al.*, 2013) and iii) large ionic radii difference between Mn²⁺-Mn³⁺ amplifying structural mismatch (Yonemura *et al.*, 2004a). Conversely, doping *olivine* LiFePO₄ with Mn has shown improved cyclic stability compared to LiMnPO₄ (Martha *et al.*, 2009). Moreover, at intermediate Mn substitution levels, a transient solid solution formed during charge/discharge seems to improve ionic and electronic conductivity throughout the processes (Lu *et al.*, 2016) along with avoiding structural mismatch (Meethong *et al.*, 2007b) of the end structures during the transitory solid solution.
The manifestation of different phases during the delithiation is complex due to the substantial influence of synthesis conditions and the choice of equilibrium *vs* dynamic probing method (Loftager *et al.*, 2019; Trinh, 2016). To better understand the complex mechanism at play in the dual redox site material, $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ ($0 \le (x, y) \le 1$) samples were characterized by complementary methods: i) X-ray diffraction (XRD) to obtain long-range bulk crystalline structures, ii) ⁷Li magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (MAS NMR) to probe Li⁺ local environment and iii) atomic emission spectroscopy (AES) and inductive coupled plasma emission spectroscopy (ICP-ES) for Li, Mn and Fe quantification. The chemical preparation of delithiated materials using Br₂₍₁₎ (4.1V *vs* Li/Li⁺) (Wizansky *et al.*, 1989) was preferred to the equivalent electrochemical potentiometric method to avoid inhomogeneity due to unconnected particles as well as interference from other components in the composite electrode (carbon and polymer binder).

With these $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ materials in hand at strategic degrees of delithiation, the purpose of the following study was to indirectly probe Li^+ motion using transverse relaxation T_2 measurements. Recently implemented in the field of paramagnetic materials (Zhou *et al.*, 2015), changes in T_2 parameter provides access to Li^+ dynamics information since relaxation of nuclei is highly dependent on motion at the atomic scale. Additionally, it opens the way in understanding facets of Li^+ transport in complex materials like $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ and how it is impacted by the formation of an *olivine* solid solution with vacancies.

2.5 Experimental Section

2.5.1 Materials synthesis

 $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ (y = 0.3, 0.5, 0.7) powders were synthesized using solid state synthesis process. Lithium carbonate (Li₂CO₃, Fisher Scientific, ACS grade), ammonium

phosphate monobasic (NH₄H₂PO₄, Anachemia, 98%), manganese oxalate dihydrate (MnC₂O₄· 2H₂O, Alfa Aesar, 99.5%) and iron oxalate dihydrate (FeC₂O₄· 2H₂O, Sigma-Aldrich, 99%) was used in stoichiometric ratios 0.52:1:y:1-y, respectively. A total reagents mass of 3.15 g was roll-milled using zirconia balls in 15 mL of acetone for 48h. The acetone was let to evaporate and the ground powder underwent a degassing process at 350°C for 3h under nitrogen flow. The roll-milling was repeated and the powder underwent a subsequent sintering at 600°C for 12h resulting in a highly crystalline product as per XRD.

2.5.2 Chemical oxidation

Various Li⁺ compositions (x) in Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ (y = 0.3, 0.5, 0.7) powders were obtained by mixing 0.2 g of LiMn_yFe_{1-y}PO₄ with 10% molar excess of liquid bromine (Anachemia, ACS) for targeted x in 10 mL of acetonitrile (ACN, Sigma-Aldrich, 99.9 %). The reaction mixture was stirred and kept in the dark at 40°C for 7 days. The powder was recovered by vacuum filtration on a Büchner funnel, subsequently washed with 2×50 mL of ACN before drying overnight at 50 °C in vacuum.

2.5.3 Characterizations

The particle size distribution was measured to 920-970 nm (SI, Figure B.1) using dynamic light scattering measurement (ZetaPlus, BrookHaven Instrument Corp.).

Li, Mn and Fe quantitative analysis was executed in triplicates. 9 mg of LFMP was dissolved in 20 mL of boiling concentrated nitric acid (Caledon), transferred in a 100 mL volumetric flash, and subsequently diluted 10/100 mL in 5 % HNO₃. The Li content of samples was confirmed by atomic emission spectroscopy (AES, Varian SpectrAA 220 FS at 670.8 nm) where a calibration curve (0.1–0.6 ppm) was made from Li standard solution (Alfa Aesar, Li₂CO₃ in 5% HNO₃). The Mn/P and Fe/P ratios were confirmed by inductive coupled plasma emission spectroscopy (ICP-ES, Thermo 6500

Dual View) where a calibration curve (0.1-5.0 ppm) was made from Mn, Fe and P in 5% HNO₃ standard solutions (Fisher, SpectraPure and Alfa Aesar respectively). Confidence intervals were calculated at 95% confidence level using Student-t-statistics.

Powders were characterized by X-ray diffraction using a Phillips X'Pert Pro diffractometer with Cu K_{α} radiation (1.5418 Å). The current and voltage were 40 mA and 40 kV respectively with a step size of 0.015° s⁻¹ in the 2 θ range of 15–60°. 10 % m/m silicon powder 1–5 μ m (Alfa Aesar 99.5%) was mixed into the sample, as an internal standard. Rietveld refinement was performed using Fullprof 3.2 software (SI, Figure B.2) (Rodríguez-Carvajal, 1993).

⁷Li MAS NMR experiments were performed using a 400 MHz Bruker Avance III HD WB spectrometer at a Larmor frequency of 155.467 MHz and a 9.4 T magnetic field strength. Ambient-temperature experiments were performed using a Bruker 1.9 mm probe at a MAS rate of 20 kHz. Spectra were referenced relative to 1 M LiCl solution (0 ppm). Spinning sidebands were identified by changing the MAS rate, *i.e.* 33.33 and 40 kHz, where a change in position indicated a rotation feature. For T_2 relaxation measurements, a Hahn echo pulse sequence was used with the echo delay τ , defined as the delay between 90 and 180° pulses midpoints, corresponding to one rotor period (50 μ s). The 90° pulse length was 2.5 μ s, and a recycle delay of 0.05 s was used. T₂ values (μ s) were obtained from a fitting process of the signal intensity vs τ using TopSpin 3.6.1 software (SI, Figure B.5 and Eq. 25). For selected samples measured in triplicates, confidence intervals were calculated at 95% confidence level using Student-t-statistics. For T₁ relaxation measurements, an inversion-recovery pulse sequence was followed by a Hahn echo pulse sequence with the same pulse length and recycle delay as the T_2 experiment. Temperature-dependent T₂ measurements were performed using a Bruker 4.0 mm probe at a MAS rate of 15 kHz and an echo delay τ corresponding to one rotor period (66.67 μ s). In order to correct for frictional heating, the temperatures were calibrated at the same spinning frequency used for T₂ measurements using methanol (Van Geet, 1970). A 15 min equilibration period was employed for temperature stabilization prior to measurement. The 90° pulse length was 2 μ s, and a recycle delay of 0.05 s was used.

2.6 Results and Discussion

The stoichiometry was measured directly using AES and ICP-ES (SI, Table B.1). Lithium values in excess of the stoichiometric x = 1, indicates that residual Li⁺ is present in the pristine material, *e.g.* Li_{1.11}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄, due to the use of an excess of reagent during synthesis. The excess is necessary to ensure highly crystalline samples that follow Vegard's law over the whole Mn/Fe compositional range. This additional lithium is most likely present as impurity at the surface of the particle, *e.g.* Li₃PO₄ (Yu *et al.*, 2008), in trace or amorphous quantities since no peaks are detectable in the diffractograms (Figure 2.2).

The structural evolution of crystalline phases at various steps of delithiation was obtained from powder XRD for $Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ (Figure 2.2) and $Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ (SI, Figure B.3) and is in agreement with previous literature (Trinh *et al.*, 2018). Analysis of the first sample $Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ will be described in detail in the following.

The XRD pattern of Li_{0.07}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ delithiated by means of an excess of oxidant shows exclusively the *heterosite* phase (Figure 2.2). The shifts of the peaks to higher angles, compared to the *heterosite* phase in other samples (x = 0.50 and x = 0.55), are interpreted as unit cell shrinkage associated with lithium removal as previously reported for the completely delithiated phase (Yamada *et al.*, 2001). Possible traces of solid solution islands could be indicated by peak asymmetry and the 7 ± 2 % of Li⁺ remaining within the structure originating from presence of anti-site defects blocking Li⁺ channels (Liu *et al.*, 2017). The two subsequent diffractograms with x = 0.50 and

x = 0.55 (Figure 2.2) displays a two-phase system composed of Li-rich *olivine* and Lipoor *heterosite* phases. For materials with a low degree of delithiation, *i.e.* when x = 0.67 and x = 0.86, only one phase is present suggesting that Li⁺ is homogeneously distributed within the *olivine* structure (Figure 2.2). The resulting phase intervals for the delithiation process are approximated as the following: *heterosite* for $0.00 \le x \le 0.07$, two-phase *heterosite* and *olivine* for $0.07 \le x \le 0.60$, *olivine* solid solution for $0.60 \le x \le 1$.



Figure 2.2. Diffractograms of $Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ at various *x* and Bragg reflection positions of the lattices for x = 1 (LMFP) and x = 0 (MFP). Structure types are color coded *heterosite*: red, phase separated: orange, *olivine* solid solution with vacancies: blue and *olivine* without vacancies: grey.

⁷Li MAS NMR spectra of Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ products were recorded to probe Li⁺ in the various environments present (Figure 2.3). The spectra show two isotropic resonances, (labeled as *A* and *B*). The exact natures of these distinct environments are the subject of investigation. The presence of transition metals in the structure can lead to very large ⁷Li isotropic shifts due to the Fermi contact interaction mediated by the M-O-Li bonds. In the *olivine* case, an environment rich in Fe²⁺ has led to a signal around -56 ppm (Cabana *et al.*, 2010) whereas a coordinating sphere rich in Mn²⁺ results in a positive shift of 70 ppm (Bezza *et al.*, 2015; Tucker *et al.*, 2002). The difference in oxidation state and electronic configuration in *d*-orbitals determine the type of interaction and the sign of the chemical shift where a delocalization mechanism is occurring for the high spin $t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{2}$ Mn²⁺ and Fe³⁺ and $t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{1}$ Mn³⁺ *vs* a polarization mechanism for the high spin $t_{2g}{}^{4}e_{g}{}^{2}$ Fe²⁺ (Carlier *et al.*, 2003). In a bimetallic structure with mixed 2+ and 3+ oxidation states, the contribution of each transition metal has an influence on the resulting signal with respect to their statistical distribution in the six transition metal sites of the first Li⁺ coordination sphere (SI, Figure B.4).

For the fully lithiated structure (x = 1.11), we report a broad peak (A) at 34 ppm (Figure 2.3) which is consistent with the previously reported comparable LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ material (Bezza *et al.*, 2015). Throughout the first step of the delithiation, the chemical shift of peak A increased from 34 to 74 ppm (Figure 2.3). This indicates that the remaining Li⁺ is located in environments with progressively more Mn²⁺. In contrast, the shift of peak A remains constant for $0.07 \le x \le 0.67$, indicating that the environment around these Li⁺ ions does not change significantly as expected in a two-phase process. The sharp B peak with a chemical shift of -1 ppm (Figure 2.3) is smaller than peak A but has a significant integrated intensity (SI, Figure B.7) during the first step of delithiation. We suggest the following potential assignments of the B peak: i) diamagnetic impurities insoluble in acetonitrile at the surface of particles ii) Li⁺ in a Fe³⁺-rich environment or iii) Li⁺ involved in surface diffusion processes (Li *et al.*, 2018; Savignac *et al.*, 2020). In contrast to what has been reported previously (Bezza *et al.*,

2015), the peak at -1 ppm in the present study is not more prominent at the end-ofcharge. This may be explained by differences in sample preparation. The fact that a Li⁺ miscibility of 3% exists in the Li-poor phase (Yamada *et al.*, 2005) did not impact the chemical shift of peaks *A* and *B* considering the convolution of signals from the different Li⁺ environments but could explain the changes in their relative intensity ratios (SI, Figure B.7). The material with a very low concentration of Li⁺, *i.e.* x = 0.07, entailing low signal strength, exhibits a small peak around 74 ppm reinforcing the hypothesis that the 74 ppm peak also contains a signal from Li⁺ ions trapped in the bulk structure due to anti-site defects.



Figure 2.3. ⁷Li spectra of Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ at various *x*, peaks that are not rotation band are highlighted in grey and labeled as *A* and *B*. Structure types are color coded *heterosite*: red, phase separated: orange, *olivine* solid solution with vacancies: blue and *olivine* without vacancies: grey.

Diffusion of Li^+ in the solid $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ particles is likely to occur preferably in the *b* direction as is the case in LiFePO₄ (Nishimura *et al.*, 2008). Probing Li^+ dynamics in

paramagnetic battery materials is challenging, but insight can be gained using MAS NMR transverse relaxation (T₂) relaxation measurements (Zhou *et al.*, 2015). T₂ relaxation reflects the decrease in transverse magnetization due to the loss of phase coherence between spins, which results from inhomogeneities or fluctuations in the local magnetic field. Herein are the main mechanisms that can cause the loss of spin alignment: i) magnetic field inhomogeneity in the sample or ii) fluctuations of the local magnetic field, caused either by motional effects or electronic fluctuations. The magnetic field inhomogeneities can be considered to have a negligeable linewidth contribution in this specific case considering the broadness of ⁷Li signal in LiMn_yFe₁. _yPO₄. Generally, electronic fluctuations are occurring fast compared to the NMR timescale (Apperley *et al.*, 2012), T₂ measurements should therefore be dominated by the relatively low frequency processes associated with Li⁺ motion. This was confirmed experimentally as detailed below.

First, evolution between T_1 and T_2 values were compared over samples with two different degrees of lithiation (SI, Figure B.6) to evaluate the impact of change in oxidation state of the transition metals, as presented initially by Zhou *et al.* (2015). T_1 , also referred as longitudinal relaxation, is the process when the absorbed energy by the nuclei is dissipated *via* the lattice for the return to equilibrium. T_1 is more sensitive to high frequency processes (Cavanagh *et al.*, 1995), *e.g.* electron hopping, and a change in oxidation state from M^{2+} to M^{3+} (M = Mn or Fe) causes an important increase in T_1 . In contrast, T_2 decreases with the amount of M^{3+} (SI, Figure B.6). This opposite behavior suggests that electronic effects, that have an important impact on T_1 (SI, Figure B.6) are not the dominating source for changes in T_2 .

Secondly, considering the complex relationship of T₂ parameter and Li⁺ motion, a prior experiment was executed in order to evaluate if the NMR method was sufficiently sensitive to detect Li⁺ hopping occurring at room temperature in these types of materials. T₂ parameters were measured in Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ (for x = 0.83 and x = 1.08)

as a function of sample temperature (Figure 2.4). The assignment of peak A and B (SI, Figure B.8) is consistent with previous material but the resolution of peak B specifically for Li_{1.08}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ is not sufficient to extract a T₂ value. For the sample with no vacancies (x = 1.08), there is no significant change in T₂ vs temperature up to T = 345 K (Figure 2.4). This is consistent with negligible motional effects for all atoms within the structure and that the activation energy for Li⁺ hopping is significant, as expected for a sample without vacancies. In contrast, the non-zero slope of the linear fit for the bulk olivine solid solution sample, *i.e.* x = 0.83 (A), is notable over the whole temperature range. Atomic motion should unambiguously increase with temperature, usually leading to a faster transverse relaxation and a smaller T₂ value (Zhou et al., 2015). Consequently, the lack of T₂ change with temperature in the sample with no vacancies, compared to the significant change is samples with vacancies strongly suggest that T_2 relaxation is correlated with Li⁺ hopping. This is further consistent with the fact that all atoms other than Li^+ are strongly bound within the structure (Burba et Frech, 2007). Specifically for the peak B of sample x = 0.83 and notwithstanding low resolution (SI, Figure B.8), the invariance of T_2 at low temperature (Figure 2.4) could indicate that the required activation energy is not reached, consistent with Li⁺ in a constrained environment, e.g. at the interface between two-phases or at the surface of the particle.

The combined data for peak *A* in each sample show that changes in T_2 is conditional to the presence of vacancies and increase with temperature, therefore the measurement of ⁷Li T_2 changes can be employed as an indirect probe of Li⁺ hopping in Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄. Also, the comparison with T_1 show that changes in T_2 are not *predominantly* affected by changes in oxidation states of the transition metals in this specific case, *i.e.* the contribution is not entirely excluded and could be interesting for future work.



Figure 2.4. T₂ values at various temperatures for *A* and *B* peaks of Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ with x = 0.83 and x = 1.08 and their respective linear fit.

The phases identified by Rietveld refinement (SI, Figure B.2) at specific states of lithiation coupled with T₂ values gives a representation of the change in Li⁺ motion during the charging process of LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ (Figure 2.5a). During delithiation, the initial T₂ value is elevated for the *olivine* structure without vacancies indicating slow transverse relaxation caused by a low Li⁺ mobility due to the lack of vacancies. This is followed by an immediate reduction as vacancies offering more "hopping" sites are created in the *olivine* solid solution structure during charging (Figure 2.5a) (SI, Figure B.9). Another contribution to this enhanced Li⁺ motion is the possible augmentation of the bottleneck area found between three oxygens of the octahedra across Li⁺ zigzag path, where the enlargement of this area would facilitate Li⁺ hopping due to steric considerations (Nakamura *et al.*, 2007). A detailed analysis of atomic positions is outside the scope of this paper but a simple comparison of the unit cell volumes for Li_{0.55}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ vs Li_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ (SI, Table B.2) suggests that the Li⁺ path

within the interface of the two-phase material could suffer from a reduced bottleneck size compared to the *olivine* solid solution with vacancies. Moreover, the two-phase system is associated with an increase in T_2 value (Figure 2.5a), where Li⁺ motion in the bulk of the particle could face limitation in terms of the number of hopping paths available (SI, Figure B.9). At the end of delithiation, a high T_2 value suggests that the remaining Li⁺ motion is hindered due to their anti-site defects nature (Figure 2.5a).

Turning to peak *B*, a constant T_2 value of 214 ±11 µs for over every degree of lithiation is measured. Moreover, the *B* peak is present on the ⁷Li MAS NMR spectrum of every sample, even in the ones exhibiting a single phase in XRD (Figure 2.3), possibly because of XRD lower sensitivity to local changes. The initial suggested assignment of peak *B* to either i) diamagnetic impurities insoluble in acetonitrile at the surface of particles ii) Li⁺ in a Fe³⁺-rich environment or iii) Li⁺ involved in surface diffusion processes(Li *et al.*, 2018; Savignac *et al.*, 2020) will be subject to future investigation to determine how this unchanging T₂ value impact Li⁺ transport in the rest of the particle.

The synthesis method used in this work provides materials with similar particles size and morphology while various Mn level are incorporated in an *olivine* solid solution as witnessed by the unit cell evolution following Vegard's law (SI, Table B.2). As such, the impact of Mn inclusion on Li⁺ transport can be evaluated over several phases. By combining T₂ values in a two-dimensional phase diagram (Figure 2.5b), the significant increased motional freedom found in the *olivine* solid solution phases with vacancies is confirmed across different Mn contents. For the Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ sample, the transition from *olivine* solid solution to the more oxidized two-phase system yields an increase in T₂ value, as is the case for the y = 0.5 composition (Figure 2.5b). Focusing only on the *olivine* solid solution with vacancies zone, Li⁺ motion is maximized for $y \le 0.5$ but slower for y = 0.7. Although the *olivine* solid solution phase with vacancies has structural advantages by reducing structural lattice mismatch within a fixed y, a higher Mn concentration has been associated with a loss of Mn^{2+}/Mn^{3+} redox activity and a shift in redox potential (Kobayashi *et al.*, 2009b). However, the exact nature of trend is not clear as the kinetics of Fe and Mn have opposite behavior as a function of the Mn content (Kobayashi *et al.*, 2009b).

Independently of the Mn content, the remarked advantage of the *olivine* solid solution with vacancies over Li^+ motion could justify the interest in bimetal phosphates favoring a wide range of encountered solid solution.



Figure 2.5. a) T_2 values from peak A (square points) and peak B (dotted line) for $Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ at different Li^+ compositions. A red error bar represents the confidence interval. Present phases are indicated in colored zones: *heterosite* (red), phase separation (orange), *olivine* solid solution with vacancies (blue) and *olivine* without vacancies (grey). b) Color-coded plot for $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$ showing T_2 values from peak A as a function of y and x. The blue section is where the structure is more likely to be an *olivine* solid solution with vacancies.

2.7 Conclusion

Chemically prepared Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ with strategic x and y compositions has been characterized using XRD and ⁷Li MAS NMR to provide a global picture of the delithiation process. Compared to an electrochemical approach limited by ionic and electronic transport in the electrode, the chemical oxidation employed here is expected to yield more uniform samples. ⁷Li MAS NMR T₂ relaxation changes were assigned to Li^+ hopping activity after examining two prerequisites: i) when changing the state of charge of the material, T_1 and T_2 have opposite behavior suggesting electron effects are not dominating T_2 and ii) samples with no vacancies, and therefore limited Li^+ mobility, showed no change in T_2 with temperature distinct from samples with vacancies. Consequently, in the studied Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ case Li⁺ motion is a dominant contribution in the fluctuation of the local magnetic field entailing a faster transverse relaxation. For both y = 0.5 and y = 0.7 samples, *olivine* solid solution phase with vacancies exhibited a faster transverse relaxation due to superior Li⁺ motion independently of the Mn composition. The presence of vacancies, and significantly their random distribution within the structure, favors Li⁺ transport. This result reinforces the interest in developing lithium multi-metal structures where the existence of a transient solid solution improved Li⁺ transport. The ⁷Li MAS NMR method offers many advantages in complement to electrochemical techniques, e.g. GITT or impedance spectroscopy: it focuses on the ion transport within the solid only, thereby eliminating surface chemistry concerns, it informs on the specific ion environment where motion is probed and it does not involve multiple components as in composite electrode. In here, the technique gave access to one of the most fundamental parameters in intercalation materials, bulk Li⁺ transport. As such it holds the potential to become a key tool to guides the development of novel enhanced positive Li-ion battery electrode chemistries.

CHAPITRE III

VALORIZATION OF CARBON FIBER WASTE FROM THE AERONAUTICS SECTOR: AN APPLICATION IN LI-ION BATTERIES

3.1 Résumé

Les fibres de carbone développées par l'industrie aérospatiale pour participer à l'intégrité structurelle des avions représentent un obstacle au recyclage à la fin de vie de l'avion. Un problème majeur est la courte longueur et l'enchevêtrement des fibres, ce qui limite les processus de fabrication ainsi que les objectifs de réemploi dans d'autres composites structuraux. Une solution idéale et respectueuse de l'environnement à ce problème croissant consisterait à intégrer ces fibres de carbone recyclées dans un produit alternatif à haute valeur ajoutée. Ici, nous présentons de nouvelles électrodes autoportantes (FSEs de l'anglais Free-Standing Electrodes) à utiliser dans les batteries Li-ion qui ont été synthétisées à partir de ces fibres de carbone aérospatiales recyclées. Les fibres à haute résistance mécanique ont été associées au matériau actif LiFePO₄, sélectionné pour sa capacité de charge/décharge ultrarapide, sa stabilité et son impact environnemental minimal. La teneur en fibres de carbone recyclées a varié de 0 à 5 % massique afin d'examiner leur effet sur les performances électrochimiques et la stabilité mécanique de l'électrode positive. Les FSEs résultantes à base de LiFePO₄ présentaient une capacité totale d'électrode de 141 mAh g⁻¹ et une densité d'énergie de 468 Wh kg⁻¹. L'augmentation de la densité énergétique provient en partie des fibres de carbone qui permettent l'élimination du collecteur de courant métallique de la conception de l'électrode composite. Cette approche ne serait pas pertinente environnementalement parlant pour les fibres vierges en raison de l'important investissement énergétique requis pour leur production. Cependant, les fibres recyclées où l'investissement énergétique a déjà été considéré pour leur rôle principal, offrent une voie unique pour améliorer les performances des batteries Li-ion, tout en éliminant un problème de déchets important.



Figure 3.1. Résumé graphique illustrant une électrode autoportante à haute densité d'énergie faite de fibres de carbone recyclées, de LiFePO₄ et de polymère conducteur.

Savignac, L., Danis, A. S., Charbonneau, M. et Schougaard, S. B. (2021). Valorization of carbon fiber waste from the aeronautics sector: an application in Li-ion batteries. *Green Chemistry*, 23(6), 2464-2470. doi: 10.1039/D0GC03954C

De l'information supplémentaire est disponible à l'annexe C et comprend des résultats complémentaires sur : MEB de FSE-1-3% et des fibres de carbone, dispersion des fibres avant et après le traitement acide, image de FSE-5%, diffractogrammes de FSE-3% et du FePO₄, courbes galvanostatiques de charge et décharge d'une électrode traditionnelle de c-LiFePO₄ sur c-Al et de FSE-0%, courbes galvanostatiques de charge

et décharge de FSE-2%-fibres commerciales, dérivée des courbes de charge/décharge à C/20 pour FSE-1 et 3% et valeurs de conductivité pour FSE et l'électrode traditionnelle.

3.2 Contribution des auteurs

Laurence Savignac

L'autrice principale a exécuté les mesures expérimentales, le traitement et l'interprétation des résultats. Elle a réalisé les figures, effectué la recherche bibliographique, rédigé la première version du manuscrit, effectué les corrections et complété le manuscrit.

Andrew S. Danis

Le co-auteur a contribué à la rédaction et la correction du manuscrit.

Mathieu Charbonneau

Le co-auteur a initié l'idée du projet, proposé une formulation d'électrode et participé à la relecture du manuscrit.

Steen B. Schougaard

Le co-auteur a supervisé l'étude, contribué à l'interprétation des résultats, participé à la discussion et révisé le manuscrit.

3.3 Abstract

Carbon fibers developed by the aerospace industry for enhancing the structural integrity of aircrafts represent a hurdle to recycling at the end of the aircraft's service life. A major issue is the short length and entanglement of the fibers, which limits manufacturing processes as well as reemployment targets in other structural

composites. A best-case green solution to this growing problem would involve integrating these recycled carbon fibers into an alternative high-value product. Herein, we present novel free-standing electrodes (FSEs) for use in Li-ion batteries that were synthesized from these recycled aerospace carbon fibers. The high mechanical strength fibers were combined with a LiFePO₄ active material, selected for its ultrafast charge/discharge capacity, stability, and minimal environmental impact. The recycled carbon fibers content was varied from 0 to 5 wt % to examine their effect on the positive electrode's electrochemical performance and mechanical stability. The resulting LiFePO₄ based FSEs exhibited a total *electrode* capacity of 141 mAh g⁻¹ and an energy density of 468 Wh kg⁻¹. The increase in energy density partly results from the carbon fibers enabling the elimination of the metallic current collector from the composite electrode design. This approach is not environmentally sound for virgin fibers due to the large energy investment required for their production. However, recycled fibers where the energy investment has already been invested for their primary role, offers a unique avenue to enhance Li-ion batteries performance, while eliminating an important waste problem.

3.4 Introduction

The environmental situation has reached a tipping point that requires immediate action to reduce greenhouse gas emission. Energy conversion and storage are essential to this effort as they allow for the integration of renewable energy resources. In terms of efficiency and energy density, Li-ion batteries offer remarkable performance for many applications, including stationary batteries (Xu *et al.*, 2010), mobile devices (Liang *et al.*, 2019), and transportation (Etacheri *et al.*, 2011; Opitz *et al.*, 2017). Keeping the energy cost of battery construction in mind, how we choose and develop the materials that constitute the system is crucial. The significance of recycling materials to support environmental sustainability is more paramount now than ever before.

Carbon fibers recycled from decommissioned aircraft represent an untapped resource capable of enhancing other technologies. In their aerospace role, these carbon fibers account for up to 50% of the weight of a typical aircraft (Fernández *et al.*, 2018). At the current rate of aircraft decommissioning, 3,000 tons of carbon fiber composite waste are produced per year in Europe and the USA (McConnell, 2010). Projections estimate that between 6,000 to 8,000 planes will reach their service lifetime by 2030, which will provide a continuous stream of this carbon fiber waste (McConnell, 2010). Given the abundance, it is environmentally imperative that these carbon fibers can be repurposed. However, efforts to this end have met with technical challenges. In aircraft the fibers are cast within thermoset structural composites that contain cross-linked polymers, additives, and fillers (Pickering, 2006). This prevents a direct remolding and requires mechanical and thermal processing to facilitate recycling (Pimenta et Pinho, 2011). Despite these processing costs, once isolated these carbon fibers possess attractive mechanical properties that could lend themselves to valorization in other technologies (Pimenta et Pinho, 2011).

One such technology is Li-ion batteries, where the research community has been striving to increase the thickness (Kuang *et al.*, 2019) of composite electrodes. If achieved commercially, an increase in the relative amount of active material is anticipated to reduce costs and improve performances (Wood *et al.*, 2015). This could be achieved through increasing the amount of active material or removing the current collector. The concept of removing the current collector from the positive electrode is particularly attractive as the current collector does not store charge and represents a void volume inside the battery. Consequently, designing a positive electrode that operates without a current collector innately increases the positive electrode's, and subsequently the battery's, energy density. A major challenge to achieving such a free-standing electrode (FSE), involves compensating for the structural stability that is intrinsically provided by the metallic current collector. This requirement for stability is exacerbated as the electrode's thickness is increased along with the stress induced

during the drying process (Kuang *et al.*, 2019). Currently, there are only a few examples of FSEs in literature. These examples employ structural support motifs to compensate for the current collector and include utilizing three-dimensional carbon (Zhang *et al.*, 2013), carbon paper (Kretschmer *et al.*, 2016), carbon fibers (Martha *et al.*, 2011), carbon nanotubes (Bibienne *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2017; Rousselot *et al.*, 2020), hydroxyapatite nanowires (Li *et al.*, 2019) and cellulose fibers (Delaporte *et al.*, 2020). Unfortunately, cost becomes prohibitive for large-scale production using these approaches, especially in the case of carbon nanotubes (Paradise et Goswami, 2007).

This prohibitive cost could be circumvented if a methodology employing recycled carbon materials could achieve a competitive electrochemical performance. Extensive efforts have been undertaken in Li-ion batteries to employ recycled carbon in *negative* electrodes, including graphitic carbon (Moradi et Botte, 2016) and carbon nanotubes (Schauerman *et al.*, 2012). In parallel, various streams of carbon waste, *e.g.* car tires, bicycle tube's (Kali *et al.*, 2019) and walnut shells (Tao *et al.*, 2018), have been examined as viable sources for recycled carbon for use in negative electrodes. Unexplored however is the utilization of the abundant carbon fiber waste from decommissioned aircraft in electrode design. Moreover, the use of recycled structural materials is unexplored for the *positive* electrode.

LiFePO₄ is an ideal active material for such a positive electrode. This stems from LiFePO₄'s minimal environmental impact and its high specific power in applications like secondary batteries (Soloveichik, 2011; Zaghib *et al.*, 2011). When combined with the conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), LiFePO₄ has demonstrated an even greater capacity at high discharge rates. This effect on charge transport caused by combining LiFePO₄-PEDOT has been demonstrated to be robust and is found to be evident in a range of formulation methodologies (Das *et al.*, 2015; Lepage *et al.*, 2011; Lepage *et al.*, 2019). Conventionally, composite positive electrodes employ carbon black combined with a partly fluorinated polymer as a

conductive additive, where the soft, nanometer-sized carbon particles enable state-ofthe-art performance (Kraytsberg et Ein-Eli, 2016). Despite not sharing the exact same mechanical and electronic properties of carbon black, the high aspect ratio (length/diameter), the surface morphology, as well as the electrochemical inertness, and electronic conductivity of the carbon fibers permit them to substitute the current collector within the composite cathode (Tiwari et Bijwe, 2014). However, previous work using virgin fibers required large concentration of fibers (2:1 mass of active material : mass of fibers) limiting their practicality (Martha *et al.*, 2011). In addition integrating *recycled* carbon fibers requires overcoming their aggregation (Li *et al.*, 2012), which prevents creating a homogeneous distribution throughout the composite electrode.

In this work, we present a new FSE formulation that integrates, for the first time, *recycled* carbon fibers from the aeronautical industry. After surface treatment, the fibers could be homogeneously dispersed in the active material consisting of LiFePO₄ and EDOT in a readily scalable one-pot process. Isopropanol (IPA) was selected as a greener and less toxic processing solvent than the conventionally used *N*-methylpyrrolidone (NMP) (Capello *et al.*, 2007). Galvanostatic characterization of the fabricated FSE identified the effect of the fibers on the composite electrodes electrochemical performances. Ultimately, a FSE with competitive energy and power density was achieved using the recycled carbon fibers. Targeted application for this type of electrodes are stationary batteries and high energy density devices.

3.5 Experimental Section

3.5.1 Pre-oxidation of the active material

10 g of c-LiFePO₄ (Phostech Lithium ltd.) with 50 mL of hydrogen peroxide (ACS Grade 29.0–32.0%, EMD Chemicals) and 50 mL of glacial acetic acid (Alfa Aesar) in

300 mL of nanopure water was mixed under stirring for 12 h. The powder was recovered by vacuumed filtration on a Büchner funnel, followed by washing with 200 mL of nanopure water before drying overnight at 80 °C in vacuum. The carbon coating of the resulting FePO₄ was removed by heating at 550 °C under air for 6 h (Furutsuki *et al.*, 2012).

3.5.2 Carbon fibers pre-treatment

The recycled carbon fiber reinforced thermoset composites, contained carbon fibers prepreg based on epoxy and bismaleimide resins along with tooling parts made from carbon fiber reinforced epoxy that contained trace amounts of silicone. Fibers were recovered after a low temperature pyrolysis treatment of the initial composite.(Andjelic *et al.*, 2013) Recycled carbon fibers were cut to 0.5 cm. 0.05 g was added to 40 mL in 40% (v/v) nitric acid (Caledon) in nanopure water. The mix was sonicated using a probe homogenizer (Hielscher, UP-200S) set to an amplitude of 50% for 3 hours. An ice bath was used to prevent the warming of the suspension. The fibers were recovered by vacuum filtration on a Büchner funnel, followed by washing with 200 mL of nanopure water before drying overnight at 80 °C in vacuum.

3.5.3 Preparation of FSE

The slurry was prepared by first pouring the following components, with respective weight ratio, into a beaker: 77.1% of FePO₄, 1.4% of poly(sodium-4-styrene sulfonate) (PSSNa, Sigma-Aldrich, 70 000), 14.3% of lithium M_{w} bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI, 3MTM, Fluorad), and 7.2% of 3,4ethylenedioxythiophene (EDOT, AK Scientific, 97%). To obtain the desired carbon fibers ratio, 0, 1, 3 or 5 wt-% was included in the mix while keeping the other relative ratios unaltered, with the resulting electrodes being labeled FSE-0%, 1%, 3% and 5%. For example, the preparation of FSE-1% required 999 mg of FePO₄, 18 mg of PSSNa, 185 mg of LiTFSI, 94 mg of EDOT and 12 mg of carbon fibers. Then, 15 mL of IPA (Fisher Scientific, HPLC grade, 99.9%) was added, and the mixture was sonicated for 1h (Branson 1510) (Figure 3.2). The suspension was transferred into an aluminum weighing dish (Fisher Scientific, 44 mm diameter) and heated in an oven at 50 °C for solvent evaporation. The resulting blue film was peeled off the dish and sonicated in 15 mL of nanopure water and subsequently 2×15 mL of IPA to remove the excess of salt and unreacted monomer. The FSE was dried overnight in a vacuum oven at 80 °C before use. The electrodes were calendared with a rolling machine (MTI Corporation, HR01) and cut using a hollow punch (Mayhew). The final thickness of the film was in the interval 300-400 µm with an active material loading of ~35 mg cm⁻².

For first comparison, the same process was executed by using 2% commercial carbon fibers (99.9%, Sigma-Aldrich). For a second comparison, a traditional c-LiFePO₄ electrode was prepared by roll milled 85 wt-% of active material, 10 wt-% of acetylene black (Alfa Aesar, 99.9%) and 5 wt-% of polyvinylidene fluoride (PVDF, Kynar KF Polymer W#1100) in N-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Alfa Aesar 99.5%). The slurry was casted onto a carbon coated aluminum paper (MTI Corp.) using a film applicator (BYK-Gardner USA). The resulting dry thickness was around 33 µm and an active material loading of 4 mg cm⁻².



Figure 3.2. Preparation process of the free-standing electrode including steps of slurry's sonication, solvent evaporation and recovery of the final FSE composite.

3.5.4 Characterizations

FSE morphology was examined using a JEOL JCM-6000Plus benchtop scanning electron microscope (SEM), a SED detector and an acceleration voltage of 15 kV. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-IR) was performed on complete FSE by a Nicolet 6700 FTIR smart endurance using the single-reflection diamond tool. Recycled carbon fibers were analyzed by a Renishaw inVia Reflex Raman spectrometer employing two excitation laser sources of 532 and 785 nm. Resistance of FSE and traditional electrodes was measured using a Lucas Lab S-302 four-point probe instrument, a droplet of electrolyte solvent ethylene carbonate (EC):dimethyl carbonate (DMC) (1:1) (BASF) was deposited on the sample prior to measurement. XRD was performed on a Bruker (D8 Advance) diffractometer, using a Cu K_a (1.5418 Å) radiation. The voltage and the current used were 40 kV and 40 mA, respectively. Diffractograms of FePO₄ and FSE (SI, Figure C.4) were recorded in the $2\theta = 15-70^{\circ}$ range with a scan rate of 0.018 ° s⁻¹.

3.5.5 Electrochemical measurements.

CR2032-type coin cells were assembled using FSE or traditional electrodes as the cathode and metallic lithium (Alfa Aesar 99.9 %) as the anode. The electrolyte was 1

M LiPF₆ in EC:DMC (1:1) (BASF) and glass fiber filter (Whatman) was use as the separator. The cells were assembled in an argon atmosphere glove box (H₂O < 1 ppm, O₂ < 1 ppm). Galvanostatic cycling was performed at room temperature with a voltage range of 2.2-4.2 V *vs* Li/Li⁺ using a BST8-MA 8 channels battery analyzer. One-hour rest period at open circuit was completed after every charge and every discharge. Charge and discharge rates were calculated based on the theoretical capacity of LiFePO₄ (170 mAh g⁻¹) the mass of active material in the formulation of the electrode and expressed in C-rates, where 1C is the current needed to fully charge the electrode in 1h. Similarly, active material capacities were based on the integrated current and the mass of active material in the formulation of the electrode. The energy density of the total electrode has been calculated using the total, *i.e.* all components, weight of the electrode.

3.6 Results and Discussion

Initial inspection of the films after being removed from the weighing dish, demonstrated the mechanical effects of adding the carbon fibers. The carbon fiber free sample (FSE-0%), was so unstable that the electrode was unable to be processed by commercial coin cell fabrication procedures. The FSE-0%'s mechanical instability would most likely also have been showcased in the volume change associated with the charge/discharge cycle. Wherein mechanical stability prevents loss of electrical contact with the active material particles and thus prevents capacity loss (SI, Figure C.5).

The morphologies of the electrodes compositions capable of being processed, (*i.e.* FSE-1% and 3%) were examined via SEM (Figure 3.3). At the macroscale (Figure 3.3a; d), the surface of the electrode is smooth and homogeneous. The carbon fibers are present at a much lower frequency for FSE-1% (Figure 3.3b and supporting information, Figure C.1), but when they are visible, they appear to run perpendicular to the edge and are centralized in the electrode. From this we hypothesize that the fibers

are present in the bulk of the composite and are randomly aligned within a plane parallel to the electrode cylindrical base. This is further supported by the FSE-3% sample, where the higher concentration of fibers resulted in fibers protruding at a higher frequency from the electrode's side (Figure 3.3d). While the SEM of FSE-3% (Figure 3.3d) does not show a local accumulation of fibers, the 2% increase makes uniform film preparation challenging (supporting information, Figure C.3). This inability to prepare a uniform film for electrode fabrication at higher concentrations places an upper limit on the carbon fiber concentration achievable. Under the laboratory techniques employed herein, the limit was 3 wt-%. No further characterization was performed on the FSE-5% sample since a uniform film for electrode fabrication could not be produced.



Figure 3.3. SEM micrographs of (a-c) FSE-1% using a magnification of 100x, 300x and 1,300x respectively and (d-f) FSE-3% using a magnification of 70x, 300x and 1,300x respectively.

ATR-IR analysis of the FSE at different fibers ratio confirmed the completion of the polymerization reaction (Figure 3.4a). The resulting spectra are consistent for each component of the composite, *i.e.* Li_{1-x}FePO₄, PEDOT, PSS⁻, TFSI⁻ counter anion, and

carbon fibers. PEDOT is confirmed by C=C ring and C-O-R elongation vibrations at 1176 cm⁻¹ and the C-S elongation vibration at 908 cm⁻¹ (Figure 3.4a, dashed lines) (Kvarnström et al., 1999). The p-type nature of the conducting polymer doping is evident in the bands at 1524 cm⁻¹ and 1354 cm⁻¹ (Figure 3.4a, dotted lines) (Kvarnström et al., 2000). Note that PSS⁻ and TFSI⁻ can both serve as counter ion for PEDOT doping. Part of the overlapping bands in the interval 1150-1050 cm⁻¹ and 1000-950 cm⁻¹ are attributed to the antisymmetric and symmetric stretching mode of the PO₄ group, respectively. The presence of the bands at 1237 and 680 cm⁻¹ (Figure 3.4a, solid lines) are the signature of the oxidized $FePO_4$ and denotes that the active material remains mostly oxidized, after the formation of the film (Burba et Frech, 2004). This is corroborated by the diffractogram of the FSE (supporting information, Figure C.4), showing that only a slight portion of Li⁺ reinsertion is required for the polymerization to occur. The fibers do not appear to change the degree of the polymerization, as the infrared spectra for the three different electrodes with varied fiber concentrations are similar. Raman spectroscopy was used to provide an indication of the level of structural defects (e.g. oxidized terminations in the material) induced by the acidic treatment of the carbon fibers (Figure 3.4b). The D and the G bands reflect the amount of edge sp^3 carbons and in plane sp^2 carbons, respectively, their intensity ratio I_D/I_G can be used to determine the frequency of defects (Pimenta et al., 2007). The fact that the Raman spectra are virtually identical before and after the acidic treatment ($I_D/I_G \sim 0.80$), demonstrate that within the penetration depth of the Raman probe minimal chemical change is occurring. Therefore, the acidic treatment that enables homogeneous dispersion of the fibers (SI, Figure C.2) remains highly localized to the surface.



Figure 3.4. (a) ATR-IR spectra of FSE-0%, 1% and 3%. *p*-type doped polymer bands are indicated by dotted blue lines, PEDOT bands are indicated by dashed blue lines and FePO₄ bands are indicated by solid red lines. (b) Raman spectra of recycled carbon fibers before and after acidic treatment. D and G band are indicated.

The ability for the FSEs to serve as viable positive electrodes was tested under galvanostatic conditions at both low and high currents (Figure 3.5). For a discharge in 20 h (C/20), the shape of both curves shows the expected plateau for the two-phase mechanism of LiFePO₄ (Figure 3.5a-b) (Malik *et al.*, 2013). At faster charge and discharge rates (*i.e.* C/10 and C/5), the electrode containing 1% recycled carbon fibers displays a drastic capacity fade (Figure 3.5a). In contrast, FSE-3% exhibits more consistent charging and discharging, with only minor reduction of capacity for the same increase in current (Figure 3.5b). C/5 appears to be the maximum rate allowable to charge/discharge the FSE-3% without affecting its stability (Figure 3.5d). When compared to state of the art electrodes using virgin fiber; Martha *et al.* (2011) obtained 120-150 μ m thick LiFePO₄ FSEs with great capacity retention. Considering our FSE-3% has twice the electrodes thickness, we can prudently compare our result reaching a full electrode capacity of 129 mAh g⁻¹ *vs* the 105 mAh g⁻¹ of the previous work at C/5. Moreover, we demonstrated the general applicability of our approach by replacing the

recycled fibers with virgin fibers in the electrode and did not find any major difference in performance (SI, Figure C.6).

This improved performance is of particular importance with these "thick" electrodes, due to the complicated nature of charge and mass transport in composite electrodes. Briefly, the Li⁺ transport rate in the solid particle is much slower than in the liquid electrolyte. As such, the active material particle is designed to have shorter length scales than the electrode, so that transport distance within the particle is minimized relative to transport (Li-ions and electrons) in composite. However, as electrodes are made thicker the transport limitations of the composite increase to the point where it will compete with the transport within the particle. With this in mind commercial electrodes are designed to be no more that 35 µm thick for a high-power cell and 200 µm for a high-energy cell (Gaines et Cuenca, 2000). The increased transport limitation in the composite is manifested experimentally in the discharge curve by an increase in the initial ohmic drop and by an increase in the concentration overpotential that develops as the discharge progresses (Cornut et al., 2015; Denis et al., 2006). The comparison of the initial ohmic drop, for both FSE-1% and 3% (Figure 3.5a-b) as well as for FSE-0% (SI, Figure C.5b) demonstrate the contribution of carbon fibers in lowering the electrode resistance. Increasing the loading of the carbon fibers improves the electronic conductivity for the bulk of the electrode and may also act to reduce the amount of electronically isolated active material in the composite electrode. The sheet resistance of the FSE (417 ± 43 Ω/\Box , wet), which is especially important for high energy density Swiss-roll batteries, was comparable to the traditional LiFePO₄ on c-Al current collector (502 \pm 68 Ω/\Box , wet). While this is an exciting result, it should be interpreted cautiously since thicker electrodes enable higher current densities at comparable C-rates.

The capacity and the coulombic efficiency of the FSE was examined over multiple cycles (Figure 3.5c-d). The FSE-3% was found to be much more stable than the FSE-

1% during cycling. This was attributed to the greater effect of mechanical contact loss in the FSE-1%, where structural expansion and contraction leads to electronically isolated volumes of active material. This is further evidenced by the capacity not recovering after the C-rate is returned to C/20, and the coulombic efficiency of the FSE-1% fluctuating within a set of cycles at a given C-rate (Figure 3.5c).



Figure 3.5. Galvanostatic charge and discharge curves for (a) FSE-1% and (b) FSE-3%. Capacity retention and coulombic efficiency for (c) FSE-1% and (d) FSE-3% at indicated C-rates.

One of the key figure-of-merits for electrode design is the practical *full electrode* energy density. The energy density of the FSEs was calculated by dividing the integrated galvanostatic discharges curves by the total weight of the electrodes. This value when compare with the rate of discharge generates the Ragone plot (Figure 3.6).

As expected from the galvanostatic performance, the FSE-3% exhibited the highest energy density of the samples tested reaching 468 Wh kg⁻¹ at the lowest rate (C/20). Additionally, the FSE-3% demonstrated a minimal reduction in capacity as the power was increased. This is evident in the mere 10% reduction in capacity as the power increased 4-fold. Importantly, the figure of merit I₅₀, *i.e.* maximum rate yielding 50% of maximum capacity (Yu *et al.*, 2006), is approximately C/1.5 (Figure 3.6), well above the requirements for stationary applications (Hesse *et al.*, 2017).



Figure 3.6. Ragone plot for FSE-1% and 3%.

3.7 Conclusion

The desire to recover and valorize carbon fibers from aircraft boneyards has been amplified by the global pandemic where a surge of aircraft have been forced into an early retirement (Biswas, 2020). With this resource in mind, a novel free-standing positive electrode has been designed specifically integrate these recycled carbon fibers. Pre-treatment of the carbon fibers facilitates their dispersion in films and inclusion in composites electrodes. The advantages of using these fibers in battery electrodes are their mechanical properties, which eliminate the need for the conventional Al current collector, combined with their electronic conductivity. Despite this properties, fibers and other high-aspect-ratio carbons have not found widespread applicational interest due to the substantial energy investment for their fabrication (Baker et Rials, 2013). The use of *recycled* fibers however opens up this field, as the energy investment has already been invested by the initial application, *e.g.* the aeronautic industry.

Replacing the fluorinated polymer-carbon black conducting filler used in commercial batteries with the recycled carbon fibers and the conducting polymer PEDOT, yielded ultra-thick self-supporting electrode based on an environmentally benign LiFePO₄ active material. Key to creating these electrodes with only 3 wt-% fibers, was the unique *in situ* polymerization technique, which employed the intrinsic oxidative power of $Li_{1-x}FePO_4$ to eliminate the need for an external oxidant. Galvanostatic measurements showed that a composite electrode of 3 wt-% fibers was sufficient to yield a competitive total electrode energy density of 468 Wh kg⁻¹ at C/20. As such, a proof of concept has been provided that can serve as a basis for developing valorization of carbon fibers waste in lithium-ion batteries.

CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

En 1997, la société d'État Hydro-Québec était avant-gardiste en s'intéressant à une récente découverte de John B. Goodenough : le phosphate de fer lithié (Padhi *et al.*, 1997a). Il s'en suit une histoire de brevets qui a favorisé l'implantation d'une usine de production au Québec afin de stimuler l'économie d'ici. Une dizaine d'années plus tard la société d'État abandonne la Clause Québec qui forçait le tiers de la production du matériau à s'effectuer dans la province (Radio-Canada, 2011). Les raisons sont nébuleuses et la valeur technologique du LiFePO4 avait probablement été sous-estimée entraînant une grande perte financière pour le Québec. En 2021, le phosphate de fer lithié est reconnu comme un des matériaux de cathode les plus stables favorisant des batteries avec une longue durée de vie. Également, des compagnies comme Tesla lui découvrent un potentiel commercial pour son utilisation dans les véhicules électriques. Néanmoins, de nouveaux projets de production de batteries sont prévus au Québec pour les années à venir afin de faire profiter l'expertise et l'énergie propre du Québec.

C'est pour ses propriétés de stabilité exemplaire en termes de rétention de capacité, même dans des conditions robustes de vitesse de charge et de température, que le LiFePO₄ a été choisi comme fil conducteur de cette thèse. Initialement, le mécanisme de transport du Li⁺ est étudié dans le LiFePO₄ puis dans une composition plus récente le LiMn_yFe_{1-y}PO₄. L'objectif de ces deux premiers chapitres était de discerner les aspects qui influencent le transport du Li⁺, à savoir le transport à la surface et la formation d'une solution solide. La première conclusion informe de l'impact crucial que peut avoir l'environnement autour des particules concernant des matériaux à transition de phase. La deuxième conclusion est une information prometteuse qui indique l'avantage que possède le LiMn_yFe_{1-y}PO₄ de transitionner par une solution solide. Le troisième chapitre porte sur une version appliquée d'une électrode de LiFePO₄ dans le but de développer un composite avec une plus faible empreinte environnementale.

En joignant les conclusions des deux premiers chapitres, des travaux futurs sont suggérés. Pour ce qui est du LiFePO₄, le passage par une séparation de phase lors du processus de charge/décharge ne semble pas être limitant au niveau cinétique puisque le matériau peut atteindre une charge complète en moins de 10 s (Kuss *et al.*, 2017). La situation n'est pas la même pour le LiMn_yFe_{1-y}PO₄, car la difficulté d'atteindre la capacité théorique du matériau et à fonctionner à des vitesses de charge/décharge ultrarapides démontre qu'un travail d'optimisation reste à faire. Deux options mériteraient d'être explorées : i) le recouvrement des particules par un matériau possédant une conductivité ionique intrinsèquement élevée, *e.g.* polymère, céramique ou sel, qui pourrait accélérer la transition de phase ou ii) la suppression complète du transport de surface afin de favoriser et stabiliser une solution solide tout au long du processus de charge/décharge. Ces deux options sont en effet opposées l'une de l'autre, mais permettrait de déterminer si le LiMn_yFe_{1-y}PO₄ pourrait déployer sa pleine capacité plus facilement et plus rapidement dans deux contextes différents en considérant l'impact crucial du transport de surface.

Finalement, le troisième chapitre a permis d'élaborer une électrode utilisant des matériaux recyclés. La matrice complexe formée par le LiFePO₄, les fibres de carbone recyclées et le polymère conducteur ont permis d'atteindre une haute densité d'énergie et des vitesses de charge/décharge intéressante pour un composite de grande épaisseur. La complexité du transport du Li⁺ au travers des électrodes poreuses est notable et une caractérisation exhaustive de celui-ci par une technique RMN utilisant un gradient de champ pulsé serait pertinente. Aussi, un design soucieux de l'alignement des fibres pourrait favoriser une meilleure conductivité électronique du composite dans une direction préférentielle et s'avérer avantageux dans certains designs de batterie.

L'étude du cycle de vie complet de cette électrode permettrait de comprendre et d'évaluer l'impact environnemental de celle-ci en comparaison avec les électrodes traditionnelles.

CONTRIBUTIONS

Tout au long de mon projet de thèse, j'ai eu plusieurs opportunités à collaborer ainsi qu'à présenter mes travaux dans des conférences internationales. Ma première contribution a été dans un projet visant à modifier l'interface des collecteurs de courant par un polymère conducteur afin de diminuer la résistance de contact entre celui-ci et l'électrode composite. Cette méthode a permis d'améliorer les performances des électrodes lorsque soumises à de hauts régimes de charge et décharge.

Lepage, D., Savignac, L., Saulnier, M., Gervais, S. et Schougaard, S. B. (2019). Modification of aluminum current collectors with a conductive polymer for application in lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, 102, 1-4. doi: 10.1016/j.elecom.2019.03.009

Une seconde contribution a été réalisée afin de modifier une électrode autoportante faite de nanotube de carbone et d'y incorporer une matrice de polymère conducteur PEDOT. Celui-ci a permis une meilleure connectivité entre les composantes. Le résultat est une électrode autoportante avec un très grand chargement de matériau actif LiFePO₄ qui conserve une grande capacité à de hauts régimes.

Rousselot, S., Antitomaso, P., Savignac, L., Généreux, S., Taylor, L. W., Bibienne, T., ... Dollé, M. (2020). PEDOT assisted CNT self-supported electrodes for high energy and power density. *Electrochimica Acta*, 349, 136418. doi: 10.1016/j.electacta.2020.136418
Pendant un stage de recherche dans le groupe du Dr. John M. Griffin, j'ai eu l'occasion de m'impliquer et de collaborer à différents projets sur les *metal-organic frameworks* (MOF), les supercondensateurs ainsi que sur diverses expériences de RMN qui ont rendu ce stage de recherche très enrichissant. Mon parcours aux études supérieures a aussi été riche en présentations dans des conférences de grande envergure :

- Savignac L., Griffin, J. M., Schougaard S. B.* (2021, mai). Étudier le transport du lithium pour concevoir un nouveau design d'électrode positive pour les piles Li-ion, Communication présentée au 88° congrès de l'ACFAS, conférence virtuelle, Sherbrooke, Canada.
- Savignac L., Griffin, J. M.*, Schougaard S. B.* (2020, novembre). How the Study of Li⁺ Transport in LiFePO₄ Yielded to a New Electrode Design, Communication présentée au 4^e Colloque annuel du Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF/QCAM), conférence virtuelle, Québec, Canada. Conférencière invitée – prix de la meilleure présentation catégorie énergie
- Savignac L., Griffin, J. M.*, Schougaard S. B.* (2020, juillet). *Metastable Li*_{0.6}*FePO*₄ *Solid Solution as a Tool to Study Lithium Transport in Batteries*, Communication présentée au 26^e Symposium annuel de chimie inorganique du Québec (SACIQ), conférence virtuelle, Sherbrooke, Canada.
- Savignac L., Griffin, J. M.*, Schougaard S. B.* (2020, juillet). *Metastability of Li*_{0.6}*FePO*₄ *Solid Solution : Phase Separation Kinetics and Surface Effect*, Communication présentée au Electrochemistry Northwest, conférence virtuelle, Manchester, Royaume-Uni.
- Savignac L., Griffin, J. M.*, Schougaard S. B.* (2019, juillet). *Quenched Li*_{0.6}*FePO*₄*As a Vehicle for Studying Phase Separation Kinetics in Li-Ion Battery Materials*, Communication présentée au Electrochemical Conference on Energy and the Environment (ECEE), Glasgow, Royaume-Uni.
- Savignac L., Polcari D., Schougaard S. B.* (2018, octobre). Investigation of Li_{0.6}FePO₄ Phase Separation Kinetics Starting from Solid Solution, Communication présentée au Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AiMES), Cancún, Mexique.

• Savignac L., Schougaard S. B.* (2018, juin). *Study of the Contribution of Transition Metals in the Local Structure of LiMn_xFe_{1-x}PO₄, Communication présentée au ECS Montreal Student Chapter, Montréal, Canada.*

ANNEXE A

SUPPORTING INFORMATION: CHEMICALLY PREPARED LI_{0.6}FEPO₄ SOLID SOLUTION AS A VEHICLE FOR STUDYING PHASE SEPARATION KINETICS IN LI-ION BATTERY MATERIALS

Laurence Savignac, John M. Griffin*, Steen B. Schougaard*

3.7.1 ⁶Li NMR MAS

In order to distinguish the effect of Fe^{3+} on in particle *vs* out of particle ⁶Li chemical shift LiFePO₄ was mixed with varying amounts of FePO₄. Suspensions in isopropanol were sonicated 5 minutes and stirred overnight to provide homogeneous samples with specific molar ratios of LiFePO₄:FePO₄; 3:7, 6:4, 8:2, after drying. Increasing the amount of Fe³⁺ induces a more negative chemical shift, also when the paramagnetic ions are in neighbor particles (Figure A.1).



Figure A.1. ⁶Li MAS NMR spectra of physically mixed LiFePO₄ and FePO₄ in different ratios, spinning sidebands are marked with asterisks. On the right the close up includes the position of the chemical shifts.

Since LFP-SS is the only spectrum with a significantly large FWHM and a notable asymmetry, the experimental data has been matched to multiple contributing peaks (Figure A.2). Using DMfit software (Massiot *et al.*, 2002), the center peak was deconvoluted into two gaussians leading to a good match between the experimental and simulated spectra.



Figure A.2. ⁶Li MAS NMR spectra of LFP-SS (black) and fitted spectra (red), spinning sidebands are marked with asterisks. The chemical shifts from the deconvolution peaks (blue) are indicated on the spectrum.

Time-resolved MAS NMR experiments were used to probe the Li environment during the phase separation process. The initial LFP-SS with before relaxation appears as a broad peak with the maximum showing at -22 ppm including a shoulder +25 ppm (Figure A.3). As time progresses, the peak slowly moved towards more negative chemical shift. This is consistent with less Li⁺ surrounded by Fe³⁺ and more Li⁺ surrounded by Fe²⁺. The resolution of the peaks does not allow for reliable quantification of each phase.



Figure A.3. ⁶Li MAS NMR spectra of LFP-2P and LFP-SS after a relaxation period varying from 0 to 7 days.

This trend is further confirmed after 102 days after quenching (Figure A.4).



Figure A.4. ⁶Li MAS NMR spectra of initial LFP-SS and after 102 days of relaxation, the positions of gravity center are included for respective peaks.

3.7.2 XRD

Diffractograms of the pristine LiFePO₄, chemically oxidized FePO₄ and chemically reduced Li_{0.6}FePO₄ shows clearly distinctive *olivine* and *heterosite* structures (Figure A.5).



Figure A.5. Diffractograms of starting materials and Bragg reflections from Rousse *et al.* (2003).

Rietveld refinement were executed on each sample refining Li_{0.6}FePO₄, LiFePO₄ and FePO₄ phases in this order using the Fullprof software (Rodríguez-Carvajal, 1993). Selective regions excluded to prevent the silicon standard from influencing the fit. χ^2 between 1.5 and 2.5 were obtained, indicating a good match between the theoretical and experimental diffractogram (Figure A.6). Unit cell parameters are listed inTable A.1.



Figure A.6. Rietveld refinement of $Li_{0.6}FePO_4$ quenched sample a) after 0.3 days and b) after 43 days.

Table A.1. Unit cell parameters for the 3 phases obtained after 263 days.

Composition	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	c/ Å	V / Å ³
LiFePO ₄	10.318(1)	6.0016(7)	4.6935(6)	290.65(6)
Li _{0.6} FePO ₄	10.225(2)	5.9451(9)	4.731(1)	287.59(9)
FePO ₄	9.844(2)	5.805(1)	4.7673(9)	272.41(9)



Figure A. 7. $Li_{0.6}FePO_4$ solid solution composition over time^{1/2} and its linear fit (dotted line) with $R^2 = 0.98$.

3.7.3 Unit cell parameters relaxation

State of progress to the relaxed phase

Taking into account that unit cell parameters and their corresponding relaxation are in different ranges, a normalized approach was used for comparing the evolution of *a*, *b* and *c*. Considering the phases fully relaxed after 263 days after quenching, the change from the initial solid solution at t = 0 was calculated in terms of percentage. Details for the calculation are described by equation 1 and 2, including the confidence interval that covers 3 times the standard deviation.



Figure A.8. Evolution of the progress to the relaxed phase as a function of time for a) LiFePO₄ and b) FePO₄.

The state of progress to the relaxed phase (SPR/%) is given by

$$SPR / \% = \left| \frac{A_{LFP}^{t} - A_{SS}^{t=0}}{A_{LFP}^{t=263} - A_{SS}^{t=0}} \right| \times 100$$
 [Eq. 23]

$$\pm SPR / \% = \left| \frac{\pm A_{LFP}^{t} \pm A_{SS}^{t=0}}{A_{LFP}^{t} - A_{SS}^{t=0}} + \frac{\pm A_{LFP}^{t=263} \pm A_{SS}^{t=0}}{A_{LFP}^{t=263} - A_{SS}^{t=0}} \right| \times SPR$$
 [Eq. 24]

Where A is a unit cell parameter a, b or c, t is the time, SS signifies the Li_{0.6}FePO₄ solid solution phase, and LFP the LiFePO₄ phase.

Model comparison with raw unit cell parameters values

Stepping back to the *absolute* values of the unit cell over time (Figure A.9), in absolute term there is no discernable difference between the individual axis rates of relaxation.



Figure A.9. Variation in unit cell parameters (absolute value) in function of time for a) LiFePO₄ and b) FePO₄.

ANNEXE B

SUPPORTING INFORMATION: NEW INSIGHT INTO LI⁺ DYNAMICS IN LITHIUM BIMETAL PHOSPHATE

Laurence Savignac, John M. Griffin, Steen B. Schougaard*



Figure B.1. Particle size distribution for $Li_{1.08}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ from DLS measurements.

Sample	x	±	у	±
Li _{0.48} Mn _{0.3} Fe _{0.7} PO ₄	0.48	0.02	0.31	0.01
$Li_{0.07}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	0.07	0.02		
$Li_{0.50}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	0.50	0.01		
$Li_{0.55}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	0.55	0.02		
$Li_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	0.67	0.04	0.51	0.01
$Li_{0.86}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	0.86	0.02		
$Li_{1.11}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	1.11	0.05	0.51	0.02
Li _{0.56} Mn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄	0.56	0.02		
$Li_{0.83}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	0.83	0.02		
$Li_{1.08}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	1.08	0.05	0.71	0.01

Table B.1. Li (x) and Mn (y) content in LMFP samples obtained from AES and ICP-ES measurements respectively with confidence intervals.



Figure B.2. Rietveld refinement for $\text{Li}_x \text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ at various *x* and Bragg positions of the lattices for x = 1 (LMFP) and x = 0 (MFP).



Figure B.3. Diffractograms of $\text{Li}_x \text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ at various *x* and Bragg positions of the lattices for x = 1 (LMFP) and x = 0 (MFP).

Table B.2. Unit cell parameters for $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{Fe}_{1-y} \text{PO}_4$ with y = (0.3, 0.5, 0.7) obtained from Rietveld refinement and 3 times the estimated standard deviation of the last digit in parentheses. In the case of a two-phase refinement, structures with x = 1 (LMFP) and x = 0 (MFP) are labeled.

Sample	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
Li1.15Mn0.3Fe0.7PO4	10.364(1)	6.0347(6)	4.7087(2)	294.50(5)
Li _{0.55} Mn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄ (LMFP)	10.185(3)	5.983(1)	4.781(1)	291.4(1)
$Li_{0.55}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ (MFP)	9.841(7)	6.00(2)	4.81(2)	284 (1)
$Li_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	10.205(2)	5.990(1)	4.7742(3)	291.86(9)
$Li_{1.11}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	10.391(1)	6.0564(6)	4.7203(6)	297.06(5)
Li1.08Mn0.7Fe0.3PO4	10.417(1)	6.0788(6)	4.7315(5)	299.63(5)



Figure B.4. Probability distribution for the six transition metal sites of the Li⁺ coordinating sphere for LiMn_yFe_{1-y}PO₄ with y = (0.3, 0.5, 0.7).



Figure B.5. ⁷Li spectra of $Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ with an increasing τ . The signal intensity (I) *vs* τ was fitted with the equation S1 to extract T₂ value (μ s) where P is the intensity at time 0.



$$I(\tau) = P \times e^{\left(\frac{\tau}{T_2}\right)}$$
 [Eq. 25]

Figure B.6. T₂ (red) and T₁ (blue) values for peak *A* for Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ (x = 0.83 and x = 1.08) on comparative scale.



Figure B.7. Relative integrated intensities between peak *B* and peak *A* for ⁷Li spectra of $\text{Li}_x \text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ at various *x* (Figure 2.3) obtained from fitted spectrum using DM fit software.(Massiot *et al.*, 2002) Structure types are color coded *heterosite*: red, phase separated: orange, *olivine* solid solution with vacancies: blue and *olivine* without vacancies: grey.



Figure B.8 ⁷Li spectra of $Li_{0.83}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ with an increasing temperature, peaks that are not rotation band are highlighted in grey and labeled as *A* and *B*.



Figure B.9. Suggested Li^+ hopping mechanism in an *olivine* solid solution with vacancies *vs* in a two-phase system for $Li_xMn_yFe_{1-y}PO_4$.

ANNEXE C

SUPPORTING INFORMATION: VALORIZATION OF CARBON FIBER WASTE FROM THE AERONAUTICS SECTOR: AN APPLICATION IN LI-ION BATTERY

Laurence Savignac, Andrew S. Danis, Mathieu Charbonneau, Steen B. Schougaard*



Figure C.1. (a, d) SEM micrographs of FSE-1% center using a magnification of 1,000x and 15,000x respectively. (b, e) SEM micrographs of FSE-3% edges using a magnification of 100x and 300x respectively. (c, f) SEM micrographs of carbon fibers after acidic treatment using magnification of 300x and 1,300x respectively.



Figure C.2. Dispersion of fibers during the acidic treatment in HNO₃ 40% in water after different sonication period.



Figure C.3. Film prepared using 5 wt% carbon fiber (FSE-5%). At this concentration of carbon fibers aggregation prevents further electrode fabrication.



Figure C.4. Diffractograms of FSE-3% and FePO₄. Peak from the Si standard has been marked by an asterisk.



Figure C.5. Galvanostatic charge and discharge curves at C/20 for (a) traditional c-LiFePO₄ electrode on c-Al and (b) FSE-0% exhibiting an overpotential too large for cycling.



Figure C.6. (a) Galvanostatic charge and discharge curves for FSE-2%-commercial fibers and (b) capacity retention and coulombic efficiency at indicated C-rates.



Figure C.7 Derivative of the charge/discharge curves at C/20 for FSE-1 and 3%.

Table C.1. Electronic conductivity (σ) values for FSE and traditional electrode.

Electrode type	Conductivity / S m ⁻¹
FSE-3%	8 ± 1
Traditional electrode	66 ± 9

RÉFÉRENCES

- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B. et Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. Dans S. K. Sharma (dir.), *Handbook of Materials Characterization* (p. 113-145). Cham : Springer International Publishing.
- Andjelic, S., Roberge, J., Legros, N., Khoun, L. et Schougaard, S. B. (2013). Carded Recycled Carbon Fiber Mats for the Production of Thermoset Composites via Infusion/Compression Molding (0148-7191). SAE Technical Paper.
- Andrew, E. R. (1981). Magic angle spinning in solid state nmr spectroscopy. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 299(1452), 505-520.
- Apperley, D. C., Harris, R. K. et Hodgkinson, P. (2012). Solid-state NMR: Basic principles and practice Momentum Press.
- Aravindan, V., Gnanaraj, J., Lee, Y.-S. et Madhavi, S. (2013). LiMnPO₄ A next generation cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(11), 3518-3539. doi: 10.1039/C2TA01393B

Atkins, P. W. (1998). Eléments de chimie physique. Paris : DE Boeck Université.

Australia, W., Miles, P. T. et Talbot, S. (2012). *Annual Report 2012* Joint Standing Committee on Delegated Legislation.

- Baker, D. A. et Rials, T. G. (2013). Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(2), 713-728. doi: 10.1002/app.39273
- Bandaru, P., Yamada, H., Narayanan, R. et Hoefer, M. (2015). Charge transfer and storage in nanostructures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 96, 1-69.
- Barton, J. P. et Infield, D. G. (2004). Energy storage and its use with intermittent renewable energy. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 19(2), 441-448. doi: 10.1109/TEC.2003.822305
- Berhaut, Christopher L., Lemordant, D., Porion, P., Timperman, L., Schmidt, G. et Anouti, M. (2019). Ionic association analysis of LiTDI, LiFSI and LiPF₆ in EC/DMC for better Li-ion battery performances. *RSC Advances*, 9(8), 4599-4608. doi: 10.1039/C8RA08430K
- Berkes, B. B., Jozwiuk, A., Sommer, H., Brezesinski, T. et Janek, J. (2015). Simultaneous acquisition of differential electrochemical mass spectrometry and infrared spectroscopy data for in situ characterization of gas evolution reactions in lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 60, 64-69. doi: 10.1016/j.elecom.2015.08.002
- Bezza, I., Kaus, M., Heinzmann, R., Yavuz, M., Knapp, M., Mangold, S., ... Saadoune, I. (2015). Mechanism of the Delithiation/Lithiation Process in LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO₄: in Situ and ex Situ Investigations on Long-Range and Local Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(17), 9016-9024. doi: 10.1021/jp513032r
- Bibienne, T., Maillaud, L., Rousselot, S., Taylor, L. W., Pasquali, M. et Dollé, M. (2017). Eco-friendly process toward collector- and binder-free, high-energy density electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(5), 1407-1416. doi: 10.1007/s10008-016-3488-9

- Biémont, E. (2006). *Spectroscopie atomique : instrumentation et structures atomiques* (1re éd. éd.). Bruxelles : De Boeck.
- Biswas, S. (2020). Coronavirus: How the travel downturn is sending jet planes to 'boneyards'. Dans BBC News. Récupéré de bbc.com/news/world-us-canada-53549861
- Bramnik, N. N., Bramnik, K. G., Nikolowski, K., Hinterstein, M., Baehtz, C. et Ehrenberg, H. (2005). Synchrotron diffraction study of lithium extraction from LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8(8), A379.
- Bramnik, N. N., Nikolowski, K., Baehtz, C., Bramnik, K. G. et Ehrenberg, H. (2007). Phase Transitions Occurring upon Lithium Insertion–Extraction of LiCoPO₄. *Chemistry of Materials*, *19*(4), 908-915. doi: 10.1021/cm062246u
- Burba, C. M. et Frech, R. (2004). Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO_4 ($0 \le x \le 1$). Journal of The Electrochemical Society, 151(7), A1032-A1038.
- Burba, C. M. et Frech, R. (2007). Local structure in the Li-ion battery cathode material Li_x (Mn_yFe_{1-y}) PO₄ for 0< x \leq 1 and y= 0.0, 0.5 and 1.0. *Journal of power sources*, *172*(2), 870-876.
- Cabana, J., Shirakawa, J., Chen, G., Richardson, T. J. et Grey, C. P. (2010). MAS NMR Study of the Metastable Solid Solutions Found in the LiFePO₄/FePO₄ System. *Chemistry of Materials*, 22(3), 1249-1262. doi: 10.1021/cm902714v
- Callister, W. D. (1940). *Materials science and engineering* (8^e éd., vol. 5) John wiley & sons NY.
- Capello, C., Fischer, U. et Hungerbühler, K. (2007). What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry*, 9(9), 927-934.

- Carlier, D., Ménétrier, M., Grey, C. P., Delmas, C. et Ceder, G. (2003). Understanding the NMR shifts in paramagnetic transition metal oxides using density functional theory calculations. *Physical Review B*, 67(17), 174103. doi: 10.1103/PhysRevB.67.174103
- Cavanagh, J., Fairbrother, W. J., Palmer III, A. G. et Skelton, N. J. (1995). Protein NMR spectroscopy: principles and practice Elsevier.
- Chen, G., Song, X. et Richardson, T. J. (2006). Electron Microscopy Study of the LiFePO₄ to FePO₄ Phase Transition. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(6), A295-A298. doi: 10.1149/1.2192695
- Chen, Y.-C., Chen, J.-M., Hsu, C.-H., Yeh, J.-W., Shih, H. C., Chang, Y.-S. et Sheu, H.-S. (2009). Structure studies on LiMn_{0.25}Fe_{0.75}PO₄ by in-situ synchrotron X-ray diffraction analysis. *Journal of Power Sources*, *189*(1), 790-793.
- Cogswell, D. A. et Bazant, M. Z. (2012). Coherency Strain and the Kinetics of Phase Separation in LiFePO₄ Nanoparticles. *ACS Nano*, *6*(3), 2215-2225. doi: 10.1021/nn204177u
- Commission de toponymie du Québec. (1989). *Mont Olivine*. Récupéré le 19/03/2021 de toponymie.gouv.qc.ca/ct/toposweb/Fiche.aspx?no_seq=230132
- Cornut, R., Lepage, D. et Schougaard, S. B. (2015). Interpreting Lithium Batteries Discharge Curves for Easy Identification of the Origin of Performance Limitations. *Electrochimica Acta*, 162, 271-274. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.035
- Curry, C. (2017). Lithium-ion battery costs and market. *Bloomberg New Energy Finance*, 5, 4-6.

- Das, P. R., Komsiyska, L., Osters, O. et Wittstock, G. (2015). PEDOT: PSS as a functional binder for cathodes in lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, *162*(4), A674-A678.
- Delacourt, C., Poizot, P., Tarascon, J.-M. et Masquelier, C. (2005). The existence of a temperature-driven solid solution in Li_x FePO₄ for $0 \le x \le 1$. *Nature Materials*, 4(3), 254-260. doi: 10.1038/nmat1335
- Delaporte, N., Lajoie, G., Collin-Martin, S. et Zaghib, K. (2020). Toward Low-Cost All-Organic and Biodegradable Li-Ion Batteries. *Scientific Reports*, 10(1), 3812. doi: 10.1038/s41598-020-60633-y
- Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F. et Weill, F. (2008). Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascade model. *Nature Materials*, *7*, 665. doi: 10.1038/nmat2230
- Denis, Y., Donoue, K., Inoue, T., Fujimoto, M. et Fujitani, S. (2006). Effect of electrode parameters on LiFePO₄ cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, *153*(5), A835.
- Dodd, J. L. (2007). *Phase composition and dynamical studies of lithium iron phosphate* (Thèse de doctorat). California Institute of Technology. Récupéré de https://thesis.library.caltech.edu/1662/
- Dodd, J. L., Yazami, R. et Fultz, B. (2006). Phase Diagram of Li_xFePO₄. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(3), A151-A155. doi: 10.1149/1.2164548
- Drozhzhin, O. A., Sumanov, V. D., Karakulina, O. M., Abakumov, A. M., Hadermann, J., Baranov, A. N., ... Antipov, E. V. (2016). Switching between solid solution and two-phase regimes in the Li_{1-x}Fe_{1-y}Mn_yPO₄ cathode materials during lithium (de) insertion: combined PITT, in situ XRPD and electron diffraction tomography study. *Electrochimica Acta*, *191*, 149-157.

- Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. et Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3243-3262. doi: 10.1039/C1EE01598B
- Fernández, A., Lopes, C. S., González, C. et López, F. A. (2018). Characterization of Carbon Fibers Recovered by Pyrolysis of Cured Prepregs and Their Reuse in New Composites. *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*, 103.
- Flacau, R. (2013). *Diffraction: 12th International Neutron Scattering Summer School*. Canadian Neutron Beam Centre NRC. Récupéré de cins.ca/docs/ss2013/lectures/Flacau.pdf
- Franco, A. A. et Frayret, C. (2015). Chapter 15 Modeling the design of batteries for medium- and large-scale energy storage. Dans C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos et T. M. Lim (dir.), Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage (p. 509-562). Woodhead Publishing.
- Frankel, T. C. (2016). Cobalt mining for lithium ion batteries has a high human cost. *The Washington Post, Sept.*
- Furutsuki, S., Chung, S.-C., Nishimura, S.-i., Kudo, Y., Yamashita, K. et Yamada, A. (2012). Electrochromism of Li_xFePO₄ Induced by Intervalence Charge Transfer Transition. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(29), 15259-15264. doi: 10.1021/jp304221z
- Gaines, L. (2014). The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies*, 1-2, 2-7. doi: 10.1016/j.susmat.2014.10.001
- Gaines, L. et Cuenca, R. (2000). *Costs of lithium-ion batteries for vehicles*. Argonne National Lab., IL (US).

- Gallo, A. B., Simões-Moreira, J. R., Costa, H. K. M., Santos, M. M. et Moutinho dos Santos, E. (2016). Energy storage in the energy transition context: A technology review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 800-822. doi: 10.1016/j.rser.2016.07.028
- Gervais, S. (2015). *Développement d'une méthode pour l'analyse du transport de masse dans une pile li-ion* (Mémoire de maîtrise). Université du Québec à Montréal. Récupéré de https://archipel.uqam.ca/7493/
- Grey, C. P. et Dupré, N. (2004). NMR Studies of Cathode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104(10), 4493-4512. doi: 10.1021/cr020734p
- Griffin, J. M. (2019). Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy [Présentation PowerPoint] CHEM314 Advanced Spectroscopy: Theory and Applications.
- Ha, S., Ramani, V. K., Lu, W. et Prakash, J. (2016). Optimization of Inactive Material Content in Lithium Iron Phosphate Electrodes for High Power Applications. *Electrochimica Acta*, 191, 173-182. doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.049

Hahn, E. L. (1950). Spin echoes. Physical review, 80(4), 580.

- Hamelet, S., Gibot, P., Casas-Cabanas, M., Bonnin, D., Grey, C. P., Cabana, J., ... Masquelier, C. (2009). The effects of moderate thermal treatments under air on LiFePO₄-based nano powders. *Journal of Materials Chemistry*, 19(23), 3979-3991. doi: 10.1039/B901491H
- Hesse, H. C., Schimpe, M., Kucevic, D. et Jossen, A. (2017). Lithium-ion battery storage for the grid—A review of stationary battery storage system design tailored for applications in modern power grids. *Energies*, *10*(12), 2107.

- Huang, Y., Fang, J., Omenya, F., O'Shea, M., Chernova, N. A., Zhang, R., ... Whittingham, M. S. (2014). Understanding the stability of MnPO₄. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 12827-12834. doi: 10.1039/C4TA00434E
- Hydro-Québec. (s. d.). *Nos installations de recherche*. Récupéré le 08/03/2021 de hydroquebec.com/innovation/fr/laboratoires-de-recherche/
- Julien, C. M., Mauger, A. et Zaghib, K. (2011). Surface effects on electrochemical properties of nano-sized LiFePO₄. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 9955-9968. doi: 10.1039/C0JM04190D
- Jung, R., Metzger, M., Maglia, F., Stinner, C. et Gasteiger, H. A. (2017). Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂(NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), A1361-A1377. doi: 10.1149/2.0021707jes
- Kali, R., Padya, B., Rao, T. N. et Jain, P. K. (2019). Solid waste-derived carbon as anode for high performance lithium-ion batteries. *Diamond and Related Materials*, 98, 107517. doi: 10.1016/j.diamond.2019.107517
- Kim, S.-W., Kim, J., Gwon, H. et Kang, K. (2009). Phase stability study of Li_{1-x} MnPO₄ ($0 \le x \le 1$) cathode for Li rechargeable battery. *Journal of The Electrochemical Society*, *156*(8), A635.
- Kobayashi, G., Nishimura, S., Park, M., Kanno, R., Yashima, M., Ida, T. et Yamada, A. (2009a). Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO₄ at Room Temperature. *Advanced Functional Materials*, *19*(3), 395-403. doi: 10.1002/adfm.200801522
- Kobayashi, G., Yamada, A., Nishimura, S., Kanno, R., Kobayashi, Y., Seki, S., ... Miyashiro, H. (2009b). Shift of redox potential and kinetics in Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄. *Journal of Power Sources*, *189*(1), 397-401. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.085

- Kraytsberg, A. et Ein-Eli, Y. (2016). Conveying Advanced Li-ion Battery Materials into Practice The Impact of Electrode Slurry Preparation Skills. *Advanced Energy Materials*, 6(21), 1600655. doi: 10.1002/aenm.201600655
- Kretschmer, K., Sun, B., Xie, X., Chen, S. et Wang, G. (2016). A free-standing LiFePO₄–carbon paper hybrid cathode for flexible lithium-ion batteries. *Green Chemistry*, *18*(9), 2691-2698.
- Kuang, Y., Chen, C., Kirsch, D. et Hu, L. (2019). Thick Electrode Batteries: Principles, Opportunities, and Challenges. *Advanced Energy Materials*, 9(33), 1901457. doi: 10.1002/aenm.201901457
- Kuss, C., Liang, G. et Schougaard, S. B. (2012). Atomistic modeling of site exchange defects in lithium iron phosphate and iron phosphate. *Journal of Materials Chemistry*, 22(47), 24889-24893. doi: 10.1039/C2JM35538H
- Kuss, C., Trinh, N. D., Andjelic, S., Saulnier, M., Dufresne, E. M., Liang, G. et Schougaard, S. B. (2017). Structural Transformation of LiFePO₄ during Ultrafast Delithiation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(24), 6160-6164. doi: 10.1021/acs.jpclett.7b02569
- Kvarnström, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H. J., Kankare, J. et Ivaska, A. (1999). In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta*, 44(16), 2739-2750. doi: 10.1016/S0013-4686(98)00405-8
- Kvarnström, C., Neugebauer, H., Ivaska, A. et Sariciftci, N. S. (2000). Vibrational signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study ☆ In honour of Professor Giu0seppe Zerbi on the occasion of his 65th birthday.☆. *Journal of Molecular Structure*, *521*(1), 271-277. doi: 10.1016/S0022-2860(99)00442-1

- Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P. et Zaghib, K. (2020). Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond. *Materials*, 13(3), 801.
- Lepage, D., Michot, C., Liang, G., Gauthier, M. et Schougaard, S. B. (2011). A Soft Chemistry Approach to Coating of LiFePO₄ with a Conducting Polymer. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(30), 6884-6887. doi: 10.1002/anie.201101661
- Lepage, D., Savignac, L., Saulnier, M., Gervais, S. et Schougaard, S. B. (2019). Modification of aluminum current collectors with a conductive polymer for application in lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, 102, 1-4. doi: 10.1016/j.elecom.2019.03.009
- Lepage, D., Sobh, F., Kuss, C., Liang, G. et Schougaard, S. B. (2014). Delithiation kinetics study of carbon coated and carbon free LiFePO₄. *Journal of Power Sources*, 256, 61-65. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.054
- Levitt, M. H. (2001). Spin dynamics basics of nuclear magnetic resonance. Chichester; : John Wiley & Sons.
- Li, H., Peng, L., Wu, D., Wu, J., Zhu, Y.-J. et Hu, X. (2019). Ultrahigh-Capacity and Fire-Resistant LiFePO₄-Based Composite Cathodes for Advanced Lithium-Ion Batteries. Advanced Energy Materials, 9(10), 1802930. doi: 10.1002/aenm.201802930
- Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H. et Kuang, G. (2017). Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(9), 8017-8024. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01594

- Li, W., Long, D., Miyawaki, J., Qiao, W., Ling, L., Mochida, I. et Yoon, S.-H. (2012). Structural features of polyacrylonitrile-based carbon fibers. *Journal of Materials Science*, 47(2), 919-928. doi: 10.1007/s10853-011-5872-2
- Li, Y. (2018). A review of recent research on nonequilibrium solid solution behavior in Li_xFePO₄. *Solid State Ionics*, *323*, 142-150. doi: 10.1016/j.ssi.2018.05.026
- Li, Y., Chen, H., Lim, K., Deng, H. D., Lim, J., Fraggedakis, D., ... Chueh, W. C. (2018). Fluid-enhanced surface diffusion controls intraparticle phase transformations. *Nature Materials*, 17(10), 915-922. doi: 10.1038/s41563-018-0168-4
- Liang, Y., Zhao, C.-Z., Yuan, H., Chen, Y., Zhang, W., Huang, J.-Q., ... Zhang, Q. (2019). A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 1(1), 6-32. doi: 10.1002/inf2.12000
- Lim, J., Li, Y., Alsem, D. H., So, H., Lee, S. C., Bai, P., ... Chueh, W. C. (2016). Origin and hysteresis of lithium compositional spatiodynamics within battery primary particles. *Science*, 353(6299), 566-571. doi: 10.1126/science.aaf4914
- Liu, C., Neale, Z. G. et Cao, G. (2016). Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2), 109-123. doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.009
- Liu, D., Zhu, W., Kim, C., Cho, M., Guerfi, A., Delp, S. A., ... Zaghib, K. (2018). Highenergy lithium-ion battery using substituted LiCoPO₄: From coin type to 1 Ah cell. *Journal of Power Sources*, 388, 52-56. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.077
- Liu, H., Choe, M.-J., Enrique, R. A., Orvañanos, B., Zhou, L., Liu, T., ... Grey, C. P. (2017). Effects of Antisite Defects on Li Diffusion in LiFePO₄ Revealed by Li Isotope Exchange. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(22), 12025-12036. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02819

- Liu, H., Strobridge, F. C., Borkiewicz, O. J., Wiaderek, K. M., Chapman, K. W., Chupas, P. J. et Grey, C. P. (2014). Capturing metastable structures during highrate cycling of LiFePO₄ nanoparticle electrodes. *Science*, *344*(6191), 1252817. doi: 10.1126/science.1252817
- Liu, J., Wang, J., Yan, X., Zhang, X., Yang, G., Jalbout, A. F. et Wang, R. (2009). Long-term cyclability of LiFePO₄/carbon composite cathode material for lithium-ion battery applications. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5656-5659. doi: 10.1016/j.electacta.2009.05.003
- Loftager, S., Schougaard, S. B., Vegge, T. et García-Lastra, J. M. (2019). Density Functional Theory Study of Redox Potential Shifts in Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ Battery Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(1), 102-109. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09167
- Lu, J., Oyama, G., Nishimura, S.-i. et Yamada, A. (2016). Increased Conductivity in the Metastable Intermediate in Li_xFePO₄ Electrode. *Chemistry of Materials*, 28(4), 1101-1106. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04508
- Luo, Y.-R. (2007). Comprehensive handbook of chemical bond energies CRC press.
- Malik, R., Abdellahi, A. et Ceder, G. (2013). A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO₄ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, *160*(5), A3179-A3197. doi: 10.1149/2.029305jes
- Martha, S. K., Grinblat, J., Haik, O., Zinigrad, E., Drezen, T., Miners, J. H., ... Aurbach, D. (2009). LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄: An Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(45), 8559-8563. doi: 10.1002/anie.200903587
- Martha, S. K., Kiggans, J. O., Nanda, J. et Dudney, N. J. (2011). Advanced Lithium Battery Cathodes Using Dispersed Carbon Fibers as the Current Collector.

Journal of The Electrochemical Society, *158*(9), A1060. doi: 10.1149/1.3611436

- Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., ... Hoatson, G. (2002). Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40(1), 70-76. doi: 10.1002/mrc.984
- McConnell, V. P. (2010). Launching the carbon fibre recycling industry. *Reinforced Plastics*, 54(2), 33-37. doi: 10.1016/S0034-3617(10)70063-1
- McKinnon, W. R. (1994). Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds. Dans P. G. Bruce (dir.), *Solid State Electrochemistry* (p. 163-198). Cambridge : Cambridge University Press.
- Meethong, N., Huang, H.-Y. S., Carter, W. C. et Chiang, Y.-M. (2007a). Sizedependent lithium miscibility gap in nanoscale Li_{1-x} FePO₄. *Electrochemical and Solid State Letters*, *10*(5), A134.
- Meethong, N., Huang, H.-Y. S., Speakman, S. A., Carter, W. C. et Chiang, Y.-M. (2007b). Strain Accommodation during Phase Transformations in Olivine-Based Cathodes as a Materials Selection Criterion for High-Power Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials*, 17(7), 1115-1123. doi: 10.1002/adfm.200600938
- Miccoli, I., Edler, F., Pfnür, H. et Tegenkamp, C. (2015). The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(22), 223201. doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201
- Moradi, B. et Botte, G. G. (2016). Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(2), 123-148.
- Morin, D., Gagne-Bourque, C., Nadeau, E. et Couture, B. (2019). *Lithium-ion batteries* recycling process. WO 2019060996 A1 [Brevet international].
- Murday, J. S. et Cotts, R. M. (1968). Self Diffusion Coefficient of Liquid Lithium. *The Journal of Chemical Physics*, 48(11), 4938-4945. doi: 10.1063/1.1668160
- Nakamura, T., Sakumoto, K., Okamoto, M., Seki, S., Kobayashi, Y., Takeuchi, T., ... Yamada, Y. (2007). Electrochemical study on Mn²⁺-substitution in LiFePO₄ olivine compound. *Journal of Power Sources*, *174*(2), 435-441. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.191
- Nam, K.-W., Yoon, W.-S., Zaghib, K., Chung, K. Y. et Yang, X.-Q. (2009). The phase transition behaviors of Li_{1- x}Mn_{0. 5}Fe_{0. 5}PO₄ during lithium extraction studied by in situ X-ray absorption and diffraction techniques. *Electrochemistry communications*, *11*(10), 2023-2026.
- Newman, J. et Thomas-Alyea, K. E. (2012). *Electrochemical systems* John Wiley & Sons.
- Nishimura, S.-i., Kobayashi, G., Ohoyama, K., Kanno, R., Yashima, M. et Yamada, A. (2008). Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO₄. *Nature Materials*, *7*, 707. doi: 10.1038/nmat2251
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. et Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, *18*(5), 252-264. doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040
- Niu, J., Kushima, A., Qian, X., Qi, L., Xiang, K., Chiang, Y.-M. et Li, J. (2014). In Situ Observation of Random Solid Solution Zone in LiFePO₄ Electrode. *Nano Letters*, 14(7), 4005-4010. doi: 10.1021/nl501415b

- Opitz, A., Badami, P., Shen, L., Vignarooban, K. et Kannan, A. M. (2017). Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 685-692. doi: 10.1016/j.rser.2016.10.019
- Orikasa, Y., Maeda, T., Koyama, Y., Murayama, H., Fukuda, K., Tanida, H., ... Ogumi, Z. (2013). Direct Observation of a Metastable Crystal Phase of Li_xFePO₄ under Electrochemical Phase Transition. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(15), 5497-5500. doi: 10.1021/ja312527x
- Ouvrard, G., Zerrouki, M., Soudan, P., Lestriez, B., Masquelier, C., Morcrette, M., ... Baudelet, F. (2013). Heterogeneous behaviour of the lithium battery composite electrode LiFePO₄. *Journal of Power Sources*, 229, 16-21. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.057
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. et Goodenough, J. B. (1997a). Phospho olivines as Positive - Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal* of The Electrochemical Society, 144(4), 1188-1194. doi: 10.1149/1.1837571
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada, S. et Goodenough, J. B. (1997b). Effect of Structure on the Fe³⁺ / Fe²⁺ Redox Couple in Iron Phosphates. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5), 1609-1613. doi: 10.1149/1.1837649
- Paradise, M. et Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes Production and industrial applications. *Materials & Design*, 28(5), 1477-1489. doi: 10.1016/j.matdes.2006.03.008
- Park, Y.-k., Park, G.-g., Park, J.-g. et Lee, J.-w. (2017). Robust Free-standing Electrodes for Flexible Lithium-ion Batteries Prepared by a Conventional Electrode Fabrication Process. *Electrochimica Acta*, 247, 371-380. doi: 10.1016/j.electacta.2017.07.032

- Pecharsky, V. K. et Zavalij, P. Y. (2005). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York : Springer. Récupéré de WorldCat.org
- Perea, A., Sougrati, M. T., Ionica-Bousquet, C. M., Fraisse, B., Tessier, C., Aldon, L. et Jumas, J.-C. (2012). Operando ⁵⁷Fe Mössbauer and XRD investigation of Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄/C composites (y = 0; 0.25). *RSC Advances*, 2(5), 2080-2086. doi: 10.1039/C1RA00256B
- Peters, J. F., Baumann, M., Zimmermann, B., Braun, J. et Weil, M. (2017). The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 491-506. doi: 10.1016/j.rser.2016.08.039
- Pickering, S. J. (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *37*(8), 1206-1215. doi: 10.1016/j.compositesa.2005.05.030
- Pigliapochi, R., O'Brien, L., Pell, A. J., Gaultois, M. W., Janssen, Y., Khalifah, P. et Grey, C. P. (2019). When do Anisotropic Magnetic Susceptibilities Lead to Large NMR Shifts? Exploring Particle Shape Effects in the Battery Electrode Material LiFePO₄. *Journal of the American Chemical Society*. doi: 10.1021/jacs.9b04674
- Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A. et Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276-1290. doi: 10.1039/B613962K
- Pimenta, S. et Pinho, S. T. (2011). Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. Waste Management, 31(2), 378-392. doi: 10.1016/j.wasman.2010.09.019

- Piper, L. F. J., Quackenbush, N. F., Sallis, S., Scanlon, D. O., Watson, G. W., Nam, K. W., ... Whittingham, M. S. (2013). Elucidating the Nature of Pseudo Jahn–Teller Distortions in Li_xMnPO₄: Combining Density Functional Theory with Soft and Hard X-ray Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(20), 10383-10396. doi: 10.1021/jp3122374
- Radio-Canada. (2011, 28 mars). Des brevets d'Hydro-Québec suscitent la controverse. Récupéré de ici.radio-canada.ca/nouvelle/509546/brevets-batteries-hydro
- Ramana, C. V., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C. M. et Zaghib, K. (2009). Study of the Li-insertion/extraction process in LiFePO₄/FePO₄. *Journal of Power Sources*, 187(2), 555-564. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.042
- Ravnsbæk, D. B., Xiang, K., Xing, W., Borkiewicz, O., Wiaderek, K., Gionet, P., ... Chiang, Y.-M. (2014). Extended solid solutions and coherent transformations in nanoscale olivine cathodes. *Nano letters*, 14(3), 1484-1491.
- Recyc-Québec. (2022). Piles. Récupéré de https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/
- Reinhardt, R., Christodoulou, I., Gassó-Domingo, S. et Amante García, B. (2019). Towards sustainable business models for electric vehicle battery second use: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 245, 432-446. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.05.095
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, *192*(1), 55-69. doi: 10.1016/0921-4526(93)90108-I
- Rousse, G., Rodriguez-Carvajal, J., Patoux, S. et Masquelier, C. (2003). Magnetic Structures of the Triphylite LiFePO₄ and of Its Delithiated Form FePO₄. *Chemistry of Materials*, *15*(21), 4082-4090. doi: 10.1021/cm0300462

- Rousselot, S., Antitomaso, P., Savignac, L., Généreux, S., Taylor, L. W., Bibienne, T., ... Dollé, M. (2020). PEDOT assisted CNT self-supported electrodes for high energy and power density. *Electrochimica Acta*, 349, 136418. doi: 10.1016/j.electacta.2020.136418
- Savignac, L., Griffin, J. M. et Schougaard, S. B. (2020). Chemically Prepared Li_{0.6}FePO₄ Solid Solution as a Vehicle for Studying Phase Separation Kinetics in Li-Ion Battery Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(14), 7608-7614. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09279
- Schauerman, C. M., Ganter, M. J., Gaustad, G., Babbitt, C. W., Raffaelle, R. P. et Landi, B. J. (2012). Recycling single-wall carbon nanotube anodes from lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(24), 12008-12015. doi: 10.1039/C2JM31971C
- Schougaard, S. B. (2016). A nanoview of battery operation. *Science*, *353*(6299), 543-544.
- Shannon, R. T. et Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 25(5), 925-946.
- Singh, G. K., Ceder, G. et Bazant, M. Z. (2008). Intercalation dynamics in rechargeable battery materials: General theory and phase-transformation waves in LiFePO₄. *Electrochimica Acta*, 53(26), 7599-7613. doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.083
- Soloveichik, G. L. (2011). Battery Technologies for Large-Scale Stationary Energy Storage. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2(1), 503-527. doi: 10.1146/annurev-chembioeng-061010-114116
- Song, J., Kim, J., Kang, T. et Kim, D. (2017). Design of a Porous Cathode for Ultrahigh Performance of a Li-ion Battery: An Overlooked Pore Distribution. *Scientific Reports*, 7(1), 42521. doi: 10.1038/srep42521

- Sørland, G. H. (2014). Pulsed Field Gradient—NMR Sequences. Dans *Dynamic Pulsed-Field-Gradient NMR* (p. 1-35). Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg.
- Srinivasan, V. et Newman, J. (2004). Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, *151*(10), A1517. doi: 10.1149/1.1785012
- Stejskal, E. O. et Tanner, J. E. (1965). Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time - dependent field gradient. *The journal of chemical physics*, 42(1), 288-292.
- Tao, L., Huang, Y., Yang, X., Zheng, Y., Liu, C., Di, M. et Zheng, Z. (2018). Flexible anode materials for lithium-ion batteries derived from waste biomass-based carbon nanofibers: I. Effect of carbonization temperature. *RSC Advances*, 8(13), 7102-7109. doi: 10.1039/C7RA13639K
- Tedjar, F. et Foudraz, J. (2004). Procede de Recyclage en Melange de Piles et Batteries a Base d'anode en Lithium. *French Patent*, 2868603, A1.
- ThermoFisher. (2020). *Spectroscopy techniques* [Affiche]. Récupéré de thermofisher.com/cic
- ThermoFisher. (s. d.). *ICP-OES Systems and Technologies*. Récupéré de thermofisher.com/ca/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html
- Tiwari, S. et Bijwe, J. (2014). Surface Treatment of Carbon Fibers A Review. *Procedia Technology*, 14, 505-512. doi: 10.1016/j.protcy.2014.08.064

- Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction*, *21*(1), 67-70.
- Trinh, N. D. (2016). Les batteries lithium-ion à haute densité énergétique : nouvelle formulation et caractérisation de matériaux d'insertion substitués pour l'électrode positive (Thèse de doctorat). Université du Québec à Montréal, Montréal. Récupéré de WorldCat.org. Récupéré de archipel.uqam.ca/8730/
- Trinh, N. D., Ai, Z. W., Liang, G. et Schougaard, S. B. (2018). Structural changes in electrochemically cycled LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄. *Solid State Ionics*, *324*, 33-39. doi: 10.1016/j.ssi.2018.05.018
- Tucker, M. C., Doeff, M. M., Richardson, T. J., Fiñones, R., Reimer, J. A. et Cairns, E. J. (2002). ⁷Li and ³¹P Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance of LiFePO₄-Type Materials. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(5), A95-A98. doi: 10.1149/1.1464505
- Ulvestad, A., Singer, A., Clark, J. N., Cho, H. M., Kim, J. W., Harder, R., ... Shpyrko,
 O. G. (2015). Topological defect dynamics in operando battery nanoparticles. *Science*, 348(6241), 1344-1347. doi: 10.1126/science.aaa1313
- Van Geet, A. L. (1970). Calibration of methanol nuclear magnetic resonance thermometer at low temperature. *Analytical Chemistry*, 42(6), 679-680.
- Wang, L., Zhou, F., Meng, Y. S. et Ceder, G. (2007). First-principles study of surface properties of LiFePO4: Surface energy, structure, Wulff shape, and surface redox potential. *Physical Review B*, 76(16), 165435. doi: 10.1103/PhysRevB.76.165435
- Wang, R. et Dahn, J. (2006). Computational estimates of stability of redox shuttle additives for Li-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(10), A1922.

- Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C. W. et Richa, K. (2014). Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resources, Conservation* and Recycling, 83, 53-62.
- Wi, S., Park, J., Lee, S., Kim, J., Gil, B., Yun, A. J., ... Kim, C. (2017). Insights on the delithiation/lithiation reactions of Li_xMn_{0. 8}Fe_{0. 2}PO₄ mesocrystals in Li⁺ batteries by in situ techniques. *Nano Energy*, *39*, 371-379.
- Will, G. (2006). *Powder diffraction : the Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Berlin : Springer. Récupéré de *WorldCat.org*
- Winslow, K. M., Laux, S. J. et Townsend, T. G. (2018). A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling, 129*, 263-277. doi: 10.1016/j.resconrec.2017.11.001
- Wizansky, A. R., Rauch, P. E. et Disalvo, F. J. (1989). Powerful oxidizing agents for the oxidative deintercalation of lithium from transition-metal oxides. *Journal* of Solid State Chemistry, 81(2), 203-207.
- Wood, D. L., Li, J. et Daniel, C. (2015). Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 275, 234-242. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.019
- Wu, M., Xu, B. et Ouyang, C. (2015). Physics of electron and lithium-ion transport in electrode materials for Li-ion batteries. *Chinese Physics B*, 25(1), 018206.
- Xu, T., Wang, W., Gordin, M. L., Wang, D. et Choi, D. (2010). Lithium-ion batteries for stationary energy storage. *JOM*, *62*(9), 24-30. doi: 10.1007/s11837-010-0131-6

- Yamada, A., Koizumi, H., Sonoyama, N. et Kanno, R. (2005). Phase Change in Li_xFePO₄. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(8), A409. doi: 10.1149/1.1945373
- Yamada, A., Kudo, Y. et Liu, K.-Y. (2001). Phase Diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 \le x, y \le 1$). *Journal of The Electrochemical Society*, *148*(10), A1153. doi: 10.1149/1.1401083
- Yonemura, M., Yamada, A., Takei, Y., Sonoyama, N. et Kanno, R. (2004a). Comparative kinetic study of olivine Li x MPO 4 (M= Fe, Mn). *Journal of the Electrochemical Society*, *151*(9), A1352.
- Yonemura, M., Yamada, A., Takei, Y., Sonoyama, N. et Kanno, R. (2004b, September 1, 2004). Comparative Kinetic Study of Olivine Li_xMPO₄ (M = Fe, Mn). *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9), A1352-A1356. doi: 10.1149/1.1773731
- Yu, D. Y. W., Donoue, K., Inoue, T., Fujimoto, M. et Fujitani, S. (2006). Effect of Electrode Parameters on LiFePO₄ Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5), A835. doi: 10.1149/1.2179199
- Yu, D. Y. W., Donoue, K., Kadohata, T., Murata, T., Matsuta, S. et Fujitani, S. (2008). Impurities in LiFePO₄ and Their Influence on Material Characteristics. *Journal* of The Electrochemical Society, 155(7), A526. doi: 10.1149/1.2919105
- Yu, Y.-S., Kim, C., Liu, Y., van der Ven, A., Meng, Y. S., Kostecki, R. et Cabana, J. (2015). Nonequilibrium Pathways during Electrochemical Phase Transformations in Single Crystals Revealed by Dynamic Chemical Imaging at Nanoscale Resolution. *Advanced Energy Materials*, 5(7), 1402040. doi: 10.1002/aenm.201402040

- Zaghib, K., Dontigny, M., Guerfi, A., Charest, P., Rodrigues, I., Mauger, A. et Julien, C. M. (2011). Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of Power Sources*, 196(8), 3949-3954. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.093
- Zaghib K., Mauger J. et M., J. C. (2015). Olivine-Based Cathode Materials. Dans Z. Zhang et S. S. Zhang (dir.), *Rechargeable Batteries*. Switzerland : Springer International Publishing.
- Zhang, L. C., Hu, Z., Wang, L., Teng, F., Yu, Y. et Chen, C. H. (2013). Rice paperderived 3D-porous carbon films for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 89, 310-316. doi: 10.1016/j.electacta.2012.11.042
- Zhang, W.-J. (2011). Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, *196*(6), 2962-2970. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.113
- Zhang, W., Yu, H.-C., Wu, L., Liu, H., Abdellahi, A., Qiu, B., ... Wang, F. (2018). Localized concentration reversal of lithium during intercalation into nanoparticles. *Science Advances*, 4(1), eaao2608. doi: 10.1126/sciadv.aao2608
- Zhang, X., van Hulzen, M., Singh, D. P., Brownrigg, A., Wright, J. P., van Dijk, N. H. et Wagemaker, M. (2014). Rate-Induced Solubility and Suppression of the First-Order Phase Transition in Olivine LiFePO₄. *Nano Letters*, 14(5), 2279-2285. doi: 10.1021/nl404285y
- Zhou, L., Leskes, M., Liu, T. et Grey, C. P. (2015). Probing Dynamic Processes in Lithium-Ion Batteries by In Situ NMR Spectroscopy: Application to Li_{1.08}Mn_{1.92}O₄ Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(49), 14782-14786. doi: 10.1002/anie.201507632