

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NOUVELLE SYNTHÈSE COLLOIDALE DE NANOPARTICULES DE TYPE
OLIVINE POUR LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
SANA DHAYBI

JUIN 2010

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire 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.01-2006). 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.»

À mes parents,

À mon mari,

À ma famille.

REMERCIEMENTS

Merci Dieu pour la vie que vous m'avez donnée, pour la bonne santé que vous m'avez dédiée, pour la capacité qui m'a aidé à réaliser ce travail de recherche qui a été effectué en grande partie dans un laboratoire d'électrochimie sous la direction de Monsieur Benoît Marsan, professeur à l'Université du Québec à Montréal. Je lui exprime toute ma gratitude et mon grand respect, de m'avoir honoré en étant mon directeur de recherche et de m'avoir permis de travailler dans la plus totale liberté sous sa direction. Je le remercie vivement pour sa patience, sa confiance et son soutien financier. Je voudrais aussi mettre en avant mon immense gratitude de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche pour mes études doctorales dans le domaine des accumulateurs au lithium.

Je voudrais remercier sincèrement mon codirecteur de recherche, Dr. Amer Hammami, professeur associé à l'Université du Québec à Montréal, sans qui ce projet n'aurait pas commencé et ne serait pas terminé. Il m'a fait profiter de sa grande expérience, m'a suivi régulièrement tout au long de ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, son esprit scientifique et ses nombreux conseils amicaux. Bien au-delà de mes remerciements, j'adresse toute ma reconnaissance et ma sincère amitié envers sa femme Noura.

Je tiens à remercier vivement le professeur Dean MacNeil qui m'a très gentiment reçu au sein de son laboratoire de recherche à l'Université de Montréal pour l'utilisation de son équipement relié aux piles bouton. Je n'aurais pu arriver à mes résultats électrochimiques sans l'aide précieuse de son équipe. Mes remerciements s'adressent également à mes deux examinateurs, la professeure Gessie Brisard de l'Université de Sherbrooke et la professeure Janine Mauzeroll de l'UQÀM qui ont accepté de juger ce travail et pour toutes leurs remarques constructives apportées.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs Michel Préda, Raymond Mineau, Christophe Chabanier, Gwenaël Chamoulaud et Pierre pour m'avoir aidé, respectivement, lors des analyses de DRX, MEB/EDAX, XPS et S.A.A. Je suis très reconnaissante envers Dr. Mihai Ciprian Cirtiu, ancien stagiaire postdoctoral dans notre équipe de recherche, qui a largement contribué à l'avancement de ce travail par sa formation technique (boîte à gants, four programmable, appareil à quatre pointes, logiciel de DRX et Origin) et les nombreuses discussions pour interpréter mes résultats. Je tiens à remercier aussi ma collègue Alina Anghel: son expérience de la technique XPS a été très utile pour moi et pour tout le groupe de recherche. Je remercie aussi mon collègue Marc-André et mon voisin Mohammed Zahri d'avoir fait la mise en page de ce mémoire avec plaisir.

J'exprime toute ma gratitude à un étudiant du groupe de recherche du professeur Steen Schougaard, David Lepage, qui m'a fait profiter de ses connaissances pour la préparation des piles boutons à l'Université de Montréal et m'a donné un coup de main pour réaliser les cyclages galvanostatiques dans notre laboratoire.

Je remercie du fond du cœur l'ensemble de l'équipe de recherche du professeur Dean MacNeil, dont Laure Devigne et Serge Lavallée, et particulièrement la belle Isadora Reis: qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, sans elle je n'aurais jamais pu caractériser électrochimiquement les piles que j'ai fabriquées.

Je n'oublie pas non plus Sahar pour son amitié et tous les beaux moments partagés ensemble durant son travail à l'UQÀM.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues de bureau et les personnes du laboratoire, avec qui j'ai vécu de bons moments; j'en conserve de bons souvenirs: Alexandre, Hayet, Héroïse, Nathalie, Rachid, Fatima et Maude (dont la présence mettait de la bonne humeur et de l'ambiance au labo).

Je veux aussi adresser mes remerciements à mes amis à l'extérieur de l'UQÀM: Mireille Alameddine, Noha Sabbouh, Alaa Masarani, Lorda El Boustani qui m'ont encouragé. Grand merci à mes voisines Akila et Khaoula qui ont gardé mon bébé dans les moments où j'en avais besoin.

Et voilà qu'arrive ma grande famille: mes chers parents (Samih et Najat Dhaybi) qui m'ont permis de devenir ce que je suis grâce à leur bonne éducation. Mes nombreux frères et sœurs (le professeur Ahmad qui m'a aidé à trouver des références importantes et sa femme Rania, la belle enseignante Fatin et son mari, l'ingénieur Abdelqader, l'informaticienne Safaa et son mari, le grand businessman Abdelnasser, l'infirmière Wafaa et son mari, l'avocat Zakariya, mon meilleur frère Mohammad le politicien, l'ingénieur Mostafa, le comptable Hussein et les deux biologistes Fatima et Khuder Dhaybi). Un grand merci spécial à ma petite famille: mon chéri Ahmad, qui a eu un rôle très important dans cette étape, pour sa bonne humeur et son grand amour, et mes enfants (Nasreddine, Lyne et mon bébé Mohamad qui m'a supporté 9 mois durant mon travail au laboratoire).

Merci Dieu de m'avoir offert la voix avec laquelle je peux exprimer oralement ma gratitude et mes chaleureux remerciements aux gens que j'ai vraiment aimés et je leur dirai avec toute la simple vérité:

Merci

شكراً

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES.....	xii
RÉSUMÉ	xvii
CHAPITRE I.....	1
Introduction.....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Les différents types d'accumulateurs.....	4
1.2.1 Les accumulateurs plomb-acide.....	4
1.2.2 Les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-fer	5
1.2.3 Les accumulateurs nickel-hydrure métallique	7
1.2.4 Les accumulateurs au lithium	8
1.2.4.1 Les accumulateurs lithium-métal	9
1.2.4.2 Les accumulateurs lithium-polymère.....	11
1.2.4.3 Les accumulateurs lithium-ion.....	11
1.2.5 Comparatif.....	14
1.3 La technologie lithium-ion.....	14
1.3.1 L'anode	17
1.3.2 L'électrolyte	19
1.3.2.1 Les solvants organiques	20
1.3.2.2 Les sels de lithium.....	22
1.3.3 La cathode	22
1.3.3.1 Les matériaux lamellaires LiMO_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	23
1.3.3.2 Les matériaux de structure spinelle: LiMn_2O_4	24
1.3.3.3 Les olivines: LiMXO_4	25
1.4. Phosphate de fer lithié: LiFePO_4	25

1.4.1	Caractéristiques	25
1.4.2	Mécanisme d'insertion et de désinsertion du Li	26
1.4.3	Structure de LiFePO_4	29
1.4.4	Voies de synthèse de LiFePO_4	33
1.4.4.1	Synthèse par voie solide	34
1.4.4.2	Synthèse par voie hydrothermale	35
1.4.4.3	Synthèse par co-précipitation	36
1.5.	Les objectifs du mémoire	37
CHAPITRE II		40
Matériel et Méthodes.....		40
2.1	Synthèse de LiFePO_4	40
2.1.1	Matières premières et équipements.....	41
2.1.2	Procédures	42
2.1.2.1	Procédure A (à deux étapes)	42
2.1.2.2	Procédure B (à une seule étape)	44
2.2	Caractérisations physico-chimiques.....	45
2.2.1	Diffraction des rayons X	45
2.2.2	Microscopie électronique à balayage	48
2.2.3	Spectroscopie par dispersion d'énergie X.....	50
2.2.4	Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme	51
2.2.5	Spectroscopie du photoélectron X	53
2.3	Caractérisation électronique de LiFePO_4	54
2.4	Caractérisation électrochimique.....	57
2.4.1	Cellule en verre (LiFePO_4 LiTFSI-EC/DMC Li).....	57
2.4.2	Pile bouton (LiFePO_4 LiPF_6 -EC/DMC Li).....	59
2.4.3	Caractérisation galvanostatique	62
2.4.4.	Voltampérométrie cyclique.....	64
CHAPITRE III		65
Caractérisations physico-chimiques et électriques.....		65
3.1	Procédure A.....	65
3.1.1	Diffraction des rayons X	65
3.1.2	Caractérisation par microscopie électronique à balayage	73
3.1.3	Spectroscopie par dispersion d'énergie X.....	76
3.1.4	Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme	78

3.1.5	Spectroscopie du photoélectron X	78
3.1.6	Conductivité électronique	89
3.2	Procédure B.....	89
3.2.1	Diffraction des rayons X	89
3.2.2	Microscope électronique à balayage	93
3.2.3	Spectroscopie par dispersion d'énergie X.....	96
3.2.4	Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme	97
3.2.5	Spectroscopie du photoélectron X	97
3.2.6	Conductivité électronique du LiFePO_4	104
CHAPITRE IV		105
Caractérisations électrochimiques.....		105
4.1	Voltampérométrie cyclique.....	105
4.2	Cyclages galvanostatiques	109
CHAPITRE V		123
Conclusion		123
5.1	Travaux futurs	127
Bibliographie.....		129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Capacités spécifiques théoriques de quelques couples redox	8
Tableau 2. Caractéristiques principales des différents types d'accumulateurs.....	16
Tableau 3. Propriétés physico-chimiques de principaux solvants organiques utilisés dans les accumulateurs au lithium à 25°C.....	21
Tableau 4. Paramètres de maille de LiFePO_4 et FePO_4	30
Tableau 5. Réactifs utilisés pour la synthèse de LiFePO_4	41
Tableau 6. Distance interplanaire (d), largeur à mi-hauteur (LMH) et intensité du pic associé au plan (101) de la phase LiFePO_4 en fonction de la température de recuit (procédure de synthèse A).....	67
Tableau 7. Intensité de l'un des pics les plus intenses des produits secondaires Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en fonction de la température de recuit (procédure de synthèse A).....	69
Tableau 8. Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des distances interplanaires (d) et des intensités relatives associées aux plans diffractés ($20^\circ < 2\theta < 50^\circ$) de la phase LiFePO_4 synthétisée (procédure A) et recuite sous vide à 500°C pendant 1 h	71
Tableau 9. Paramètres de maille et volume de la cellule unitaire du système cristallin orthorhombique calculés à partir des plans réticulaires (101), (211) et (311) pour un échantillon de LiFePO_4 (procédure de synthèse A) recuit sous vide à 500°C pendant 1 h.....	72
Tableau 10. Proportion atomique des éléments C, O, P, Cl et Fe dans le LiFePO_4 synthétisé par la procédure A.....	77
Tableau 11. Comparaison entre les intensités relatives de LiFePO_4 synthétisé par la procédure B avec ceux du standard.....	92
Tableau 12. Paramètres de maille et volume de la cellule unitaire du système cristallin orthorhombique calculés à partir des plans réticulaires (101), (211) et (311) pour des échantillons de LiFePO_4 (procédures de synthèse A et B) recuits sous vide à 500°C (A) et 550°C (B) pendant 1 h.....	93

Tableau 13. Proportion atomique des éléments C, O, P et Fe dans le LiFePO_4 synthétisé par la procédure B	97
Tableau 14. Valeurs des potentiels de pic d'oxydation (E_{ox}), de réduction (E_{red}), des différences de potentiel entre E_{ox} et E_{red} (ΔE_p), et des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) tirées des voltampérogrammes cycliques de la Figure 43	108
Tableau 15. Valeurs des potentiels de pic d'oxydation (E_{ox}), de réduction (E_{red}), des différences de potentiel entre E_{ox} et E_{red} (ΔE_p), et des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) tirées des voltampérogrammes cycliques de la Figure 42	110

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Dépôt dendritique de lithium dans le cas du système Li métal LiTFSI-EC/DMC LiFePO ₄ , mis en jeu après 10 cycles de charge/décharge.	10
Figure 2.	Mécanisme de charge/décharge dans les accumulateurs lithium-ion. ³⁸ HLi et MLi représentent, respectivement, le lithium intercalé dans le matériau hôte de l'anode (H) et de la cathode (M).	13
Figure 3.	a et b: Production mondiale des accumulateurs entre les années 1994 et 2004 en dollars US et en millions d'unités. ³⁹	15
Figure 4.	Structure du graphite. ²⁸	19
Figure 5.	Courbe de charge/décharge en fonction de la quantité de lithium intercalé et du nombre de cycles pour Li _{1-y} FePO ₄ à un courant de 2,1 mA/g. ⁸¹	27
Figure 6.	La diffusion du lithium à l'intérieur de la structure de LiFePO ₄ / FePO ₄ . ⁸¹	28
Figure 7.	Structures cristallographiques de LiFePO ₄ et de FePO ₄ (bleu: lithium, rose violet: octaèdre FeO ₆ et vert: tétraèdre PO ₄). ⁸¹	30
Figure 8.	Diffusion des ions lithium dans la structure de LiFePO ₄ . ⁹¹	31
Figure 9.	Comparaison des distances interatomiques dans les structures LiFePO ₄ (A) et FePO ₄ (B) mettant en relief les fortes distorsions. ⁹¹	32
Figure 10.	Molécule de N-méthylimidazole (NMI), C ₄ H ₆ N ₂	38
Figure 11.	Précipitation de LiFePO ₄ dans la solution préparée.	44
Figure 12.	Représentation du phénomène de diffraction des rayons X sur des plans cristallins d'indices de Miller (<i>hkl</i>) et de distance inter-réticulaire <i>dhkl</i> . ¹⁰³	46
Figure 13.	Émission des principaux types d'électrons à la suite de l'impact d'un faisceau d'électrons incidents sur la surface d'un échantillon. ¹⁰⁴	49
Figure 14.	Absorption et émission atomique suite à l'interaction de l'énergie rayonnante avec l'atome. ¹⁰⁵ W _i est le niveau d'énergie à l'état fondamental et W _j est le niveau d'énergie à l'état excité.....	51

Figure 15. Schéma de montage à 4 pointes (van der Pauw) en contact avec un disque plat de LiFePO_4	56
Figure 16. Cellule électrochimique en verre avec les trois électrodes.	58
Figure 17. Certains des composants utilisés pour réaliser une pile bouton.....	60
Figure 18. Machine à épandage automatique utilisée pour déposer la suspension fluide contenant le LiFePO_4/C sur un feuillard d'aluminium.	61
Figure 19. Spectres de diffraction des rayons X des échantillons obtenus en employant la procédure de synthèse A suivie d'un recuit sous vide à 200°C (1 h30: courbe en noir), 300°C (1 h30: courbe en rouge), 400°C (1 h30: courbe en bleu) et 500°C (1 h: courbe en vert). Identification des phases LiFePO_4^{108} , $\text{Li}_3\text{PO}_4^{110}$, FePO_4^{109} , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7^{111}$ et Fe_2O_3 tirée de la littérature.....	66
Figure 20. Diffractogramme des particules de LiFePO_4 obtenues en employant la procédure de synthèse A et recuites sous vide à 500°C pendant 1 h. Identification des phases LiFePO_4^{108} , $\text{Li}_3\text{PO}_4^{110}$, FePO_4^{109} et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7^{111}$ tirée de la littérature.....	68
Figure 21. Photos du changement de couleur se produisant lors de la variation de la température de recuit du matériau synthétisé en employant la procédure A. De gauche à droite: 200°C , 300°C , 400°C et 500°C	70
Figure 22. Micrographies des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C sous vide pendant 1 h, à différents grossissements: (a) 1 200x ; (b) 50 000x.....	74
Figure 23. Micrographies des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C sous vide pendant 1 h, à différents grossissements: (a) 70 000x, et (b) 90 000x.....	75
Figure 24. Spectre EDX des particules de LiFePO_4 recuites à 500°C	76
Figure 25. Spectre XPS survol des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).	80
Figure 26. Spectre XPS déconvolué de l'élément carbone 1s pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).	81

Figure 27. Spectre XPS déconvolué de l'élément Lithium 1s pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).	82
Figure 28. Spectre XPS déconvolué des orbitales Fe $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{1/2}$ pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).	84
Figure 29. Spectre XPS déconvolué de l'élément phosphore 2p pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).	85
Figure 30. Spectre XPS déconvolué de l'élément d'oxygène 1s pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).	87
Figure 31. Spectre XPS déconvolué de l'élément azote 1s présent à la surface des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr.)	88
Figure 32. Superposition de deux spectres de LiFePO_4 recuit à 500°C sous vide pendant 1 h: l'un synthétisé par la procédure A (a) et l'autre synthétisé par la procédure B (b).	90
Figure 33. Diffractogramme des particules de LiFePO_4 synthétisé par la procédure B et recuites à 550°C sous vide (1 h).	91
Figure 34. Micrographies des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure B et recuites à 550°C sous vide (1 h), à différents grossissements: (a) 50 000x ; (b) 100 000x ; (c) 100 000x, zone différente.	94
Figure 35. Micrographie de particules de LiFePO_4 synthétisées par voie hydrothermale prélevée de la littérature. ¹¹⁷	95
Figure 36. Spectre EDX et composition élémentaire de volume des particules de LiFePO_4 recuites à 550°C sous vide (1 h).	96
Figure 37. Spectre XPS déconvolué de l'élément carbone 1s pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).	99
Figure 38. Spectre XPS déconvolué de l'élément lithium 1s pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).	100

- Figure 39. Spectre XPS déconvolué de l'orbitale $2p_{3/2}$ (moins énergétique) et $2p_{1/2}$ (plus énergétique) de l'élément fer pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h). 101
- Figure 40. Spectre XPS déconvolué de l'élément phosphore 2p pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h). 102
- Figure 41. Spectre XPS déconvolué de l'élément oxygène 1s pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h)..... 103
- Figure 42. Spectre XPS déconvolué de l'élément azote 1s présent à la surface pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites à 550°C sous vide (1 h). 104
- Figure 43. Voltampérogrammes cycliques d'une pile bouton de configuration $\text{LiFePO}_4\text{-C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode avec 5% m/m de noir de carbone. $T = 20^\circ\text{C}$ et vitesse de balayage = 0,25 mV/s. 107
- Figure 44. Voltampérogrammes cycliques d'une pile bouton de configuration $\text{LiFePO}_4\text{-C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode avec 10% m/m de noir de carbone. $T = 20^\circ\text{C}$ et vitesse de balayage = 0,25 mV/s. 109
- Figure 45. Courbe (charge/décharge) galvanostatique pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 non-carboné et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,070 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ 111
- Figure 46. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge en fonction du nombre de cycles d'une pile contenant LiFePO_4 non-carboné, réalisés en régime C/10 ($J = 0,070 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$ 112
- Figure 47. Courbes de charge et de décharge réalisées à température ambiante pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode de LiFePO_4 avec 5% m/m de noir de carbone et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,091 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ 113

- Figure 48. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge en fonction du nombre de cycles d'une pile contenant LiFePO_4 avec 5% de noir de carbone, réalisés en régime C/10 ($J = 0,069 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$ 115
- Figure 49. Courbes de charge et de décharge réalisées à température ambiante pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode de LiFePO_4 avec 10% m/m de noir de carbone et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,055 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ 116
- Figure 50. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge sur 4 cycles d'une pile contenant LiFePO_4 avec 10% de noir de carbone, réalisés en régime C/10 ($J = 0,038 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$ 118
- Figure 51. Courbe (charge/décharge) galvanostatique pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 avec 10% de carbone et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,038 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$ 119
- Figure 52. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge sur 12 cycles d'une pile contenant LiFePO_4 avec 10% de noir de carbone, réalisés en régime C/10 ($J = 0,038 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$ 120
- Figure 53. Courbe (charge/décharge) galvanostatique pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 avec 10% de carbone et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,040 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$ 121
- Figure 54. Courbes de charge réalisées en mode galvanostatique à température ambiante pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiTFSI 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 sans ajout de carbone et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,142 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ 122

RÉSUMÉ

L'augmentation de la consommation mondiale d'énergie électrique constitue un sujet scientifique intéressant pour la mise au point de nouveaux systèmes de stockage d'énergie. Parmi ces systèmes figurent les accumulateurs au lithium qui présentent un grand intérêt en raison de leur grande densité d'énergie massique et volumique. De nombreuses études sont orientées vers la technologie lithium-ion, menées sur les matériaux d'électrode positive (cathode), négative (anode) et les électrolytes. Notre travail vise à étudier l'un des matériaux de cathode les plus prometteurs de la famille des olivines, notamment le LiFePO_4 , en raison de son faible coût, sa faible toxicité et son potentiel d'opération autour de 3,5 V vs Li/Li^+ qui le rend stable dans la majorité des électrolytes usuels. Dans la littérature, les recherches s'orientent vers le matériau composite LiFePO_4/C pour contourner le problème de la limitation d'intercalation et de désintercalation du lithium au cours des cyclages, provenant de la faible conductivité électronique et ionique du LiFePO_4 .

Dans cette étude, nous proposons d'obtenir des nanoparticules de LiFePO_4/C par une nouvelle voie colloïdale et d'optimiser les performances électrochimiques d'une pile contenant ce matériau de cathode, en étudiant l'influence de l'ajout de carbone sur ses propriétés électrochimiques. Pour ce faire, deux procédures de synthèse (A et B) ont été développées, l'une à deux étapes et l'autre à une seule étape. Les deux procédures consistent à utiliser l'hydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4) et le chlorure ferreux (FeCl_2) comme précurseurs de LiFePO_4 tout en optimisant les conditions de préparation. Cette synthèse consiste à solubiliser les deux sels dans un solvant organique polaire, le N-méthylimidazole (NMI). Le précipité obtenu est ensuite recuit sous vide à différentes températures dans le but d'obtenir des nanoparticules de LiFePO_4 carbonées, pures et bien cristallisées.

Les particules obtenues par les deux procédures ont été caractérisées physico-chimiquement (cristallinité, morphologie, stœchiométrie et composition de surface). La diffraction des rayons X a montré que l'échantillon préparé par la voie A contient des phases secondaires cristallines, la proportion des impuretés diminuant significativement lorsque la température de recuit augmente et atteignant de 3 à 5% à 500°C. Afin d'améliorer les caractéristiques du composé LiFePO_4/C , une modification de la méthode de synthèse a été apportée (procédure B). Contrairement à la procédure A, cette nouvelle procédure conduit à la formation de LiFePO_4 hautement cristallin exempt d'impuretés. Des particules d'un diamètre moyen de 50 nm, de stœchiométrie $\text{Li}_{1,06}\text{FeP}_{1,04}\text{O}_{4,34}$ (après recuit sous vide à 550°C), sont obtenues. Ces particules sont extrêmement conductrices ($1,4 \times 10^{-3}$ S/cm à 22°C) grâce à un contenu en carbone de l'ordre de 33% provenant de la dégradation thermique du solvant NMI lors du recuit.

Le matériau LiFePO_4/C provenant de la procédure B et recuit sous vide à 550°C a été caractérisé en cellule électrochimique et dans des piles bouton. L'influence de l'ajout de noir de carbone au matériau actif sur les performances électrochimiques des cathodes a été étudiée. Les études voltampérométriques ont indiqué une bonne stabilité électrochimique du matériau actif. Des piles bouton de configuration $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ ont été caractérisées en mode galvanostatique et cyclées entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ à un régime de courant lent (C/10). L'ajout de 10 % de noir de carbone au matériau de cathode donne une pile plus efficace que celle avec 5%. Les capacités spécifiques correspondant au 12^e cycle sont de 42 mAh/g (0% C), 104 mAh/g (5% C) et 157 mAh/g (10% C). Le ratio Décharge/Charge étant de $\sim 1,0$, cela implique que la quantité d'ions lithium extraite de la structure du matériau lors de la charge est égale à la quantité d'ions lithium insérés lors de la décharge (excellente réversibilité électrochimique).

Les capacités obtenues dans ce travail sont généralement plus élevées que celles tirées de la littérature (méthodes de synthèse différentes) pour des piles de composition similaire et avec des taux de charge/décharge semblables. La plus faible dimension des particules de LiFePO_4 obtenues dans ce travail contribue certainement à ces résultats.

Mots clés : Phosphate de fer lithié, LiFePO_4/C , N-méthylimidazole (NMI), voie colloïdale, accumulateur lithium-ion, cyclages galvanostatiques.

CHAPITRE I

Introduction

1.1 Généralités

L'électricité est une forme d'énergie très pratique à utiliser, mais plutôt difficile à stocker en raison du manque de matériaux adéquats. À l'heure actuelle, la diminution des ressources de l'énergie combustible fossile (charbon, pétrole, gaz) et la demande que cela engendre sur les énergies renouvelables (hydraulique, biomasse, solaire, éolien, géothermie et marée-motrice) stimulent la recherche de nouvelles technologies plus respectueuses de l'environnement et ouvrent la voie au développement de systèmes de stockage de l'électricité plus efficaces (piles à combustible et accumulateurs) en termes de puissance, de capacité, de densité énergétique, de rapidité, de charge et de fiabilité. Ces technologies nécessitent le développement de nouveaux matériaux mieux adaptés aux fonctions recherchées et font appel à des solutions innovantes pour augmenter les performances et faire baisser les coûts.

De plus, la perspective du marché automobile (véhicules électriques ou hybrides) associée au développement des nouvelles technologies¹, ainsi que l'avènement des ordinateurs portables, des téléphones cellulaires, des caméscopes, des appareils photos numériques et des appareils médicaux ou industriels, ont entraîné une demande croissante pour les dispositifs électrochimiques rechargeables.²⁻

³ Ceux-ci doivent être des sources d'alimentation fiables en toutes circonstances

(température et pression), puissantes, à forte autonomie et évidemment bon marché. Cette demande exige une modification importante des types d'accumulateurs utilisés.

Deux catégories de générateurs électrochimiques existent. Les générateurs primaires sont des produits d'un usage unique, donc qui ne peuvent être utilisés qu'une seule fois grâce à une réaction de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique durant leur décharge. Par contre, les générateurs secondaires (piles rechargeables ou accumulateurs) peuvent être chargés/déchargés plusieurs fois grâce à la réversibilité des réactions électrochimiques d'oxydo-réduction mises en jeu.⁴

D'une façon générale, un accumulateur est constitué d'une électrode négative (ou anode, électrode où a lieu le processus d'oxydation), une électrode positive (ou cathode, électrode où a lieu le processus de réduction), un milieu électrolytique et un circuit extérieur. Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs paramètres caractéristiques essentiels, notamment le potentiel V , la capacité Q , l'énergie W , la puissance P et la durée de vie en cyclage. La capacité, l'énergie et la puissance peuvent être rapportées au volume ou à la masse de matériau actif du générateur.

Le potentiel, V , est la tension fournie par la pile au cours de la décharge, il est exprimé en volts (V). Le potentiel moyen (V_m) est défini de la façon suivante: ⁵

$$V_m = \left(I/t_D \right) \int_0^{t_D} V dt \quad [1.1]$$

où t_D (h) représente le temps nécessaire pour une décharge de la pile.

Le potentiel en circuit ouvert (V_{co}) correspond au potentiel de la pile mesuré dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

La capacité, Q , d'un générateur électrochimique est la quantité d'électricité que fournit la pile en Ampère-heure (A.h), elle est proportionnelle à la stœchiométrie de l'intercalant et donnée par la formule suivante, tirée de la loi de Faraday:⁵

$$Q = \int_0^{t_D} I(t) dt = \frac{F \Delta x}{3600 M} m \quad [1.2]$$

où I (A) est le courant traversant le générateur, t (h) le temps de passage du courant, t_D (h) la durée de la décharge, F la constante de Faraday (96 485 C/mol), Δx le nombre d'électrons échangés par mole de matériau électrochimiquement actif, M (g/mol) la masse molaire du matériau actif et m (g) la masse du matériau actif.

L'énergie, W , est le produit de la capacité Q et du potentiel moyen V_m ; elle est exprimée en Watt-heure (W.h) et est donnée par la formule suivante:⁵

$$W = \int_0^{t_D} V(t) I(t) dt \quad [1.3]$$

où V (V) est le potentiel du générateur, I (A) le courant traversant le générateur, t (h) le temps de passage du courant et t_D (h) la durée de la décharge.

La puissance, P , est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps; elle représente l'aptitude du générateur à fournir rapidement de l'énergie et s'exprime en Watt (W) à l'aide de la relation suivante:⁵

$$P = \frac{1}{t_D} \int_0^{t_D} V(t) I(t) dt \quad [1.4]$$

La durée de vie en cyclage est le nombre de cycles de charge/décharge lié au degré de réversibilité des réactions d'oxydo-réduction effectuées par le générateur électrochimique.

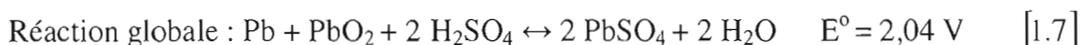
1.2 Les différents types d'accumulateurs

Dans cette section, quelques généralités sur les différents accumulateurs sont présentées, et plus particulièrement les accumulateurs au lithium qui sont à l'heure actuelle parmi les plus performants.

1.2.1 Les accumulateurs plomb-acide

Le premier accumulateur, ayant une utilisation pratique, a été mis au point par Raymond Gaston Planté en 1859.⁶⁻⁷ Cette pile rechargeable représente environ 60% de tous les accumulateurs vendus dans le monde⁸; elle est donc considérée comme une technologie majeure pour le stockage de l'énergie. Cela est dû au fait que cette technologie permet d'assurer une source d'énergie continue et fiable, que son coût d'investissement est faible, que ses matériaux peuvent être recyclés à plus de 97 % et que son domaine d'applications est intéressant. Notamment, elle est utilisée pour le démarrage et l'éclairage des véhicules, les chariots élévateurs, les sous-marins et les alimentations de secours.⁹⁻¹⁰

Cet accumulateur est constitué d'une électrode négative en plomb, d'une électrode positive en dioxyde de plomb (PbO_2) et d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) comme électrolyte. Durant la décharge de l'accumulateur, les réactions qui se déroulent au niveau de ces deux électrodes et la réaction globale sont les suivantes:⁸



Le potentiel en circuit ouvert de cet accumulateur est de 2,04 V à 25°C. Lors de la recharge, les réactions inverses se produisent. Malgré sa bonne cyclabilité, la disponibilité de sa matière première (le plomb), la possibilité du recyclage de ses différents éléments et sa puissance massique élevée (200 W/kg)¹¹, cette pile comporte plusieurs inconvénients: la haute toxicité du plomb, son poids élevé, l'emploi d'un liquide très corrosif (acide sulfurique), sa faible densité d'énergie massique (~40 Wh/kg)¹¹, sa faible durée de vie (entre 50 et 500 cycles de charge/décharge)¹² et sa performance moyenne aux températures inférieures à -10°C. D'autre part, la formation de dioxygène et de dihydrogène par électrolyse de l'eau, lors de surcharges, peut provoquer l'explosion de l'accumulateur. Tous ces problèmes ont conduit au développement d'accumulateurs alcalins de plus grande capacité, notamment les accumulateurs nickel-cadmium, nickel-fer et nickel-hydrure métallique.

1.2.2 Les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-fer

La pile nickel-cadmium (Ni-Cd), inventée en 1899 par Jungner en Suède, et la pile nickel-fer (Ni-Fe), développée par Edison en 1901¹³, forment un grand segment du marché des piles rechargeables. Elles sont couramment employées dans les appareils qui nécessitent de grandes recharges tels que les outils électriques portables et légers, les téléphones sans fils et les diapositifs d'alimentation de secours. Ces piles sont constituées d'une anode en cadmium ou en fer, d'une cathode en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) et d'un milieu électrolytique aqueux alcalin contenant du KOH

concentré.¹⁴ Pour l'accumulateur Ni-Cd, les réactions aux électrodes qui se déroulent au cours de la décharge sont les suivantes:



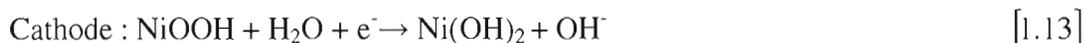
Les réactions globales des deux accumulateurs (Ni-Cd et Ni-Fe) en mode de décharge sont les suivantes:



Lors de la recharge, les réactions inverses se produisent. Malgré le fait que ces accumulateurs se caractérisent par une grande fiabilité, une grande cyclabilité (nombre élevé de cycles charge-décharge), une puissance élevée après décharge partielle, de très bonnes performances à des températures inférieures à 0°C et de très faibles taux d'autodécharge, leur densité d'énergie massique, actuellement de 40 Wh/kg, demeure relativement faible.¹² De plus, les ressources de nickel sont limitées, ce métal est toxique (mais pas autant que le cadmium qui est un élément très nocif pour la santé et l'environnement) et difficile à recycler. Enfin, une autre difficulté de ces accumulateurs réside dans l'effet mémoire qui en diminue les performances. L'effet mémoire est un phénomène physico-chimique qui fait qu'après un certain nombre de cycles charge/décharge, l'accumulateur ne peut plus se décharger au-delà de la valeur normalement attendue, en raison d'une transformation graduelle de la structure cristalline en une nouvelle structure dégradée.

1.2.3 Les accumulateurs nickel-hydrure métallique

Au début des années 90, principalement sous l'impulsion des constructeurs japonais d'équipements portables (caméscopes, ordinateurs, téléphones) et avec la croissance du marché de ces équipements, une nouvelle technologie moins polluante (accumulateur nickel-hydrure métallique, symbolisé Ni-MH) a émergé. Cet accumulateur est composé d'une cathode en oxyhydroxyde de nickel, d'une anode en alliage métallique (par exemple du nickel de lanthane, LaNi_5) capable de réaliser une réaction d'absorption/désorption d'hydrogène sous forme d'un hydrure métallique (MH), d'un séparateur et d'un milieu électrolytique aqueux alcalin contenant du KOH concentré. Cette pile permet d'atteindre une densité d'énergie massique supérieure à celle des autres accumulateurs déjà mentionnés ($\sim 80 \text{ Wh/kg}$)¹². Voici les réactions d'électrodes en mode de décharge ainsi que la réaction globale:



Cette technologie tend à remplacer les accumulateurs Ni-Cd parce qu'elle est moins polluante (l'avantage de ne pas utiliser de cadmium), présente une densité d'énergie accrue et son effet mémoire est très faible.¹⁵ Il est à noter que cet accumulateur possède une grande capacité et peut effectuer plus de 500 cycles de charge/décharge, mais sa densité d'énergie est inférieure à celle des piles lithium-ion.¹⁶ D'autre part, les matériaux de l'électrode négative ont un coût élevé et se caractérisent par un taux d'autodécharge élevé, surtout au-dessus de la température ambiante.

1.2.4 Les accumulateurs au lithium

L'évolution des systèmes portables demande une miniaturisation de l'accumulateur. Pour cela, des générateurs électrochimiques à base de lithium métallique sont de bonnes alternatives grâce à la bonne caractéristique physico-chimique de l'élément Li.¹⁷ La petite taille du lithium, qui est le métal le plus léger et le plus réducteur du tableau périodique, avec une masse molaire de 6,941 g/mol et une masse volumique de 0,53 g/cm³, permet d'atteindre une énergie spécifique supérieure à celle des autres systèmes, ainsi qu'une capacité spécifique plus élevée que celle des autres couples redox¹⁸⁻¹⁹ (Tableau 1). Le potentiel thermodynamique du couple redox Li⁺/Li est plus négatif que celui des autres couples, son potentiel standard étant de -3,04 V/ENH à 25°C, où ENH représente l'électrode normale d'hydrogène.

Tableau 1. Capacités spécifiques théoriques de quelques couples redox¹⁸⁻¹⁹

Couple redox	Ag ⁺ /Ag	Pb ²⁺ /Pb	Cd ²⁺ /Cd	Ni ³⁺ /Ni ²⁺	Na ⁺ /Na	Li ⁺ /Li
Capacité spécifique [A.h/kg]	249	258	477	913	1165	3860

En général, ce type d'accumulateur dispose d'une électrode négative constituée de lithium métallique et d'une électrode positive renfermant un matériau hôte (H) non-lithié permettant d'intercaler les ions lithium. Ces deux électrodes sont séparées par un électrolyte liquide ou solide. Pendant la décharge, l'anode assure la fourniture des ions Li⁺ par l'oxydation électrochimique du lithium métallique. Ces ions migrent vers la cathode en traversant le milieu électrolytique et viennent s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau de cathode.



* [H] : structure hôte

La diffusion de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est associée au passage d'un électron dans le circuit externe produit par l'oxydation de l'anode. Ce processus électrochimique génère ainsi un courant électrique et libère une densité d'énergie spécifique, proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium intercalé dans le matériau de cathode. Lors de la recharge, les processus inverses se produisent (désinsertion du lithium de la cathode devenue anode, migration des ions Li^+ vers l'anode devenue cathode et dépôt de lithium métallique à cette électrode).

Les accumulateurs au lithium peuvent être divisés en trois catégories: les accumulateurs lithium-métal, les accumulateurs lithium métal polymère et les accumulateurs lithium-ion.

1.2.4.1 Les accumulateurs lithium-métal

Le premier accumulateur au lithium conçu et commercialisé en 1976 par Whittingham²⁰ était $\text{Li}_x\text{TiS}_2/\text{Li}$ constitué de lithium métallique comme électrode négative, d'un métal de transition de structure lamellaire tel que TiS_2 comme électrode positive et d'un milieu électrolytique organique. Ce dispositif présentait de nombreux avantages.

L'anode, basée sur l'élément lithium, possède un faible poids atomique et un grand pouvoir réducteur, ce qui permet d'augmenter la densité d'énergie de la pile. Le matériau de cathode peut intercaler les ions lithium dans le réseau cristallin, entre

les feuillets S-Ti-S, grâce à sa structure bidimensionnelle. Toutefois, l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative rendait les piles Li-métal moins performantes et présentait des problèmes de sécurité liés à la grande réactivité de l'électrolyte vis-à-vis du lithium métallique. De plus, au bout de quelques cycles de recharge, les ions Li^+ se déposent à l'électrode et tendent à s'agglomérer de façon irrégulière. Cela forme des dendrites (Figure 1) entraînant des court-circuits entre l'anode et la cathode. Par conséquent, la performance de l'accumulateur au niveau de la capacité et du cyclage est largement réduite. La combustion rapide du lithium, provenant du dépôt dendritique qui engendre un court-circuit interne et un échauffement de l'accumulateur, entraîne par la suite l'explosion de ce dernier.²¹⁻²²

Afin d'augmenter la performance de la pile, la recherche de nouveaux systèmes électrochimiques est orientée vers l'amélioration de la sécurité au niveau de l'interface anode/électrolyte. Pour cela, deux nouveaux types d'accumulateurs sont apparus sur le marché, soit l'accumulateur Li-polymère, qui utilise un électrolyte polymère à la place de l'électrolyte liquide²³, et l'accumulateur Li-ion qui substitue le lithium métallique par un composé d'insertion du lithium au niveau de l'électrode négative²⁴⁻²⁵⁻²⁶.



Figure 1. Dépôt dendritique de lithium dans le cas du système Li métal|LiTFSI-EC/DMC|LiFePO₄, mis en jeu après 10 cycles de charge/décharge.

1.2.4.2 Les accumulateurs lithium-polymère

L'accumulateur Lithium Métal-Polymère (LMP) est un système entièrement solide formé de deux électrodes séparées par un milieu électrolytique polymère solide constitué d'un sel de lithium solvaté par un copolymère de haute masse molaire souvent à base de polyoxyde d'éthylène (POE) afin de limiter la formation de dendrites. La fonction éther et les doublets libres de l'oxygène du POE lui confèrent les propriétés d'une base de Lewis. Cela permet de stabiliser les ions Li^+ à l'intérieur de la structure hélicoïdale du polymère, ce qui atténue la croissance des dendrites.²⁷⁻²⁸ Ce type d'accumulateur nécessite une température de fonctionnement située entre 60°C et 90°C pour assurer une conductivité suffisante du milieu électrolytique.

Ce dispositif se caractérise par son faible poids et sa flexibilité, sa grande stabilité et une grande sécurité due à l'absence de liquide volatile, ce qui élimine les risques de fuite et d'inflammabilité. De plus, on constate une durée de stockage étendue grâce à son faible taux d'autodécharge et des densités d'énergie massique et volumique élevées.²⁹

Par contre, l'inconvénient principal est lié au coût de fabrication, qui est plus élevé que celui de l'accumulateur lithium-ion présenté à la section suivante, et à leurs faibles conductivités ioniques à basse température. Ainsi, des chercheurs travaillent actuellement sur l'amélioration des performances des électrolytes polymères par la synthèse de nouveaux sels de lithium et de polymères.

1.2.4.3 Les accumulateurs lithium-ion

Afin de remédier au problème de la formation de dendrites à la surface de l'électrode négative de l'accumulateur lithium-métal et à celui de la résistivité des milieux électrolytiques polymères, R. Yazami et al ont proposé, en 1980, d'intercaler électrochimiquement le lithium dans du carbone.³⁰⁻³¹ Des recherches ont été entreprises sur un nouveau genre d'accumulateur de type « rocking-chair », ou

lithium-ion³²⁻³³, dans lequel l'anode, à base de carbone tel que le graphite, est, tout comme la cathode, une structure-hôte qui permet de désintercaler et réintercaler réversiblement les ions lithium. La Figure 2 illustre le principe de fonctionnement de ce type d'accumulateur appelé accumulateur lithium-ion (Li-ion).

Durant la décharge, l'anode, formée du réseau hôte carboné (Li_xC_6), est le siège de l'oxydation du lithium qui produit ainsi des ions Li^+ et des électrons. Ces ions migrent vers la cathode pour participer à la réduction du matériau formé d'un oxyde de métal de transition par l'intercalation de ces ions Li^+ , en modifiant éventuellement leur structure. Ces ions traversent un milieu électrolytique liquide de faible viscosité pour faciliter leur migration, et de haute conductivité pour diminuer la chute ohmique (aussi causée par les connecteurs, les séparateurs et les matériaux actifs) qui diminue la performance de la pile. Ce milieu est constitué d'un sel de lithium, tel que LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 et LiCF_3SO_3 , dissous dans un solvant organique, aprotique et stable, formé d'un mélange de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diéthyle (DEC), ou de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC). Les phénomènes inverses s'opèrent lors de la recharge: à la cathode, la désintercalation des ions Li^+ de la structure hôte s'accompagne de l'oxydation du matériau d'électrode, ces ions migrent à travers l'électrolyte et viennent s'intercaler dans la structure hôte du composé carboné en le réduisant. L'énergie électrique est ainsi emmagasinée sous forme d'énergie chimique.

En raison de la demande croissante pour les appareils électroniques portables, appareils photos et véhicules électriques³⁴, la compagnie Sony annonça, en 1991, le lancement immédiat de la fabrication industrielle d'accumulateurs lithium-ion comme sources d'énergie autonomes permettant de produire des dispositifs de haute performance pour le stockage et la restitution de l'énergie électrique.³⁵ Les principaux avantages de ce type d'accumulateur sont un voltage en circuit ouvert situé entre 3 et 4 V, une densité d'énergie massique intéressante (150 Wh/kg), une durée de vie

prolongée et l'utilisation possible sur une large gamme de températures. Ces propriétés mènent à des améliorations notables par rapport aux performances des autres dispositifs de stockage d'énergie qui tendent à remplacer progressivement les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique.²⁴⁻³⁶⁻³⁷

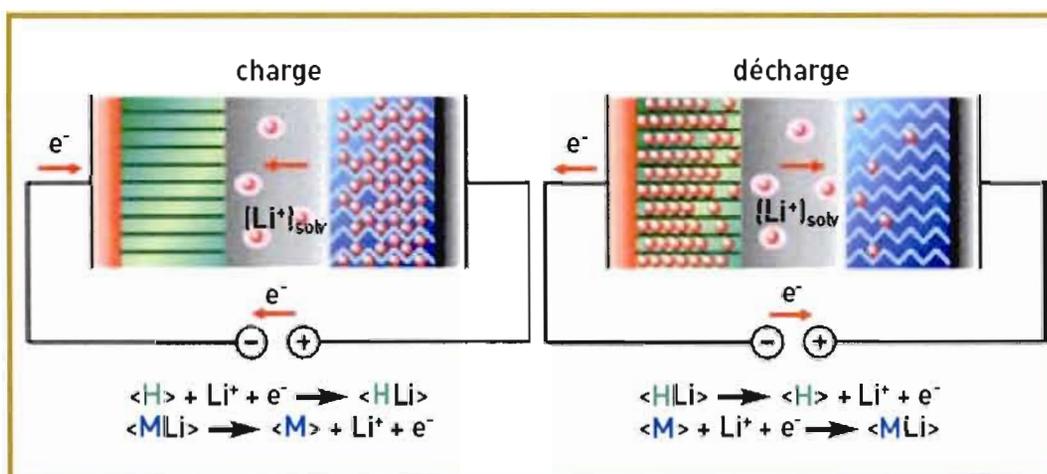


Figure 2. Mécanisme de charge/décharge dans les accumulateurs lithium-ion.³⁸ HLi et MLi représentent, respectivement, le lithium intercalé dans le matériau hôte de l'anode (H) et de la cathode (M).

1.2.5 Comparatif

L'amélioration des performances des accumulateurs, en termes de matériaux, de densités d'énergie massique et volumique et de durée de vie, a créé une véritable révolution. La Figure 3 montre la production mondiale, entre 1994 et 2004, des différentes technologies commercialisées.³⁹, et le Tableau 2 récapitule les technologies d'accumulateurs qui se trouvent actuellement sur le marché avec leurs caractéristiques spécifiques.^{12,37,40} Nous pouvons remarquer que les propriétés de stockage des accumulateurs au lithium, et plus particulièrement les accumulateurs lithium-ion, sont supérieures à celles des autres dispositifs de stockage commercialisés tels que les accumulateurs au plomb-acide⁴¹, Ni-Cd et Ni-MH.⁴² Ainsi, ce type d'accumulateur présente une bonne performance liée à sa tension nominale élevée, sa densité d'énergie importante, son faible taux d'autodécharge et sa bonne cyclabilité. De plus, il est moins nocif pour l'environnement. En conséquence, la production mondiale a atteint 1500 millions d'accumulateurs lithium-ion représentant un marché de 4000 millions de dollars US pour l'année 2004.

1.3 La technologie lithium-ion

Les piles au lithium sont considérées comme une très bonne solution pour le stockage de l'énergie électrique. Leur développement actuel met en évidence le besoin d'identifier de nouveaux matériaux servant à l'élaboration de l'électrode négative, de l'électrode positive et de l'électrolyte⁴⁵ présentant des propriétés électrochimiques optimisées afin d'améliorer les performances et la sécurité. Pour répondre à certaines exigences, notamment la bonne réversibilité, sécurité, cyclabilité, stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte, conductivité ionique et électronique, capacité massique ou volumique élevée des électrodes et recharge rapide de la pile, ces trois types de matériaux ont été étudiés de manière plus approfondie, en jouant sur les conditions de synthèse et de changement des électrolytes pour tenter d'améliorer leurs propriétés face à l'insertion/désinsertion du lithium. Dans le cadre de ce travail,

nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un matériau de cathode électroactif, notamment le LiFePO_4 qui fut d'abord proposé par Goodenough en 1994.⁴⁶

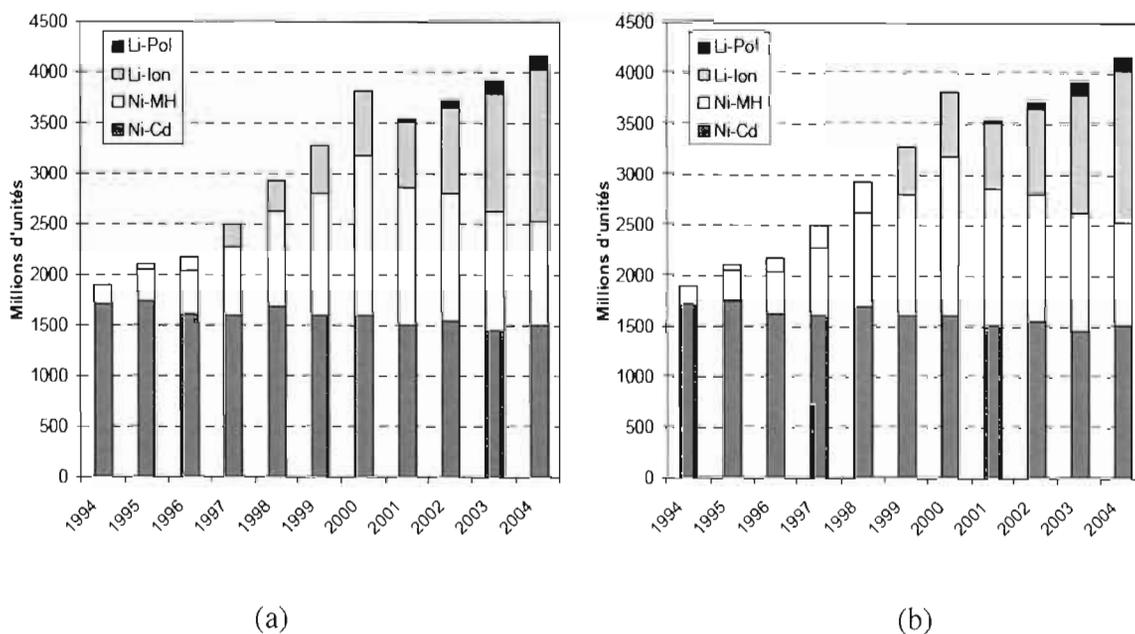


Figure 3. a et b: Production mondiale des accumulateurs entre les années 1994 et 2004 en dollars US et en millions d'unités.³⁹

Tableau 2. Caractéristiques principales des différents types d'accumulateurs⁴³⁻⁴⁴

Type d'accumulateur	Plomb-acide	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Anode	Pb	Cd	MH	Graphite (Li_xC_6)
Cathode	PbO_2	NiOOH	NiOOH	LiCoO_2
Tension nominale théorique (pratique) (V)	2,1 (2,05)	1,35 (1,25)	1,35 (1,25)	4,1 (3,6)
Capacité massique théorique (pratique) (Ah/kg)	120 (18)	181 (29)	178 (63)	100 (37)
Capacité volumique théorique (pratique) (Ah/dm ³)	240 (58)	517 (83)	570 (200)	270 (98)
Energie massique théorique (pratique) (Wh/kg)	252 (25-40)	244 (40-60)	240 (60-80)	410 (100-150)
Energie volumique théorique (pratique) (Wh/dm ³)	454 (75-110)	695 (90-150)	768 (175-330)	1013 (300-400)
Nombre de cycles	50-500	1500	~500	500-1000
Autodécharge	5%	20%	20%	10%
Température d'utilisation	-35 à 60°C	-40 à 60°C	-20 à 60°C	-20 à 60°C

1.3.1 L'anode

Dans un premier temps, une anode de lithium métallique est considérée comme l'électrode la plus favorable pour un accumulateur au lithium grâce à ses nombreux avantages, en particulier sa forte énergie massique. Mais ses inconvénients, déjà mentionnés auparavant, orientent la recherche vers les matériaux d'insertion. Ces matériaux devraient avoir un potentiel proche de celui du lithium métallique, une bonne réversibilité de la réaction d'insertion après un cyclage, et surtout une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte. Plusieurs matériaux sont couramment utilisés comme électrode négative pour l'accumulateur au lithium, mais de capacité moindre que celle du lithium métallique.⁴⁷

Ces matériaux pourraient, par exemple, être constitués d'alliages avec le lithium, comme LiAl, qui fonctionne à un potentiel compris entre 0,15 et 0,9 V vs Li^+/Li pour une capacité massique variant de 300 à 900 Ah/kg. De nombreux métaux forment des alliages avec le lithium mais l'insertion du lithium s'accompagne d'une importante expansion volumique du matériau, produisant ainsi la détérioration de ce dernier. De ce point de vue, d'autres matériaux à base d'oxyde ont été utilisés, notamment des oxydes mixtes de vanadium amorphes (pour un potentiel moyen de l'ordre de 1 V avec une capacité massique variant de 400 à 800 Ah/kg), des oxydes mixtes à base d'étain (pour un potentiel moyen de l'ordre de 0,5 V avec une capacité massique variant de 500 à 600 Ah/kg) et des oxydes mixtes à base de titane qui fonctionnent à un potentiel de l'ordre de 1,5 V.⁴⁸

Dans le but d'améliorer la sécurité de l'accumulateur, les recherches visent à mettre au point, pour la technologie lithium-ion, une anode contenant un matériau d'intercalation ou d'insertion de Li tel que du carbone sous forme graphite comme illustré à la Figure 4. Cette structure carbonée est composée d'un empilement

tripériodique de couches hexagonales planes, nommées feuillets de graphène.⁴⁹ Entre ces plans hautement ordonnés, des ions lithium peuvent être intercalés par voie chimique⁵⁰, provoquant ainsi des composés de formule Li_xC_6 tel que x est compris entre 0 et 1.⁵¹ Bien que sa densité élevée ($2,20 \text{ g/cm}^3$)⁵² réduise sa capacité massique spécifique de 3680 Ah/kg pour le lithium métallique à 372 Ah/kg, son potentiel est situé entre 0,1 et 0,3 V vs Li^+/Li .⁵³

L'électrode négative couramment utilisée dans les piles commerciales est l'électrode de graphite parce que ce matériau présente plusieurs avantages par rapport au lithium métallique, reliés à sa grande stabilité vis-à-vis de l'électrolyte et à sa bonne cyclabilité (1000 cycles au lieu de 200 pour Li), produisant ainsi une durée de vie supérieure à celle du lithium métallique. Cette stabilité est causée par une couche de passivation obtenue lors de l'insertion du lithium dans les feuillets de graphène au cours du cyclage électrochimique. Ce phénomène, nommé aussi SEI (*Solid Electrolyte Interphase*), provient de la réduction électrochimique irréversible de l'électrolyte. Cette couche de passivation produit une capacité irréversible liée à la consommation de lithium. Ce film passivant doit être perméable aux ions lithium et imperméable aux autres composants de l'électrolyte en isolant le carbone du milieu électrolytique.⁵⁴⁻⁵⁵

Lors de la décharge, la réaction qui se déroule à l'anode contenant le graphite lithié Li_xC_6 est la suivante:



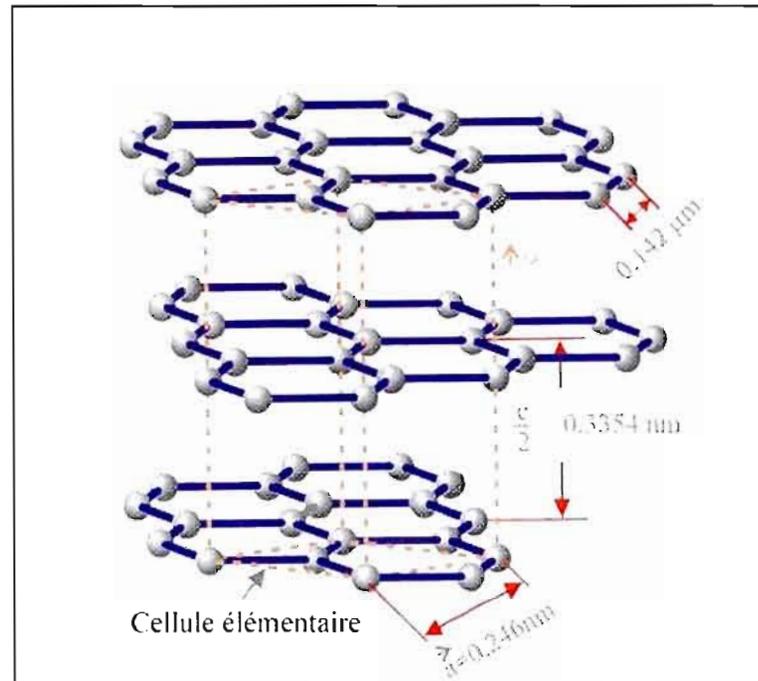


Figure 4. Structure du graphite.²⁸

1.3.2 L'électrolyte

Dans un accumulateur lithium-ion, l'électrolyte liquide (mélange de solvants et de sel de lithium) utilisé doit présenter plusieurs propriétés afin d'assurer un bon fonctionnement. La constante diélectrique (ϵ_r) doit être élevée pour dissocier les paires d'ions du sel de lithium et augmenter ainsi le nombre de porteurs de charge. La conductivité ionique doit être supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ de -20 à $+60^\circ\text{C}$, afin de minimiser la résistance interne et diminuer la chute ohmique. Le nombre de transport de l'ion Li^+ doit être le plus proche possible de l'unité afin de limiter les gradients de concentration. La viscosité doit être faible pour faciliter la mobilité des ions. La stabilité électrochimique dans le domaine de potentiel des électrodes doit être grande, par exemple entre 0 et 4,5 V vs Li^+/Li , afin d'éviter la décomposition de l'électrolyte lors du cyclage. La stabilité thermique doit être bonne sur une large gamme de

température (faible température de cristallisation et température d'ébullition élevée). La capacité à former une couche de passivation doit être de bonne qualité pour éviter l'exfoliation du carbone. La résistance à l'oxydation des autres composants de l'accumulateur, tels que les liants, séparateurs, matériaux d'électrodes et de scellage, doit être grande. La manipulation (électrolyte peu volatile, peu inflammable et faiblement toxique) doit être grandement sécuritaire. Enfin, le coût doit être faible.

1.3.2.1 Les solvants organiques

De nombreux solvants organiques polaires et aprotiques permettant de solubiliser les sels de lithium et de limiter la réactivité de l'électrolyte ont été étudiés, parmi lesquels on trouve la γ -butyrolactone (γ -BL), le 1,2 diméthoxyéthane (DME), le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le diéthoxyéthane (DEE), le dioxolane (DN), le 1,3-dioxolane (DN), le tétrahydrofurane (THF), l'acétonitrile (AN), le N,N-diméthyle formamide (DMF) et le diméthyle sulfoxyde (DMSO). Le Tableau 3 résume les propriétés physico-chimiques de quelques solvants utilisés dans les piles rechargeables au lithium.

Actuellement, les accumulateurs au lithium commercialisés contiennent principalement un électrolyte formé d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques. Le PC, par exemple, possède une constante diélectrique élevée (64,4), mais ce solvant est très visqueux (2,53 cP) à cause des fortes interactions intermoléculaires, alors que le DMC et le DEC ont une très faible constante diélectrique (3,12 et 2,82) ainsi qu'une faible viscosité (0,59 cP et 0,75 cP). D'autre part, EC possède une constante diélectrique très élevée (89,6) et une viscosité de 1,86 cP. Des mélanges de ces différents solvants (PC+DEC, EC+DMC) sont donc caractérisés par une constante diélectrique élevée, pour dissocier les sels avec une faible viscosité, pour faciliter la mobilité des ions Li^+ . Ainsi, ces mélanges de

solvants sont souvent employés dans les piles rechargeables au lithium parce qu'ils permettent d'améliorer les propriétés des solutions électrolytiques.⁵⁹

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques de principaux solvants organiques utilisés dans les accumulateurs au lithium à 25°C.⁵⁶⁻⁵⁸

Solvant	Densité (g cm ⁻³)	T de fusion (°C)	T d'ébullition (°C)	Viscosité (cP)	Constante diélectrique
γ-BL	1,13	-43	206	1,75	39
DME	0,866	-58	85	0,455	7,2
PC	1,198	-49	240	2,53	64,4
EC	1,322	39,4	248	1,86	89,6 à 40°C
				à 40°C	
DMC	1,071	3	91	0,59	3,12
DEC	0,98	-43	126	0,75	2,82
DEE	0,842	116,2	121	0,65	5,1
DN	1,06	-95	78	0,58	6,79
THF	0,88	-108,5	65	0,46	7,39
				à 30°C	
AN	0,776	-45,7	82	0,34	38
DMF	0,944	-61	158	0,79	36,1
DMSO	1,095	18,6	189	1,99	46,5

1.3.2.2 Les sels de lithium

Actuellement, il existe sur le marché différents types de sels de lithium comportant le cation Li^+ et des anions monovalents afin de maintenir un haut degré de dissociation du sel suivi par une meilleure mobilité de l'ion.⁵⁶ Parmi les sels de lithium les plus utilisés, on note LiAsF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiTFSI , LiBF_4 et LiClO_4 .⁶⁰⁻⁶¹

L'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF_6) se caractérise par une bonne conductivité ionique, mais il n'est pas stable thermiquement et présente une forte toxicité. Le triflate de lithium (LiCF_3SO_3), pour sa part, se caractérise par une bonne stabilité thermique, mais sa conductivité est plus faible et il est corrosif vis-à-vis du collecteur de courant en aluminium.⁶² Le bis-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (LiTFSI) est un relativement bon conducteur, peu toxique. Cependant, il est cher et corrosif vis-à-vis du collecteur de courant.⁶² Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) se caractérise par sa toxicité, son faible coût et une conductivité plus faible que les autres sels en solution, en plus d'être difficile à purifier. Le perchlorate de lithium (LiClO_4) est peu coûteux et présente une bonne stabilité. L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) est le sel de lithium le plus adapté à l'accumulateur lithium-ion⁶³⁻⁶⁴ car il présente une bonne conductivité ionique dans la plupart des solvants utilisés, une bonne stabilité électrochimique et une faible toxicité, bien qu'il soit thermiquement instable⁶⁵⁻⁶⁶ (il se décompose pour donner LiF et PF_5 , en présence d'eau, et peut former de l'acide fluorhydrique, HF ⁶⁶⁻⁶⁷).

1.3.3 La cathode

Depuis l'utilisation de TiS_2 comme électrode positive, proposé par Whittingham²⁰ en 1976, de nouveaux matériaux ont été amenés par Armand et coll. dans les années 1980 pour améliorer les performances de la cathode⁶⁸. Cette dernière comporte un composé actif, appelé composé d'intercalation, constitué d'un oxyde de métal de transition, capable d'intercaler réversiblement du lithium sans modifier sa

structure. Ce type de matériau présente un potentiel plus élevé, par rapport au lithium, que les sulfures.

Les matériaux de cathode peuvent être classés, selon leur structure, en différentes familles constituées principalement des matériaux lamellaires LiMO_2 , notamment LiCoO_2 (le plus commercialisé actuellement), LiNiO_2 et LiMnO_2 , les spinelles (tel que LiMn_2O_4) et les olivines LiMPO_4 (particulièrement le LiFePO_4).

1.3.3.1 Les matériaux lamellaires LiMO_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Généralement, le lithium est complètement ionisé dans les métaux de transition de type LiMO_2 , puisqu'il donne son électron à la structure hôte MO_2 .⁶⁹ La capacité de ces oxydes à accepter l'insertion et la désinsertion du lithium provient de la capacité du métal de transition à accepter différents degrés d'oxydation. Parmi les matériaux lamellaires intéressants, utilisés dans les accumulateurs au lithium comme électrode positive, se trouvent les matériaux de structure rhomboédrique de types LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMnO_2 .

Les propriétés d'intercalation/désintercalation du lithium dans LiCoO_2 ont été mises en évidence par Goodenough *et al.* en 1980.⁷⁰⁻⁷¹ Malgré de nombreux travaux de recherche sur d'autres systèmes plus compétitifs, ce matériau d'électrode positif, de par ses qualités intrinsèques, reste le plus utilisé dans les accumulateurs lithium-ion.⁷² Ce composé d'intercalation présente de très bonnes propriétés électrochimiques, mais il pose des problèmes de coût et de toxicité qui sont liés à l'élément cobalt, et un problème de sécurité intrinsèque lié à l'instabilité et à la réactivité de $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ vis-à-vis de l'électrolyte utilisé.

Pour des raisons de coût et de performances électrochimiques accrues, LiNiO_2 semble, en comparaison avec LiCoO_2 , être le matériau qui offre le potentiel le plus élevé et qui présente des capacités supérieures. Cependant, LiNiO_2 présente des problèmes d'instabilité thermique à l'état chargé, liés à une réaction fortement

exothermique en présence d'électrolytes organiques lors de la désintercalation du lithium. Ainsi, LiNiO_2 se transforme en phase spinelle puis en une phase de type NaCl à température élevée, ce qui produit un dégagement d'oxygène⁷³⁻⁷⁴ provoquant une explosion de l'accumulateur à gros volume. D'autre part, les oxydes de nickel posent des difficultés importantes associées à leur toxicité élevée et le matériau stoechiométrique LiNiO_2 reste très difficile à synthétiser en raison de la présence d'une faible quantité d'ions nickel sur le site du lithium, influant ainsi sur les performances électrochimiques de la cathode.

Afin d'éliminer les problèmes de sécurité (surtout la décomposition thermique de $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ à une température de 200°C ⁷⁵) et de combiner le meilleur des oxydes lamellaires à base de Co et/ou de Ni, un travail de chimie de substitution a été initié. Ainsi, des études récentes se focalisent sur d'autres types d'électrodes⁷⁶⁻⁷⁷ comme $\text{LiNi}_{1-y}\text{CoO}_2$ dérivant de LiNiO_2 et LiCoO_2 , et des matériaux polysubstitués tels que les phases $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn},\text{Al})\text{O}_2$.

Le composé lamellaire LiMnO_2 , synthétisé par une réaction d'échange ionique à partir de NaMnO_2 , est l'un des composés les plus prometteurs d'un point de vue économique. En effet, ce matériau n'est pas cher en plus d'être plus stable que les oxydes de cobalt ou de nickel.⁷⁸ Ses performances s'avèrent cependant peu attrayantes en raison d'une transformation non-réversible de sa structure lamellaire vers une structure cubique lors de cycles répétés d'insertion/désinsertion du lithium.

1.3.3.2 Les matériaux de structure spinelle: LiMn_2O_4

L'oxyde de manganèse possède certains avantages par rapport aux autres, tels que la plus grande abondance naturelle du manganèse, son faible coût, sa plus faible toxicité avec un procédé de synthèse relativement aisé.^{17,48,79-80} Pour cela, LiMn_2O_4 est considéré comme le composé d'insertion idéal pour une large utilisation dans les accumulateurs au lithium. Mais, ce matériau de cathode, stable à température

ambiante, présente une capacité spécifique relativement faible, soit 120 mAh/g. Sa performance diminue lors du cyclage à 55°C, température à laquelle une dissolution progressive de l'oxyde de manganèse apparaît. Par conséquent, une chute de capacité rapide et irréversible aboutit à la réduction de la durée de vie de l'accumulateur.

1.3.3.3 Les olivines: LiMXO_4

La recherche de meilleurs accumulateurs passe par l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes, principalement pour la cathode. En 1997, Padhi et al⁸¹ ont proposé l'emploi de la structure LiMXO_4 , où M représente un métal de transition ou un mélange de métaux de transition à l'état d'oxydation II (Mn, Fe, Co, Ni), alors que X est un élément tel que B, Al, Si, P, S, Ge, As, Mo ou W. Depuis l'idée de l'utilisation de phosphate de fer lithié (LiFePO_4) dans le matériau d'électrode positive pour les piles au lithium, les recherches se dirigent en partie vers ce matériau de type olivine très prometteur. C'est pourquoi différentes voies de synthèse sont mises en œuvre afin d'optimiser et d'améliorer ce matériau d'intercalation et désintercalation des ions lithium.

1.4. Phosphate de fer lithié: LiFePO_4

1.4.1 Caractéristiques

Durant la dernière décennie, l'évolution des systèmes portables miniaturisés a stimulé le développement des systèmes électrochimiques rechargeables, dont les accumulateurs au lithium. Pour ce type de pile, LiFePO_4 , proposé par Goodenough en 1997, est considéré comme le matériau de cathode le plus prometteur. Ce matériau, de structure olivine, est peu coûteux, non-toxique et possède une bonne stabilité chimique et thermique dans les électrolytes conventionnels. Son aptitude à insérer et désinsérer réversiblement les ions Li^+ à un potentiel de 3,5 V vs Li^+/Li , avec une capacité théorique de 170 mAh/g et une densité d'énergie massique théorique de 580 Wh/kg, produit un gain majeur au niveau de la sécurité de la pile avec une très faible

autodécharge et une bonne durée de vie.⁸¹⁻⁸⁴ Malgré tous ces avantages, les faibles conductivités ionique et électronique de LiFePO_4 constituent ses principaux inconvénients⁸¹⁻⁸², ce qui limite la cinétique d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ à des régimes de charge/décharge relativement faibles et rend difficile son utilisation en pile à température ambiante.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour remédier à ces problèmes, parmi lesquelles l'ajout de carbone aux particules de LiFePO_4 ⁸² et la préparation de LiFePO_4 enrobé de carbone en employant une méthode sol-gel.⁸⁵⁻⁸⁶ La conductivité électronique peut également être accrue par dopage de LiFePO_4 avec des cations supervalents (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}).⁸⁷ Pour augmenter la conductivité ionique, la solution pourrait passer par la diminution de la taille des particules à l'échelle nanométrique⁸³, entraînant une amélioration de la migration (variation de gradient de potentiel) et de la diffusion (variation de gradient de concentration) des ions Li^+ .

1.4.2 Mécanisme d'insertion et de désinsertion du Li

Un composé d'intercalation du lithium est constitué d'une structure hôte rigide électrochimiquement active et d'un intercalant qui produit un processus redox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). L'insertion et la désinsertion du lithium peut induire, ou non, des modifications au niveau de la structure hôte du matériau. Dans le cas où la structure n'est pas modifiée au cours de l'insertion de Li, on parle de réaction topotactique (dirigée par la topologie de la structure hôte). Par contre, lorsque l'insertion entraîne de profondes modifications de la structure hôte, on parle de réaction non-topotactique.⁸⁸

L'insertion et la désinsertion du lithium au sein de la structure LiFePO_4 se fait selon un processus majoritairement biphasé, une des phases étant fortement lithiée et l'autre étant faiblement lithiée. La courbe électrochimique de charge/décharge illustrée à la Figure 5 montre la présence d'un plateau, dont le potentiel de l'ordre de 3,5 V vs Li^+/Li ne varie pas en fonction de la quantité de lithium intercalé. Sur la même figure, on peut déduire qu'au fur et à mesure des 25 cycles, une capacité spécifique constante autour de 130 mAh/g montre une bonne stabilité du matériau actif étudié.

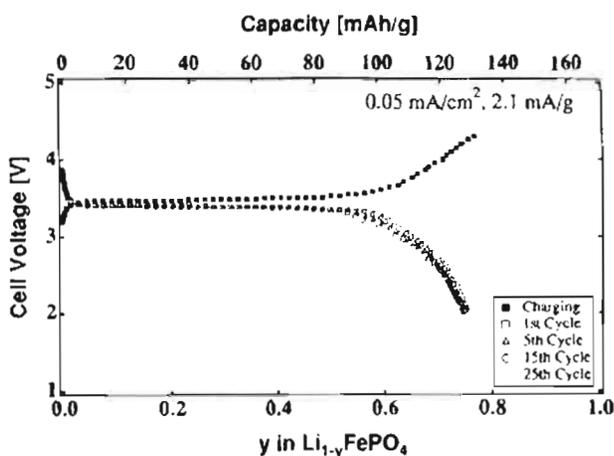


Figure 5. Courbe de charge/décharge en fonction de la quantité de lithium intercalé et du nombre de cycles pour $\text{Li}_{1-y}\text{FePO}_4$ à un courant de 2,1 mA/g.⁸¹

Le modèle "shrinking core", proposé par Padhi *et al.*⁸¹ et illustré à la Figure 6, explique ce système biphasé qui suppose l'existence d'un cœur ("core") d'une phase (FePO_4) recouverte par une couche de la seconde phase (LiFePO_4). Le transport des ions Li^+ dans cette dernière conduit au déplacement du front de phase vers le cœur, lors du mécanisme de transfert de charge qui a lieu à l'interface entre les deux phases voisines (lors de la décharge): LiFePO_4 (qui représente la forme réduite) et FePO_4 (forme oxydée):

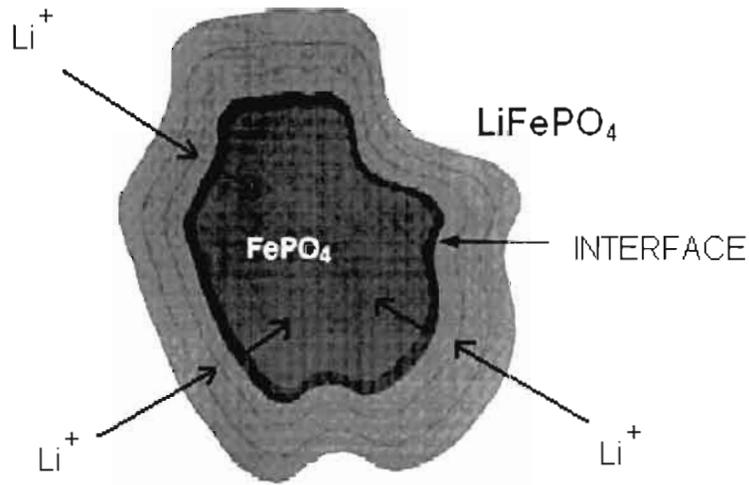


Figure 6. La diffusion du lithium à l'intérieur de la structure de $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$.⁸¹

1.4.3 Structure de LiFePO_4

Padhi *et al.*⁸¹ avaient démontré que la présence de tétraèdres XO_4 (avec $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$), dans une structure polyanionique, stabilise le métal de transition qui possède un potentiel plus positif. Ainsi, la triphylite LiFePO_4 cristallise dans le système orthorhombique de type olivine (groupe d'espace Pnmb).

D'un point de vue structural, LiFePO_4 comprend des groupements LiO_6 et FeO_6 occupant des sites octaédriques et des groupements polyanioniques PO_4 dans un site tétraédrique. Les atomes de lithium occupent les positions 4a (site nommé M1) et les atomes de fer les positions 4c (site nommé M2). D'autre part, les atomes de phosphore et d'oxygène occupent respectivement les positions 4c et 8d dont l'oxygène est fortement lié au phosphore, ce qui le rend stable dans la plupart des électrolytes organiques utilisés. Chaque octaèdre FeO_6 est connecté par les sommets à quatre autres octaèdres FeO_6 et également à quatre tétraèdres PO_4 , l'un relié par une arête et les autres par des sommets.

La Figure 7 montre la structure cristalline identique des formes phosphate lithiée et non-lithiée, dont la seule différence est identifiée par l'absence d'atomes de lithium en M1 pour le FePO_4 . Cela mène à des paramètres de maille relativement semblables (voir Tableau 4)⁸¹ et, conséquemment, à une faible variation du volume de la maille ($\Delta V/V \approx 6,81\%$) lors du passage d'une structure à l'autre, maintenant ainsi une bonne cohésion de la matière de l'électrode.

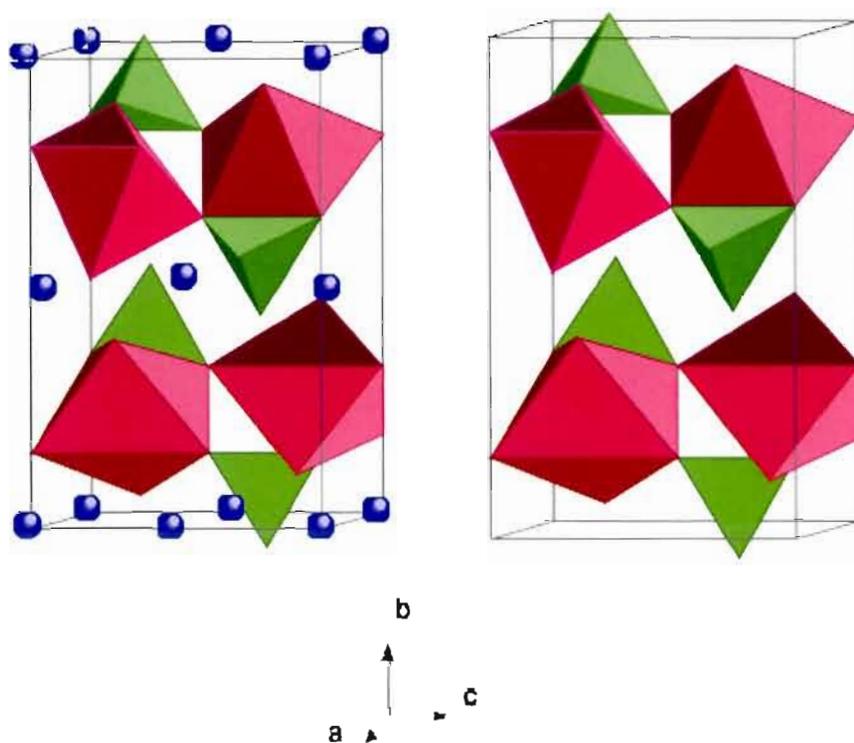


Figure 7. Structures cristallographiques de LiFePO_4 et de FePO_4 (bleu: lithium, rose violet: octaèdre FeO_6 et vert: tétraèdre PO_4).⁸¹

Tableau 4. Paramètres de maille de LiFePO_4 et FePO_4 .⁸¹

Paramètres	LiFePO_4	FePO_4
a (Å)	6,008	5,792
b (Å)	10,334	9,821
c (Å)	4,693	4,788
Volume (Å ³)	291,392	272,357

Padhi *et al.*⁸¹ ont suggéré que la différence entre les capacités théorique et pratique est due à un phénomène de diffusion limite lié au processus d'insertion et de désinsertion du Li par le volume relativement petit dans le cadre de la triphylite. Cela explique l'origine du problème de ce type de matériau au cours des cycles de charge/décharge du point de vue des conductivités ioniques à température ambiante. Afin de résoudre ce problème, de nombreuses études ont été effectuées dans le but d'établir la relation entre la structure du matériau et ses propriétés de transports électronique et ionique. Ainsi, il a été trouvé qu'il est important d'étudier l'espace disponible pour les ions lithium à l'intérieur de la structure de ce matériau afin d'avoir une idée de leur mobilité.

Des études théoriques, effectuées par Morgan *et al.*⁸⁹ et Islam *et al.*⁹⁰, ont démontré qu'il n'y a qu'une seule direction privilégiée pour la diffusion des ions lithium, dans laquelle ces ions peuvent se déplacer uniquement dans les tunnels parallèles à la direction de l'axe *b* comme illustré à la Figure 8.

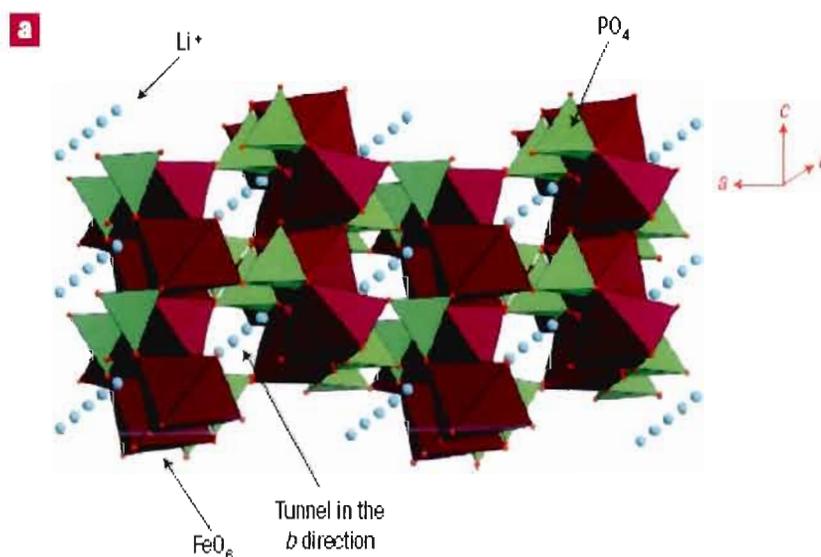


Figure 8. Diffusion des ions lithium dans la structure de LiFePO₄.⁹¹

Lors de l'extraction du Li, les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} , et des changements importants au niveau de la distance des liaisons covalentes Fe-O et O-O dans le site FeO_6 octaédrique mènent à une déformation coopérative de structure présentée à la Figure 9. Ainsi, la distance O-O impliquant également le tétraèdre PO_4 (arête commune) passe de 2,28 Å pour LiFePO_4 à 2,33 Å pour FePO_4 . La distance P-O est aussi modifiée, réduite dans ce cas.

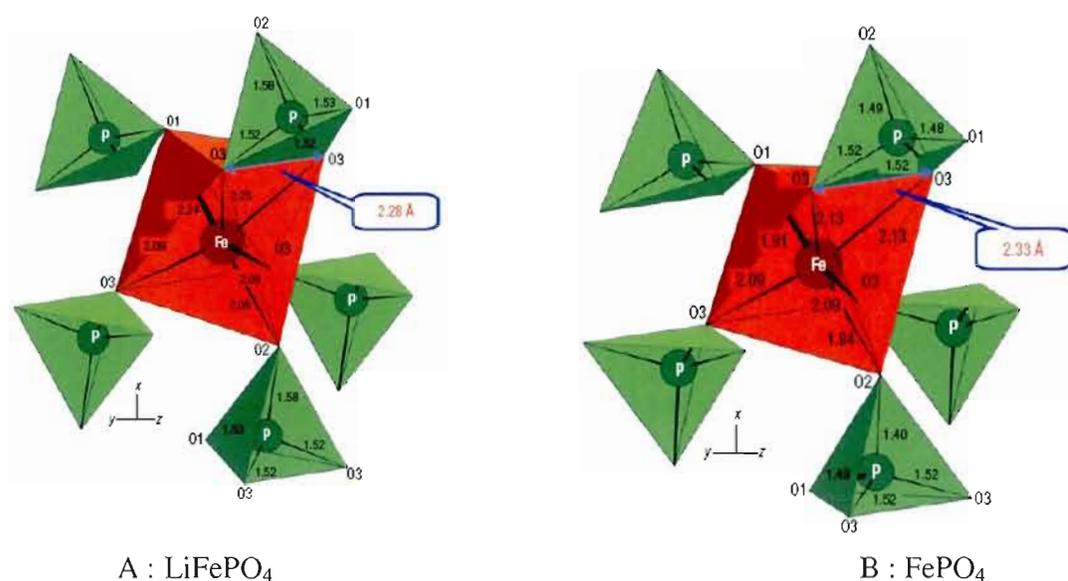


Figure 9. Comparaison des distances interatomiques dans les structures LiFePO_4 (A) et FePO_4 (B) mettant en relief les fortes distorsions.⁹¹

Ces déformations ont également un impact très important sur la conductivité électronique. En effet, lorsqu'un ion Fe^{3+} est localisé dans la structure de LiFePO_4 (ou un ion Fe^{2+} à l'intérieur de FePO_4), un petit polaron se forme.⁹¹ Maxisch *et al.*⁹² ont montré, par des calculs, que la mobilité de ces polarons est passablement réduite en raison de leur énergie de liaison avec les lacunes de lithium. Lors du processus de désintercalation du lithium, les lacunes de lithium doivent demeurer près des ions Fe^{3+} pour pouvoir assurer la compensation de charge. De plus, la densité des porteurs de charges est très faible. Cette faible mobilité électronique affecte la mobilité des ions Li^+ à l'intérieur de la structure considérant qu'ils doivent se déplacer simultanément avec les électrons. Cette opposition à l'avancement des ions au sein de la structure pénalise la cyclabilité du matériau de cathode. Pour contourner cette faible conduction ionique et augmenter ainsi les performances du matériau lors des cyclages, un pas important a été réalisé par quelques chercheurs^{81-82,93-94} avec l'enrobage des particules de LiFePO_4 par une fine couche de carbone qui permettent de raccourcir les chemins de diffusion ionique et électronique.

Dans une forme plus optimisée, Yamada *et al.*⁸³ ont suggéré que la diminution de la dimension des particules est une façon efficace de surmonter les problèmes de limitation de diffusion, du fait que le taux de diffusion du Li, au cours du processus d'intercalation/désintercalation au niveau de l'interface $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, augmente avec la surface spécifique de la particule (le rapport surface/volume de chacun des grains). Pour cela, leur étude a été principalement développée pour l'obtention de morphologies déterminées des particules nanométriques extrêmement fines pour éviter la perte de capacité à une densité de courant élevée.

1.4.4 Voies de synthèse de LiFePO_4

Afin d'améliorer et d'optimiser le matériau LiFePO_4 et de le rendre utilisable à température ambiante, les recherches ont permis de développer plusieurs types de synthèses utilisant des procédés différents. Citons les voies solide, hydrothermale⁶⁸⁻⁶⁹

et par co-précipitation⁷⁰ qui peuvent varier en opérant sur les réactifs initiaux et/ou les conditions opératoires.^{81,95-102}

1.4.4.1 Synthèse par voie solide⁸¹

Les procédés de synthèse par voie solide reposent sur des réactifs exclusivement à l'état solide. LiFePO_4 est habituellement préparé par un procédé solide dans lequel un mélange de précurseurs, formés de carbonate de lithium, de phosphate d'ammonium et d'acétate ferreux, est broyé sous atmosphère inerte à des températures très élevées (800°C).

Dans une première étape, les quantités stœchiométriques sont broyées et chauffées à des températures comprises entre 300 et 350°C sous atmosphère inerte. Les poudres sont alors mélangées de manière homogène et subissent ensuite un recuit à 800°C pendant 24 heures, avant d'être refroidies lentement à la température ambiante. Ces matériaux sont ensuite mélangés avec le noir d'acétylène et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans un rapport massique 70:25:5 ou 80:15:5, et appliqués sur un feuillard d'aluminium et séchés à 140°C pendant 2 heures. Cela permet de former une cathode d'une pile comportant une anode en lithium métallique, un électrolyte comportant LiClO_4 et un mélange de PC et DME comme solvant.

La synthèse par voie solide comporte de nombreux problèmes liés à une durée de traitement thermique extrêmement élevée qui dépasse les 24 heures. Le LiFePO_4 doit présenter un rapport stoechiométrique Li/Fe le plus proche possible de 1 et le fer doit être présent dans l'état d'oxydation le moins stable (Fe^{2+}), avec le moins possible d'ions ferriques. Or, ce type de synthèse mène à des produits finaux présentant une teneur en Fe^{3+} élevée indésirable pour les accumulateurs au lithium. En conséquence, cette synthèse par voie solide est extrêmement coûteuse en énergie car elle utilise des gaz généralement inertes de très haute pureté pour minimiser la présence de Fe^{3+} .

1.4.4.2 Synthèse par voie hydrothermale⁹⁵⁻⁹⁶

Cette synthèse est effectuée par une réaction entre le phosphate de fer(II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et le phosphate de lithium (Li_3PO_4) selon l'équation suivante:



Dans un premier temps, un mélange formé de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est effectué à température ambiante pour obtenir un précipité bleu-vert de phosphate de fer(II) dans un rapport $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 3/2$. Dans un deuxième temps, le phosphate de fer(II) fraîchement obtenu et le phosphate de lithium dans un rapport $\text{Li}/\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1/1/1$ sont introduits dans un réacteur muni d'un dispositif d'agitation, d'un four et d'un serpentin de refroidissement en ajoutant de l'eau désionisée. Le réacteur est fermé hermétiquement, puis chauffé sous agitation à 220°C (20 bars environ) pendant 3 heures. Après la réaction, un précipité brun est récupéré par centrifugation, rincé à l'eau désionisée jusqu'à obtention d'un effluent non-coloré, puis séché dans un dessiccateur sous vide.

L'enrobage des particules de LiFePO_4 est réalisé en mélangeant le composé obtenu avec l'amidon par activation mécanique pendant 15 heures. Le mélange activé est alors recuit à 600°C sous atmosphère inerte pendant 15 minutes, pour permettre la formation d'une couche conductrice de carbone par dégradation thermique de l'amidon. Les caractérisations physico-chimiques de LiFePO_4 , préparé par synthèse hydrothermale, montrent toujours la présence d'une phase amorphe parasite contenant du fer(III). La spectroscopie Mössbauer confirme l'obtention de plus de 20 % de fer(III) due à l'oxydation partielle du phosphate de fer(II), $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, utilisé comme réactif. Cela demande par la suite un agent réducteur du fer(III) en effectuant un autre recuit sous atmosphère réductrice ($\text{Ar} + \text{H}_2$) dans un mélange de CO/CO_2 pour permettre d'obtenir une pression partielle d'oxygène contrôlée. Ces

conditions consistent à réduire le groupement phosphate contenant le fer(III) en phosphure Fe_2P par le dihydrogène.

Cette voie de synthèse conduit généralement à des tailles de particules assez importantes (de l'ordre du μm), ce qui pourrait être défavorable lors des processus de charge et de décharge du matériau.

1.4.4.3 Synthèse par co-précipitation⁹⁸⁻⁹⁹

Afin de limiter la croissance des particules et favoriser le mélange des éléments précurseurs, une autre voie de synthèse a été mise en œuvre en effectuant un mélange des réactifs au niveau moléculaire, au sein d'une solution aqueuse.

Tout d'abord, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 éq) est ajouté à une solution formée de LiH_2PO_4 (1 éq) et de LiOH (9 éq) dans un milieu d'acide nitrique, HNO_3 . Les concentrations obtenues des différentes espèces sont $\Sigma [\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ M}$; $\Sigma [\text{PO}_4] = 0,1 \text{ M}$ et $\Sigma [\text{Li}^+] = 1 \text{ M}$. L'addition de NaOH 4 M rend le milieu progressivement basique jusqu'à un pH proche de 9, afin d'observer la co-précipitation des phosphates de fer et de lithium. Le précipité est alors centrifugé et rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre. Le gel récupéré est séché dans un dessiccateur sous vide. La phase LiFePO_4 peut être obtenue par un recuit ultérieur de ce mélange à 600°C pendant 15 minutes, sous atmosphère d'argon. Expérimentalement, un recuit sous atmosphère inerte conduit à un mélange des phases LiFePO_4 et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. En effet, la spectroscopie Mössbauer montre aussi la présence d'une grande quantité de fer(III) (plus que 60%) qui sera réduite ensuite par un recuit sous atmosphère réductrice.

L'enrobage est effectué de la même façon que pour la voie de synthèse hydrothermale, en utilisant l'amidon mélangé par activation mécanique (pendant une nuit), et un recuit à 600°C , sous argon, pendant 15 minutes. Du point de vue

morphologique, la taille des particules est inférieure au micron et les grains semblent assez homogènes, de forme plutôt sphérique.

1.5. Les objectifs du mémoire

Le premier objectif de ce travail est de mettre au point une nouvelle méthode de synthèse colloïdale de particules de LiFePO_4 enrobées de carbone, cet enrobage se faisant sans ajout d'amidon. Cette méthode doit être simple, efficace et peu coûteuse, avec une excellente qualité à température ambiante. Elle doit combiner les avantages des trois voies précédentes et résoudre leurs principaux problèmes.

L'idée de base consiste à utiliser un solvant organique anhydre, capable de bien solubiliser les réactifs et minimiser l'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} . Toutefois, le LiFePO_4 , une fois formé, doit être insoluble dans ce milieu afin de faciliter sa purification. En outre, les nanoparticules obtenues doivent présenter une stœchiométrie exacte, une très grande pureté (absence de Fe^{3+} et de Fe_2P toxiques pour les piles), une taille de particules située entre 20 et 100 nm, une quantité de carbone élémentaire suffisante, ainsi qu'une bonne conductivité électronique.

Le N-méthylimidazole (NMI), dont la structure est présentée à la Figure 10, s'avère être un excellent candidat pour agir comme solvant dans cette nouvelle méthode de synthèse. En effet, c'est un solvant organique anhydre et peu coûteux, une base de Lewis capable de solubiliser les sels inorganiques grâce à son doublet électronique disponible sur le cycle aromatique, et un épurateur d'acide (« Acid scavenger »). De plus, le NMI est liquide à -60°C , son point d'ébullition est de 196°C et il est riche en carbone, donc pourrait conduire à un enrobage des particules de LiFePO_4 lors de sa dégradation thermique (recuit).

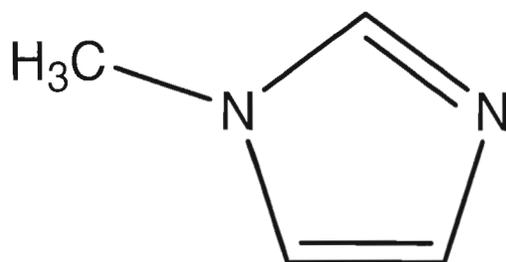


Figure 10. Molécule de N-méthylimidazole (NMI), $C_4H_6N_2$

La deuxième partie du projet consiste en la caractérisation physico-chimique des particules de $LiFePO_4$ synthétisées. Pour cela, plusieurs techniques seront utilisées, dont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'EDAX (« Energy Dispersive Analysis of X-Ray »), l'absorption atomique et la spectroscopie du photoélectron X (XPS). Ces techniques permettront de déterminer la cristallinité, la morphologie et la composition de volume et de surface des matériaux synthétisés. Par ailleurs, la conductivité électronique du matériau sera déterminée en employant la méthode van der Pauw (4 points).

Une fois ces nanoparticules $LiFePO_4$ bien caractérisées, le troisième objectif du travail consiste à fabriquer des électrodes positives sur un substrat de molybdène ou sur un feuillard d'aluminium à l'aide d'un polymère liant comme le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Le film constitué de $LiFePO_4$ déposé sur un substrat de molybdène sera introduit dans une cellule électrochimique. Cette cellule, réalisée dans notre laboratoire, sera utilisée pour étudier les caractéristiques électrochimiques de la cathode par mode galvanostatique. Enfin, un dernier objectif vise à étudier la performance de la nouvelle cathode en fabriquant des piles bouton (Université de Montréal). Ces piles seront d'abord caractérisées par voltampérométrie cyclique, puis des courbes de charge/décharge en mode galvanostatique seront effectuées à des fins de comparaison avec ce qui est rapporté dans la littérature.

Dans la pile bouton, nous avons utilisé du Li métallique au lieu de LiC car c'est cette configuration de pile qui est fabriquée dans le groupe de recherche du professeur Dean MacNeil à l'Université de Montréal.

CHAPITRE II

Matériel et Méthodes

2.1 Synthèse de LiFePO_4

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle méthode de synthèse (colloïdale) qui est simple et efficace, basée sur une réaction entre des réactifs peu coûteux et commercialement disponibles, afin de remédier aux problèmes des méthodes conventionnelles. L'avantage de la voie colloïdale est qu'elle permet de contrôler la stœchiométrie de la réaction, la pureté et la taille des particules. De plus, cette nouvelle procédure permet de préparer le LiFePO_4 convoité dans des conditions douces et peu coûteuses en énergie, ce qui est écologiquement plus avantageux que les méthodes traditionnelles.

Le point primordial dans ce travail consiste à trouver un solvant polaire capable de solubiliser les sels précurseurs et qui soit non-aqueux, préférentiellement ne contenant pas d'atomes d'oxygène qui risquent de transformer le produit en oxyde non désiré lors du recuit ultérieur. Le N-méthylimidazole (NMI) s'avère être un excellent candidat pour les raisons suivantes. C'est une molécule organique aromatique qui contient deux atomes d'azote et pas d'oxygène. L'un d'eux a un doublet électronique disponible capable de chélater les métaux sans établir de fortes liaisons ioniques grâce à la délocalisation de la charge dans le cycle aromatique. Ceci facilite l'élimination de ce solvant à la fin de la réaction. De plus, le NMI est disponible commercialement sous forme anhydre. Il a une température d'ébullition avoisinant les 200°C et un point de fusion de -60°C , ce qui permet d'avoir une large fenêtre de température de travail.

Par ailleurs, le NMI est un épurateur d'acide grâce à sa basicité intrinsèque. Cette propriété nous a permis d'utiliser le sel de lithium de l'acide phosphorique, LiH_2PO_4 , un dérivé de l'acide phosphorique, pur et très bon marché, comme précurseur de LiFePO_4 . Il suffit d'éliminer les deux protons et de les remplacer par un atome de Fe(II) sans provoquer une oxydation. Le NMI, une fois protoné, se transforme en liquide ionique. Ce liquide ionique est une source de carbone intéressante et cela explique pourquoi le LiFePO_4 synthétisé dans ce travail est riche en carbone (après recuit) par rapport aux méthodes rapportées dans la littérature.

2.1.1 Matières premières et équipements

Les réactifs de départ, listés dans le Tableau 5, proviennent de la compagnie Aldrich et ils sont utilisés tels quels, sans purification. Les réactions s'effectuent dans une boîte à gants de marque VAC, maintenue sous atmosphère inerte (argon, Praxair, 4.8 PP), afin d'éviter l'humidité et une éventuelle oxydation du Fer(II) en Fe(III).

Tableau 5. Réactifs utilisés pour la synthèse de LiFePO_4

Réactifs	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Dihydrogénophosphate de lithium	LiH_2PO_4	99,99	Aldrich
Chlorure ferreux anhydre	FeCl_2	98	Aldrich
N-méthylimidazole anhydre	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	99,9	Aldrich

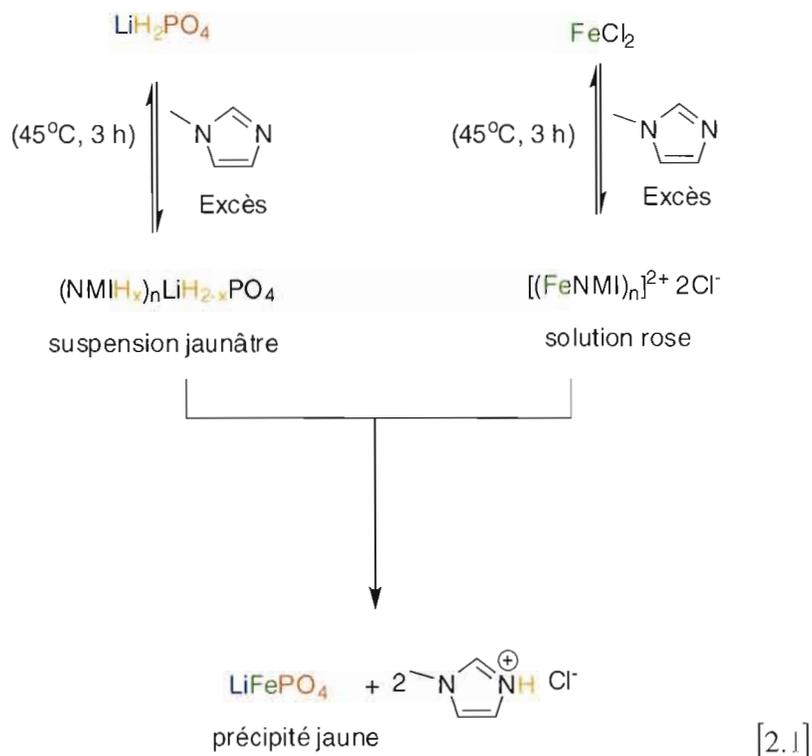
Un four tubulaire (Lindberg/Blue M, modèle TF55035A-1) est employé pour réaliser un recuit sous vide des particules de LiFePO_4 synthétisées dans le but d'augmenter leur cristallinité et de former une couche de carbone à partir du liquide ionique formé in-situ.

Deux procédures (variantes) différentes (section 2.1.2) ont été employées pour synthétiser le matériau LiFePO_4 . Dans un souci de résoudre un grand problème industriel, cela a permis d'optimiser la synthèse colloïdale et de faciliter la mise à l'échelle ultérieure. La procédure B s'est avérée plus simple, plus rapide et elle a donné de meilleurs résultats (Chapitre III).

2.1.2 Procédures

2.1.2.1 Procédure A (à deux étapes)

Sous atmosphère inerte, les réactifs LiH_2PO_4 (1,0 g, 9,6 mmoles: 1 éq) et FeCl_2 anhydre (1,21 g, 9,6 mmoles: 1 éq) sont solubilisés dans 75 mL et 45 mL de N-méthylimidazole (NMI) anhydre, respectivement. Le LiH_2PO_4 dans un excès de NMI donne lieu à une suspension blanche qui vire au jaune après quelques heures d'agitation à 45°C et reste inchangée même après 24 h dans les mêmes conditions. D'autre part, le FeCl_2 dans le NMI donne une solution rose qui peut virer au violet après quelques heures d'agitation. La deuxième étape consiste à mélanger ces deux solutions à une température de 45°C sous atmosphère d'argon selon le schéma suivant:



Les particules de LiFePO_4 ainsi formées (Figure 11) sont isolées par une filtration sous vide et récupérées sans lavage puis séchées dans un dessiccateur sous vide en présence de P_2O_5 . La poudre obtenue a été recuite sous vide à différentes températures comprises entre 200 et 500 °C pendant 1 h.

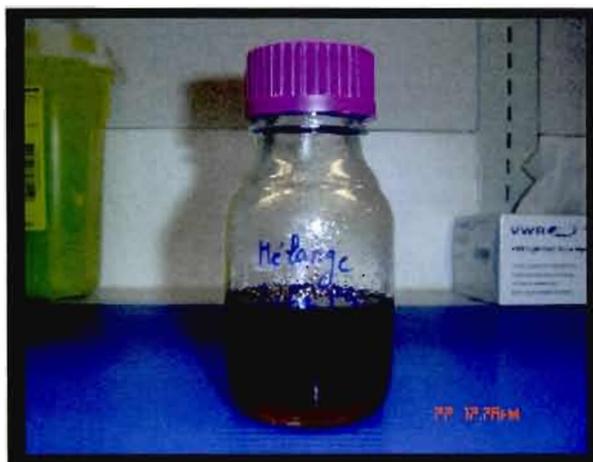
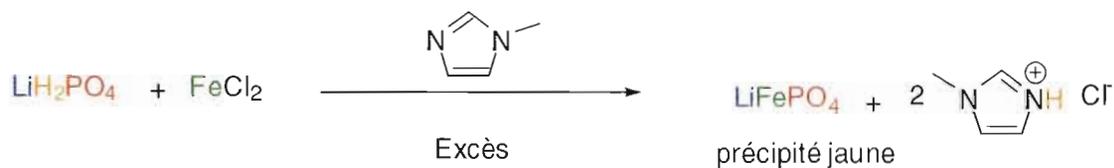


Figure 11. Précipitation de LiFePO_4 dans la solution préparée.

2.1.2.2 Procédure B (à une seule étape)

Tout d'abord, les précurseurs LiH_2PO_4 (1,0 g ou 9,6 mmoles: 1 éq) et FeCl_2 anhydre (1,21 g ou 9,6 mmoles: 1 éq), dissous ensemble dans 125 mL de N-méthylimidazole (NMI) anhydre, ont été mélangés sous agitation magnétique à une température de 45°C sous atmosphère d'argon (boîte à gants) pendant 24 h. Par la suite, une filtration sous vide a été utilisée pour isoler le précipité jaune obtenu. Un recuit à 550°C (1 h) a finalement été réalisé pour maximiser la cristallinité du matériau. La précipitation de LiFePO_4 est expliquée par l'Équation 2.2:



[2.2]

Cette voie est plus simple et plus rapide que la procédure A. De plus, comme il s'agit d'une procédure à une étape ("one-pot"), elle revêt un grand intérêt pour une éventuelle mise à l'échelle industrielle.

Les particules obtenues par ces deux voies ont été bien isolées puis caractérisées par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques et électrochimiques. Voici quelques notions théoriques relatives à ces méthodes d'analyses.

2.2 Caractérisations physico-chimiques

Les différents échantillons de LiFePO_4 ainsi synthétisés ont été caractérisés physico-chimiquement. Pour cela, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées, dont la diffraction des rayons X [DRX] (phases cristallines et cristallinité), la microscopie électronique à balayage [MEB] (morphologie), l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X [EDX] (rapport atomique Fe/P/O), l'absorption atomique (composition de volume) et la spectroscopie du photoélectron X [XPS] (composition de surface). Par ailleurs, la conductivité électronique du matériau a été déterminée en employant la méthode van der Pauw (4 pointes).

2.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle pour l'étude des matériaux nanostructurés. Elle est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés. Elle permet ainsi d'évaluer les conditions de formation de phases en fonction de la température ou de l'atmosphère, d'estimer la taille des cristallites et de connaître le comportement de ces matériaux dans les conditions de préparation. L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique, qui consiste en des plans réticulaires parallèles, équidistants, représentés par (hkl) qui sont les indices de Miller. Les

distances inter-réticulaires, caractéristiques du cristal, dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Les photons X diffractés sont collectés par un détecteur électronique dans un diffractomètre, avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad [2.3]$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indices de Miller h , k et l , θ est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à ces plans (Figure 12), $n = 0, 1, 2, \dots$ est l'ordre de diffraction, et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents. L'angle de diffraction est égal à 2θ , défini comme étant l'angle entre les faisceaux incident et diffracté.

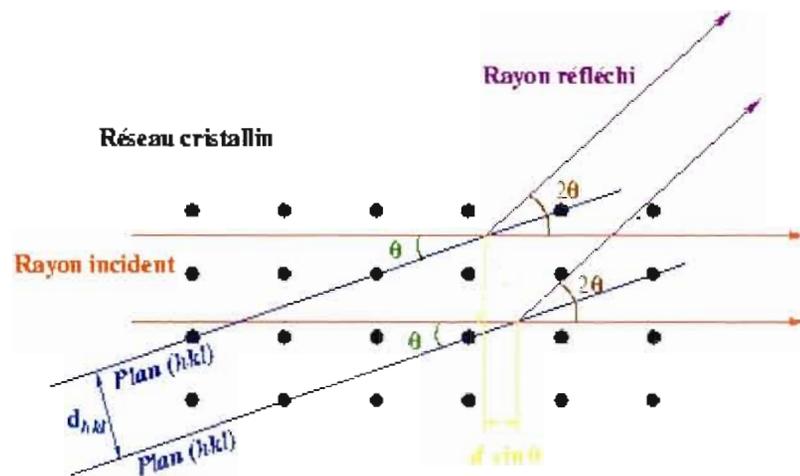


Figure 12. Représentation du phénomène de diffraction des rayons X sur des plans cristallins d'indices de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} .¹⁰³

Le diffractogramme permet d'estimer la taille des cristallites (largeur du domaine de cohérence) en utilisant l'équation Debye-Scherrer:

$$taille = \frac{K \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad [2.4]$$

où taille est la dimension cristalline moyenne perpendiculaire au plan (hkl), K est le facteur de forme sans dimensions dont la valeur est de 0,9, λ est la longueur d'onde de la source de radiation (Co: 1,7890 Å) utilisé pour la diffraction X, B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction associé au plan (hkl) en radians, et θ est la moitié de l'angle de diffraction en degrés.

Les spectres de diffraction des rayons X du composé LiFePO_4 ont été obtenus en utilisant un diffractomètre de modèle Simens D-5000 couplé à un détecteur au silicium. Le balayage a été réalisé pour des angles 2θ compris entre 10 et 110°, avec une constante de temps de comptage située entre 0,1 et 0,3 seconde par pas de 0,01°, à 25°C. Le canon à rayons X utilise une cathode constituée d'un scintillateur en cobalt produisant un rayonnement ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) à une longueur d'onde de 1,7890 Å pour Co- $K_{\alpha 1}$.

Les spectres ont été interprétés grâce au logiciel DIFFRACplus EVA de la compagnie Bruker AXS qui permet d'éliminer les raies de diffraction causées par la radiation $K_{\alpha 2}$. Les diffractogrammes ainsi obtenus sont comparés avec ceux des matériaux de références grâce aux fichiers du *Joint Committee on Powder Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD).

2.2.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse pouvant fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique (via un spectromètre EDX, section 2.2.3) d'un objet solide. Son principe de fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection des signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec les noyaux des atomes présents dans l'échantillon analysé, en formant une image électronique de la surface examinée.

L'impact d'un flux d'électrons primaires qui atteint la surface d'un échantillon solide provoque l'émission des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires, et d'autres types, tel que schématisé à la Figure 13. Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique pour former des images et effectuer des analyses physico-chimiques. Des images de haute résolution seront formées sous l'effet d'un bombardement des électrons secondaires (émanant de la collision du faisceau d'électrons primaires avec les électrons des atomes de l'échantillon) éjectés de l'échantillon avec faible énergie et produits près de la surface.

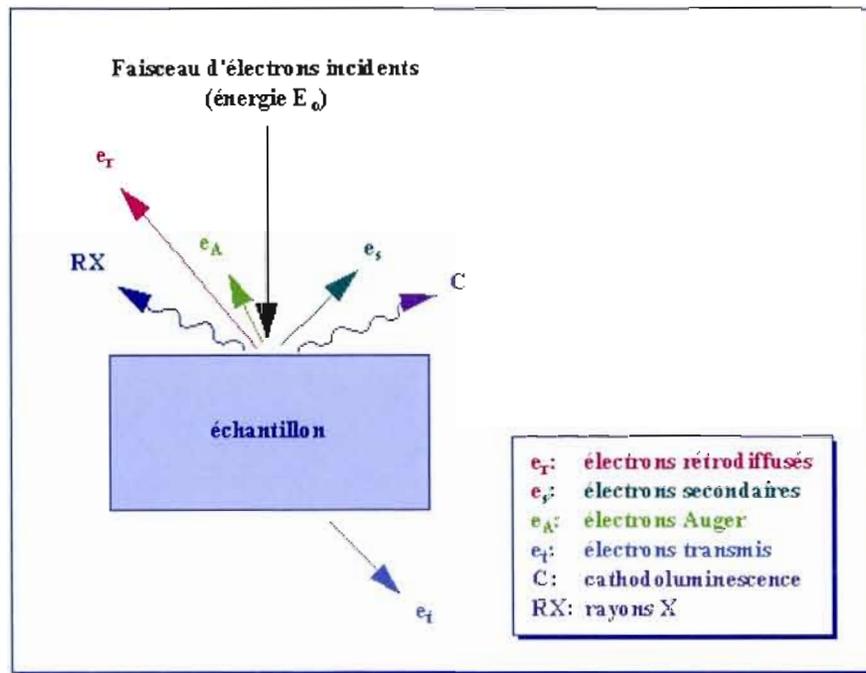


Figure 13. Émission des principaux types d'électrons à la suite de l'impact d'un faisceau d'électrons incidents sur la surface d'un échantillon.¹⁰⁴

Des électrons rétrodiffusés, qui sont les électrons du faisceau primaire ayant subi une collision avec un électron d'un atome de l'échantillon ou ayant été attirés par le noyau de cet atome, sont aussi détectés. Ces électrons peuvent provenir d'atomes plus profonds que les électrons secondaires et donnent une moins bonne résolution spatiale de l'image obtenue. Toutefois, les électrons rétrodiffusés informent sur la densité des phases qui constituent l'échantillon.

Dans le but d'étudier la morphologie de surface des poudres de LiFePO_4 synthétisées et recuites, un microscope électronique à balayage de type HITACHI modèle S-4300 SE/N a été utilisé sous vide. La distance d'observation était de 14 mm pour une tension d'accélération de 20 keV avec une plage d'amplification variant entre 10 000 et 500 000 x. Les échantillons sous forme de poudre sont fixés sur un disque adhésif de carbone. Un dépôt de platine est réalisé par pulvérisation pendant 5 minutes.

2.2.3 Spectroscopie par dispersion d'énergie X

L'observation au MEB a été accompagnée d'une analyse élémentaire des constituants de la poudre de LiFePO_4 à l'aide d'un spectromètre EDX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray). Cela a permis de faire l'analyse semi-quantitative de la composition chimique des poudres étudiées. Les éléments dont le numéro atomique est inférieur à 6 ne sont pas quantifiables avec le détecteur utilisé (comme le lithium dans notre cas). D'autre part, les échantillons sous forme de poudre sont déposés sur un disque de carbone adhésif, le carbone n'est pas donc quantifiable. Le dosage de l'oxygène est faussé par la présence éventuelle de l'oxygène dans la chambre. Les éléments quantifiables dans notre cas sont donc le fer, le chlore et le phosphore.

Grâce à un détecteur à rayons X intégré au microscope électronique (Hitachi S-4300), cette méthode est capable d'analyser la composition et les concentrations relatives d'éléments chimiques de la surface de l'échantillon. Elle permet d'obtenir les rapports atomiques et massiques de chaque élément.

Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté (électron secondaire), un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. Ce processus provoque l'émission d'un photon X dont l'énergie, qui est propre à chaque élément qui les a émis, est égale à la différence d'énergie entre les deux couches impliquées. Ces rayons recueillis permettent d'identifier les éléments chimiques d'un échantillon et leur concentration.

Cette technique est utilisée sur des échantillons plans dans les conditions suivantes: tension d'accélération de 20 keV, distance par rapport à l'échantillon de 14 mm et temps de comptage de 49 secondes. La profondeur de pénétration du faisceau utilisé est de 3,5 μm .

2.2.4 Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme

La spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A.) est une méthode d'analyse quantitative de trace des éléments qui permet de doser plus de 60 éléments. L'analyse est basée sur l'absorption de photons d'énergie $h\nu_{ji}$ permettant aux électrons de passer de l'état fondamental (W_i) à un état excité (W_j) (Figure 14).

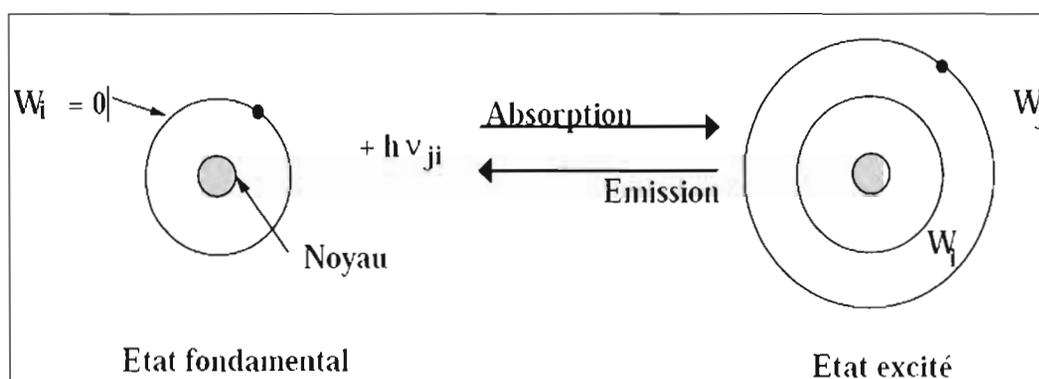


Figure 14. Absorption et émission atomique suite à l'interaction de l'énergie rayonnante avec l'atome.¹⁰⁵ W_i est le niveau d'énergie à l'état fondamental et W_j est le niveau d'énergie à l'état excité.

Le dispositif expérimental utilisé dans cette analyse se compose de plusieurs éléments. Tout d'abord, une lampe à cathode creuse est employée comme source lumineuse propre à chaque élément (Li, Fe). La solution d'analyse est ensuite aspirée au moyen d'un capillaire et d'un venturi par le nébuliseur qui convertit l'échantillon à analyser en aérosol. Cet aérosol pénètre dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses (quelques microns de diamètre). L'aérosol pénètre alors dans un brûleur à flux laminaire produisant une flamme alimentée par un mélange acétylène/air; sa température est de 2500°C environ. Ensuite, le solvant est éliminé et les particules solides fondues, vaporisées puis atomisées seront susceptibles d'absorber le rayonnement. Un monochromateur est employé comme sélecteur de longueur d'onde (670,8 nm pour le Li et 248,3 nm pour le Fe) et un détecteur, constitué d'une simple cellule photovoltaïque, est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition pour mesurer le rayonnement lumineux transmis, par exemple, par les éléments lithium et fer.

Les analyses sont basées sur des courbes d'étalonnage indiquant la proportionnalité entre l'intensité lumineuse absorbée et la quantité de matière absorbante d'étalons qui ont été préparés, selon la loi de Beer-Lambert:

$$ABS = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon LC \quad [2.5]$$

où ABS est l'absorbance du milieu traversé par le rayonnement, I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I est l'intensité lumineuse transmise, ϵ est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée (L/mol.cm), L est l'épaisseur traversée (cm) et C est la concentration de la solution en élément absorbant (mole/L).

Deux courbes de calibration externe ont été effectuées. Pour cela, des solutions étalons de 6 concentrations différentes allant de 0 à 50 ppm pour le lithium et de 0 à 20 ppm pour le fer ont été préparées en diluant la solution mère dans des fioles

jaugées de 100 mL. La matrice est une solution à 1% volume/volume (v/v) d'un mélange HNO₃/HCl 1/1 (v/v). L'échantillon à doser est une poudre d'environ 2 mg de LiFePO₄ qui est dissoute dans un mélange d'acides concentrés HNO₃/HCl 1/1 (v/v). Cette solution a été diluée 50 fois. Les pics d'absorption à 670,8 nm (Li) et 248,3 nm (Fe) ont été utilisés.

La courbe d'étalonnage externe obtenue présente un R² de 0,998 pour le lithium et de 0,999 pour le fer, ce qui démontre une très bonne corrélation entre la concentration et l'absorbance mesurée. Le calcul des concentrations à partir de la droite de régression issue de ces courbes donne des concentrations moyennes d'un triplica (3 fois) de chaque échantillon mesuré.

2.2.5 Spectroscopie du photoélectron X

La spectroscopie du photoélectron X (XPS) est une technique d'analyse qui nous renseigne sur la composition de surface d'un échantillon (stoechiométrie) ainsi que sur l'état d'oxydation des éléments détectés. Cette technique consiste à analyser le spectre d'énergie cinétique des électrons de coeur éjectés des atomes de surface suite à l'irradiation par des rayons X.

L'énergie des photons X (hv), provenant d'une anode d'aluminium ou de magnésium, sert à exciter les électrons de coeur des atomes. Ainsi, un faisceau monochromatique de rayons X et d'énergie hv éjecte un électron e⁻ de l'orbitale atomique K:



A peut être un atome, un atome appartenant à une molécule ou un ion, et A^{+*} est un ion électroniquement excité qui a une charge positive additionnelle. L'absorption des photons induit l'éjection de photoélectrons provenant

principalement des couches internes de l'atome bombardé. Ceux-ci sont émis avec une énergie cinétique E_C . La différence entre l'énergie des photons X absorbés et l'énergie cinétique des photoélectrons émis se traduit par l'énergie de liaison, E_{Liaison} . Le bilan énergétique du processus est donné par l'équation suivante:¹⁰⁶

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_C - \phi \quad [2.7]$$

L'énergie cinétique (E_C) est mesurée directement par l'appareil, $h\nu$ correspond à 1486,7 eV pour la raie $\text{AlK}\alpha$ et ϕ représente la fonction travail du spectromètre (facteur qui corrige pour l'environnement électrostatique dans lequel les électrons sont formés et mesurés). Le spectre XPS est construit à partir de cette énergie de liaison associée à une couche électronique d'un élément donné, en notant que la position du pic XPS en E_{Liaison} sera propre à une orbitale donnée de cet atome.

Les analyses par XPS ont été réalisées grâce à un spectromètre XPS-ESCALAB 220iXL pour un angle de photoémission de 0° . Ces analyses ont été effectuées à l'Institut National de la recherche Scientifique (INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications). La déconvolution des spectres et le traitement des données ont été faits en utilisant le logiciel Casa XPS. La référence pour tous les spectres a été l'orbitale 1s du carbone, dont l'énergie est fixée à 284,6 eV. Les données brutes ont été traitées par soustraction d'une ligne de base et une fonction mixte Gaussienne/Laurentzienne (30% :70%) a été appliquée pour la déconvolution des pics.

2.3 Caractérisation électronique de LiFePO_4

Cette technique a été utilisée pour la première fois par le physicien hollandais Van der Pauw en 1957. Elle permet de mesurer la résistivité d'un échantillon plat de

forme arbitraire et d'épaisseur homogène. Cette méthode est relativement simple à traiter. Les quatre contacts réalisés doivent pouvoir être considérés comme des petits points, pressés contre la surface de l'échantillon, à condition que ces contacts n'influencent pas les mesures de la résistivité.¹⁰⁷ Ainsi, il s'agit de faire passer un courant I entre deux contacts et de mesurer la différence de potentiel V entre les deux autres contacts.

Le passage du courant électrique au sein de la structure du matériau permet de mesurer sa conductivité (σ) selon l'équation 2.8 si on connaît son épaisseur:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [2.8]$$

où ρ est la résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$).

Dans notre travail, la mesure de la conductivité a été effectuée sur des poudres de LiFePO_4 préparées sous forme de disque plat, en effectuant quatre contacts de manière symétrique et orthogonale, comme illustré à la Figure 15. Dans le cadre de cette méthode, une poudre (entre 100 et 500 mg) est mise dans un moule cylindrique creux puis compactée entre deux pistons d'acier inoxydable à l'aide d'une presse hydraulique de grande intensité (9 t/m^2). La poudre ainsi compactée forme un disque plat conducteur de faible épaisseur mesurée à l'aide d'un micromètre. Ce disque, constitué du matériau à analyser, est mis sur un support isolant électrique. Quatre pointes en cuivre jouent le rôle de contacts électriques (Figure 15). La calibration de l'appareil a été faite pour un domaine de courant variant de 10^{-5} A à 10^{-3} A . La résistivité moyenne de l'échantillon a été déterminée en effectuant 6 mesures successives à un courant constant de 10^{-3} A .

Les données sont contrôlées par divers instruments de mesure de marque Keithley, dont un multimètre (modèle 2000), une source de courant de précision (modèle 6220) et un système de commutateur (modèle 7001). Les données sont traitées par un logiciel mis au point dans le laboratoire du professeur Steen Schougaard de l'Université du Québec à Montréal.

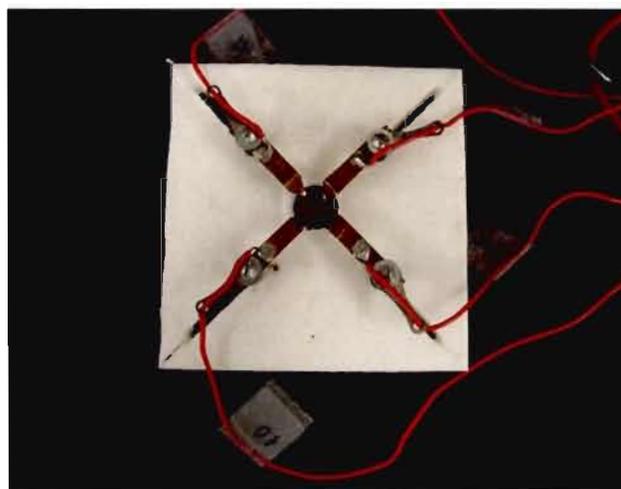


Figure 15. Schéma de montage à 4 points (van der Pauw) en contact avec un disque plat de LiFePO_4 .

2.4 Caractérisation électrochimique

Deux montages différents ont été utilisés pour effectuer les mesures électrochimiques: une cellule en verre mise au point dans notre laboratoire et une pile bouton fabriquée à l'Université de Montréal. Dans les deux cas, le LiFePO_4 synthétisé par la procédure B a été employé en raison des meilleures caractéristiques physico-chimiques obtenues avec cette procédure.

2.4.1 Cellule en verre (LiFePO_4 | LiTFSI-EC/DMC | Li)

Une cellule électrochimique de configuration LiFePO_4 | LiTFSI-EC/DMC | Li a été employée pour avoir une idée de la capacité expérimentale du LiFePO_4 synthétisé par rapport à sa capacité théorique et mesurer la tension de la cellule contenant ce matériau de cathode. Cette cellule est constituée d'un flacon en verre d'une capacité de 250 mL muni de trois électrodes (Figure 16). L'électrode de travail est un film de LiFePO_4 déposé sur un substrat de molybdène (Aldrich, 99,9%) de 0,1 mm d'épaisseur et d'une surface géométrique de $1,44 \text{ cm}^2$. Ce métal a été choisi comme collecteur de courant afin d'avoir un bon contact ohmique. Le substrat de molybdène a été nettoyé dans un bain à ultrasons contenant de l'acétone pendant 2 minutes. Par la suite, le substrat a été trempé dans une solution d'acide sulfurique 1,8 M pendant 2 minutes pour éliminer les traces d'oxyde à la surface.

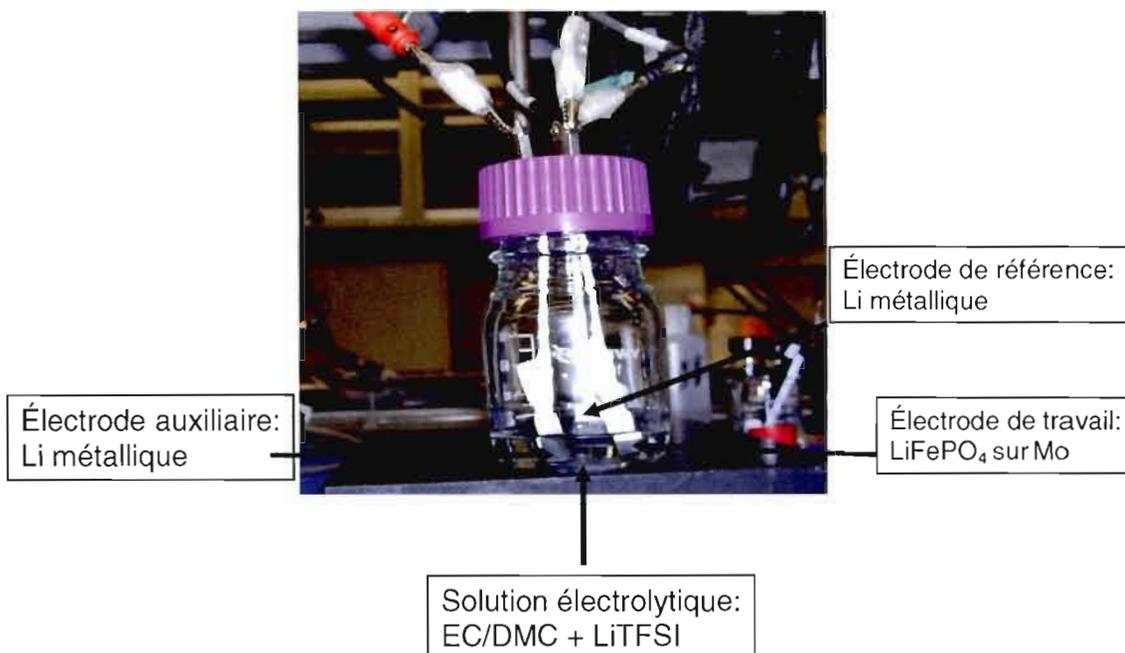


Figure 16. Cellule électrochimique en verre avec les trois électrodes.

La poudre de LiFePO₄ a été mélangée à du polyfluorure de vinylidène (PVDF), un polymère électrochimiquement stable. Ce polymère est utilisé comme liant afin d'assurer la tenue mécanique de l'électrode tout en maintenant un bon contact entre l'électrolyte et les grains de matériau actif. Une suspension a été préparée en mélangeant 98% m/m de LiFePO₄ à 2 % m/m de PVDF (Aldrich, MW = 534 000) dissous dans du NMP (N-méthyle-2-pyrrolidinone, Aldrich, 99%). Cette suspension a ensuite été homogénéisée dans un bain à ultrasons (3 cycles de 5 minutes). À l'aide d'une pipette Pasteur, un volume donné de la suspension visqueuse a été déposé sur le substrat de molybdène nettoyé pour obtenir un film mince. Par la suite, le film a été séché dans une étuve sous vide (100 mTorr) pendant 24 heures à 60°C. Seulement 0,6 cm² (0,5 cm x 1,2 cm) du film d'une épaisseur de 79 μm, correspondant à 5 mg de LiFePO₄, est exposé à la solution électrolytique, le reste étant recouvert par du téflon.

Deux plaques de lithium métallique ont été utilisées comme électrodes de référence et auxiliaire. La surface de l'électrode auxiliaire, placée en face de l'électrode de travail à une distance de 1,5 cm, est de $0,44 \text{ cm}^2$ ($0,4 \text{ cm} \times 1,1 \text{ cm}$). Par ailleurs, l'électrode de référence, située à 1 cm de l'électrode de travail, possède une surface de $0,18 \text{ cm}^2$ ($0,3 \text{ cm} \times 0,6 \text{ cm}$). La cellule contenant les trois électrodes et la solution électrolytique a été assemblée dans une boîte à gants (VAC) maintenue sous atmosphère d'argon, puis fermée hermétiquement pour éviter l'introduction d'agents oxydants qui diminuent la performance de la cellule lorsque testée en dehors de la boîte à gants.

La solution électrolytique employée dans la cellule en verre a été préparée dans la boîte à gants. Le solvant est constitué d'un mélange EC/DMC dans une proportion molaire 1 pour 1, où EC est le carbonate d'éthylène (Aldrich, 98%) et DMC le carbonate de diméthyle (DMC, Aldrich, 99%). Ce mélange a été préparé par dissolution de 52,3 g (0,59 mole : 1 équ) de EC dans 50 mL (0,59 mole : 1 équ) de DMC, puis agité pendant 3 heures. Par la suite, 25,55 g de trifluorométhanesulfonylimidure de lithium, LiTFSI (3M, Fluorad) synthétisé dans notre laboratoire, ont été ajoutés progressivement au mélange de solvants, donnant une concentration de 1 M. L'agitation magnétique a été poursuivie pendant la nuit en chauffant à 45°C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène et transparente. Cet électrolyte a été employé pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature.

2.4.2 Pile bouton (LiFePO_4 | LiPF_6 -EC/DMC | Li)

La très grande majorité des études électrochimiques réalisées dans ce travail ont employé des piles bouton. Parmi les avantages de ce type de cellule, mentionnons le fait qu'elles sont démontables facilement et réutilisables. Pour fabriquer une telle pile, il faut d'abord préparer les composants suivants (Figure 17): deux boîtiers, un supérieur (négatif) et un inférieur (positif), une cathode ($\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{PVDF}$ d'une

surface géométrique de $1,539 \text{ cm}^2$), un séparateur, une anode (lithium métallique d'une surface géométrique de 1 cm^2), deux cales en acier, un joint d'étanchéité et un électrolyte (LiPF_6 1 M dissous dans le mélange EC/DMC 1 :1).

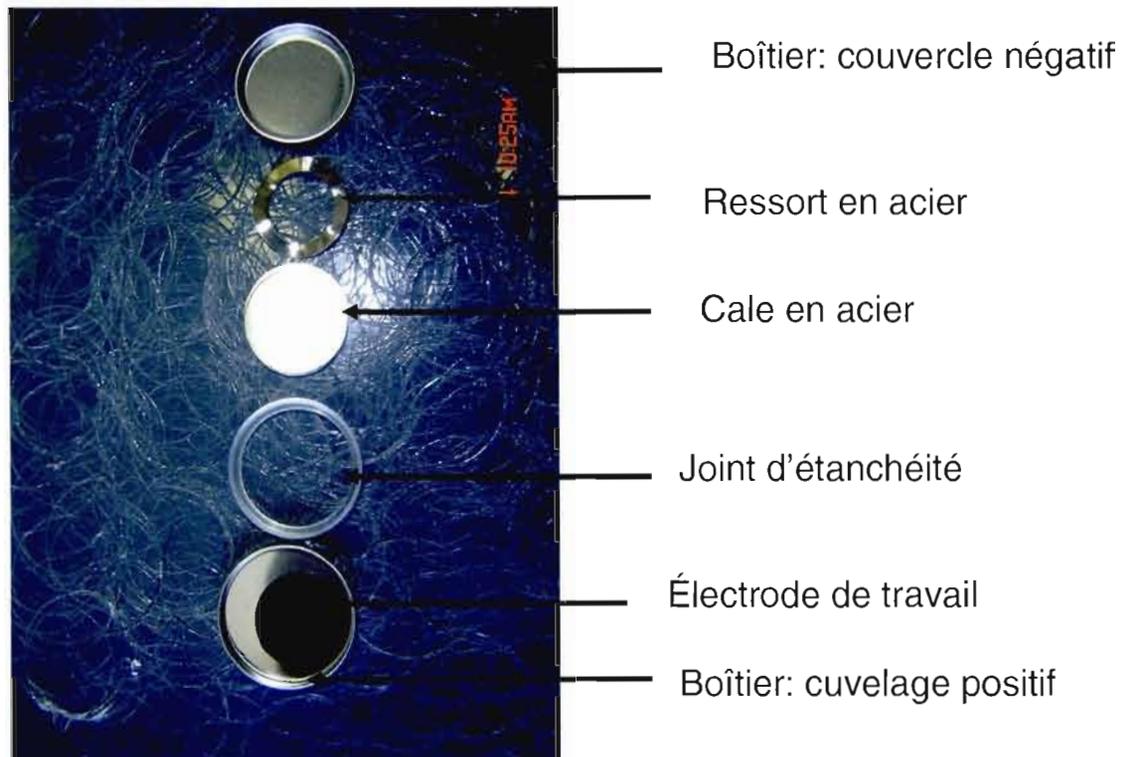


Figure 17. Certains des composants utilisés pour réaliser une pile bouton.

La cathode a été préparée en mélangeant une quantité donnée de poudre de LiFePO_4 avec deux proportions différentes (5 ou 10% m/m) de noir de carbone (Timical, EBN 10-10) et une solution de PVDF (HSV900) correspondant à 5,34 % m/m. Une suspension fluide a été réalisée en ajoutant du NMP au mélange LiFePO_4 /carbone/liant. Cette suspension a ensuite été agitée dans un mélangeur mécanique en ajoutant 3 à 4 grains de céramique durant 2 h. La suspension visqueuse et homogène ainsi obtenue a ensuite été déposée sur un feuillard d'aluminium recouvert d'une couche de carbone à l'aide d'un appareil automatisé (Figure 18). Enfin, la cathode a été séchée sous vide dans une étuve à 100°C pendant 24 h.



Figure 18. Machine à épandage automatique utilisée pour déposer la suspension fluide contenant le LiFePO_4/C sur un feuillard d'aluminium.

La cathode (électrode positive) a par la suite été introduite dans un accumulateur au lithium de type pile bouton. Cette pile comporte également une électrode négative en lithium séparée par une pellicule en polypropylène (Cellgard 2400) trempée dans une solution électrolytique durant au moins 24 h. Ce séparateur, inerte vis-à-vis des solvants organiques utilisés dans les électrolytes, a pour rôle d'arrêter la croissance éventuelle de dendrites de lithium dans l'électrolyte, lors des charges rapides. La solution électrolytique est formée d'un sel de lithium (LiPF_6 1 M) dissous dans le mélange de solvants EC/DMC dans une proportion molaire 1 pour 1. La pile a été assemblée comme suit, puis scellée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon: (i) déposer le boîtier inférieur de la pile appelé aussi cuvelage positif; (ii) mettre la cathode coupée et séchée au centre du boîtier à l'aide d'une pince en plastique pour éviter les court-circuits; (iii) verser sur la cathode trois gouttes d'électrolyte à l'aide d'une pipette en plastique; (iv) mettre un séparateur Cellgard sec de 18 mm d'épaisseur sur la cathode sans contaminer la pince avec l'électrolyte; (v) ajouter un joint en polypropylène pour assurer l'étanchéité; (vi) déposer une rondelle de lithium métallique ultra pur à l'aide d'une pince en plastique; (vii) ajouter par-dessus les deux cales en acier; (viii) mettre le ressort; (ix) refermer la pile avec le capot supérieur; (x) transposer la pile avec les doigts pour éviter un court-circuit et la sceller à l'aide d'une presse hydraulique.

2.4.3 Caractérisation galvanostatique

Les propriétés électrochimiques des produits synthétisés par la procédure B (procédure donnant les matériaux les plus intéressants) ont été principalement obtenues en mode galvanostatique (intensité de courant fixe imposée à la pile). Cette technique permet de réduire ou d'oxyder l'électrode de travail et de mesurer la variation du potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode de référence (Li/Li^+). À un courant électrique constant, cette analyse étudie l'évolution du potentiel en fonction du temps. Tous les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un

système informatisé conçu au laboratoire en employant un régime C/10 (soit l'insertion d'une mole de lithium par mole de matériau en 10 h).

Comme mentionné précédemment, la cellule électrochimique montée dans notre laboratoire, ainsi que les piles bouton fabriquées à l'Université de Montréal, ont été testées à courant constant I (A) en modes de charge et de décharge. Ce courant conditionne le temps de charge et de décharge selon la formule $I = Q.t$. Ainsi,

$$I = \frac{C(Ah/g)}{t(h)} \cdot m(g) \quad [2.9]$$

où C représente la capacité de la cathode (Ah/g), t le temps (h) et m la masse du matériau actif (LiFePO_4). Le courant imposé à la pile est positif pour les régimes de charge notés C et négatif pour les régimes de décharge notés D.

Dans ce travail, les mesures réalisées avec la cellule en verre (UQAM) ont été menées avec un régime de charge en 10 h, noté C/10 ou encore 0,1C, dans une gamme de potentiel qui varie entre +2,8 V et +4,1 V pour pouvoir comparer avec la littérature. Cette plage de potentiel a été étudiée par rapport au couple Li/Li^+ utilisé comme référence. Pour sa part, la pile bouton (UdeM) a été caractérisée sur une plage de potentiel variant entre +2,2 V et +4,0 V.

La cellule en verre est reliée à un potentiostat/galvanostat Solarton 1470 interfacé à un ordinateur. Lors de l'expérience, les logiciels CorrWare2 et CorrView2 (version 2.80c et 2.70, respectivement, Scribners Associates) ont été utilisés afin d'analyser et de traiter les données. La performance de la pile bouton, quant à elle, a été évaluée en utilisant un potentiostat/galvanostat VMP electrochemical station (Biologic, France). Les données ont été traitées en utilisant le logiciel EC Lab.

2.4.4. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique qui permet de mieux comprendre les transformations structurales intervenant durant les processus de charge et de décharge d'une pile, mis en jeu lors des différents phénomènes d'oxydo-réduction. Elle servira aussi à vérifier la réversibilité d'insertion et de désinsertion du lithium dans le matériau de cathode lors des cyclages.

Afin d'obtenir des pics bien définis et un spectre détaillé, un balayage en potentiel lent est effectué. Dans notre travail, nous avons sélectionné une vitesse de balayage de 0,25 mV/s sur une fenêtre de potentiel variant entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li⁺. Ce très lent balayage nécessite un appareillage bien spécifique. Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VMP electrochemical station (Biologic, France). L'entrée des paramètres et l'acquisition des données ont été traitées en utilisant le logiciel EC Lab.

Toutes les caractérisations électrochimiques ont été effectuées avec des cathodes formées de LiFePO₄ synthétisé par la procédure B, étant donné que cette dernière donne les matériaux les plus intéressants. Les cathodes ont été préparées tel que décrit à la section 2.4.2, avec 5 ou 10% m/m de noir de carbone. Sauf indication contraire, des piles bouton de configuration LiFePO₄-C | LiPF₆ 1 M-EC/DMC | Li ont été employées.

CHAPITRE III

Caractérisations physico-chimiques et électriques

3.1 Procédure A

3.1.1 Diffraction des rayons X

La Figure 19 illustre la superposition des diffractogrammes de LiFePO_4 traité sous vide à différentes températures comprises entre 200°C et 400°C (1 h30) et à 500°C (1 h). Cette étude a été effectuée afin d'optimiser la température à laquelle la cristallisation du matériau s'effectue et afin d'obtenir des informations sur la nature et la cristallinité des phases présentes dans les échantillons étudiés. Les pics ont été identifiés à l'aide des fiches de référence JCPDS # $01-081-1173$ ¹⁰⁸ (LiFePO_4), # $01-072-2124$ ¹⁰⁹ (FePO_4), # $00-015-0760$ ¹¹⁰ (Li_3PO_4), # $01-076-1762$ ¹¹¹ ($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$) et # $01-069-8104$ (Fe_2O_3). Des impuretés sont donc présentes dans les échantillons de LiFePO_4 .

Il est intéressant de comparer la distance interplanaire (d), la largeur à mi-hauteur (LMH) et l'intensité de l'un des pics principaux du spectre de diffraction des échantillons préparés à différentes températures. Le pic associé au plan (101) de la phase LiFePO_4 a été utilisé et les résultats sont récupérés dans le Tableau 6. Les résultats montrent une diminution de la largeur à mi-hauteur et une augmentation de l'intensité du pic avec une augmentation de la température de recuit, démontrant le rôle fondamental du recuit sur la croissance des cristallites du produit synthétisé. Ainsi, un recuit réalisé entre 200 et 400°C mène à un composé LiFePO_4 peu cristallin (pics peu intenses et larges caractéristiques d'un matériau amorphe). Par contre, un

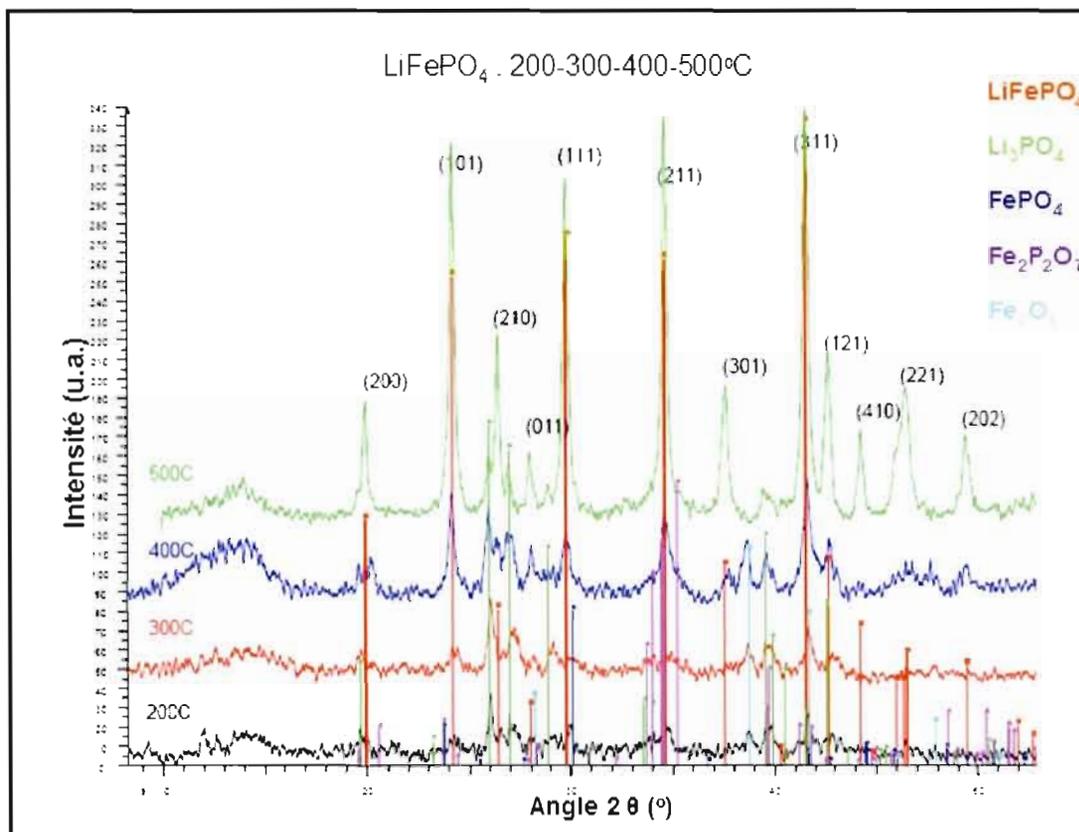


Figure 19. Spectres de diffraction des rayons X des échantillons obtenus en employant la procédure de synthèse A suivie d'un recuit sous vide à 200°C (1 h30: courbe en noir), 300°C (1 h30: courbe en rouge), 400°C (1 h30: courbe en bleu) et 500°C (1 h: courbe en vert). Identification des phases LiFePO₄¹⁰⁸, Li₃PO₄¹¹⁰, FePO₄¹⁰⁹, Fe₂P₂O₇¹¹¹ et Fe₂O₃ tirée de la littérature.

recuit à 500°C est favorable à la formation de la phase cristalline de LiFePO_4 (pics plus intenses et plus étroits caractéristiques d'une cristallinité plus élevée). Ce dernier spectre est présenté seul à la Figure 20. Sur le diffractogramme, la nature cristalline de la triphylite (LiFePO_4) est identifiée par des traits verticaux rouges (fiche de référence) coïncidant avec les pics noirs expérimentaux et vérifiée par la présence des principaux plans associés à cette phase. Les raies fines de diffraction attribuées aux plans (101), (111), (211) et (311) sont dues à une bonne cristallinité du produit synthétisé.

Tableau 6. Distance interplanaire (d), largeur à mi-hauteur (LMH) et intensité du pic associé au plan (101) de la phase LiFePO_4 en fonction de la température de recuit (procédure de synthèse A)

Pic associé au plan (101)			
Température de recuit (°C)	d (Å)	LMH (rad)	Intensité (Cps)*
200	4,203	0,314	41,5
300	4,209	0,267	53,1
400	4,216	0,264	181,2
500	4,204	0,252	624,3

*Cps: comptes par seconde (différents des unités arbitraires de la Figure 19).

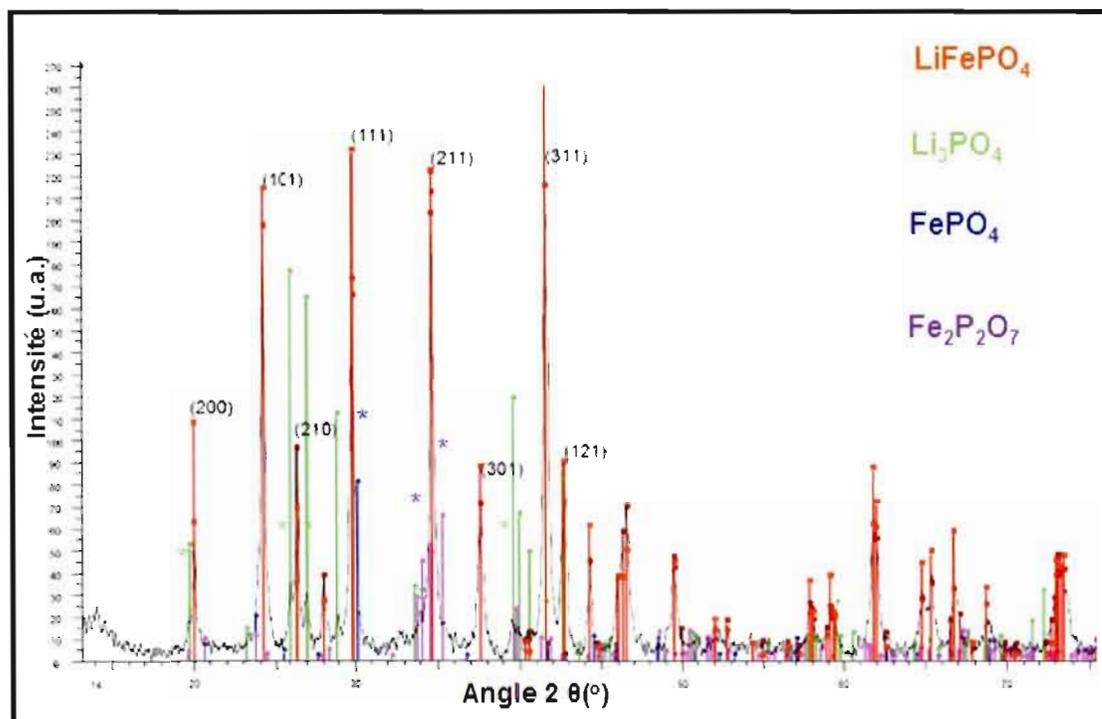


Figure 20. Diffractogramme des particules de LiFePO_4 obtenues en employant la procédure de synthèse A et recuites sous vide à 500°C pendant 1 h. Identification des phases LiFePO_4 ¹⁰⁸, Li_3PO_4 ¹¹⁰, FePO_4 ¹⁰⁹ et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ¹¹¹ tirée de la littérature.

Sur le diffractogramme de la Figure 20, certains pics beaucoup moins intenses ne correspondant pas au LiFePO_4 sont observés. Par exemple, la phase Li_3PO_4 a été observée (traits verticaux verts provenant de la fiche de référence). Un premier pic (épaulement) apparaît à un angle 2θ de 19° , légèrement inférieur à celui associé au plan (200) de la triphylite. Deux autres pics sont visibles de part et d'autre du pic lié au plan (210) de la triphylite, soit à des angles 2θ de $26,1^\circ$ et $27,1^\circ$. De plus, deux faibles pics situés à des angles légèrement inférieurs à ceux attribués aux plans (111) et (311) de la triphylite sont observés, respectivement à 29° et $39,5^\circ$. Deux autres substances de faibles pourcentages sont également indiquées sur le diffractogramme, l'une correspondant à FePO_4 , et identifiée par un trait vertical bleu situé sur un

épaulement du pic associé au plan (111) de la triphylite, vers $30,2^\circ$, et l'autre correspondant à $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, et identifiée par deux traits verticaux violets situés de chaque côté du pic relié au plan (211) de la triphylite, soit à des angles 2θ de 34° et $35,2^\circ$.

Le Tableau 7 présente l'intensité de l'un des pics les plus intenses de chacune des phases secondaires Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en fonction de la température de recuit. En comparant ces valeurs avec celles du Tableau 6 pour LiFePO_4 , on peut conclure que la proportion des impuretés cristallines dans l'échantillon diminue significativement lorsque la température de recuit augmente, atteignant seulement 3 à 5% à 500°C . Toutefois, ce faible pourcentage pourrait peut-être diminuer légèrement la performance des piles contenant ce matériau.

Tableau 7. Intensité de l'un des pics les plus intenses des produits secondaires Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en fonction de la température de recuit (procédure de synthèse A)

Température de recuit ($^\circ\text{C}$)	Li_3PO_4 (Cps)*	FePO_4 (Cps)	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Cps)
200	20	5	10
300	30	14	15
400	35	25	17
500	30	23	18

*Cps: comptes par seconde

La Figure 21 illustre le changement de couleur qui se produit lorsque le matériau synthétisé est recuit à différentes températures. La couleur va du brun au noir, ce qui pourrait être attribué à la formation de la phase principale LiFePO_4 , à celle moins importante des impuretés (Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$) et aussi à la dégradation du solvant NMI à plus haute température.

La diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur orientation (plans cristallins). La nature (plans cristallins) et le nombre de raies observées dans le diffractogramme de la Figure 20 sont en accord les données de la littérature pour LiFePO_4 .¹⁰⁸ L'étude structurale révèle que le matériau synthétisé cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace (pnma). Le Tableau 8 compare les valeurs expérimentales et théoriques (fiche JCPDS # 01-081-1173¹⁰⁸) des distances interplanaires et des intensités relatives associées aux plans diffractés avec des angles compris entre 20° et 50° .



Figure 21. Photos du changement de couleur se produisant lors de la variation de la température de recuit du matériau synthétisé en employant la procédure A. De gauche à droite: 200°C , 300°C , 400°C et 500°C .

Tableau 8. Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des distances interplanaires (d) et des intensités relatives associées aux plans diffractés ($20^\circ < 2\theta < 50^\circ$) de la phase LiFePO_4 synthétisée (procédure A) et recuite sous vide à 500°C pendant 1 h

Plan	Valeurs expérimentales			Standard*	
	2θ ($^\circ$)	d (\AA)	Intensité relative (%)	Intensité relative (%)	d (\AA)
(200)	20,122	5,120	28	38	5,166
(101)	24,311	4,204	91	76	4,272
(210)	26,579	3,891	43	24	3,917
(011)	28,150	3,678	15	9	3,698
(111)	29,895	3,467	84	82	3,482
(211)	34,782	2,992	99	79	3,005
(301)	37,749	2,765	33	31	2,776
(311)	41,763	2,509	100	100	2,520
(121)	42,810	2,450	40	32	2,457
(410)	44,380	2,368	22	21	2,373
(221)	46,649	3,259	34	13	2,272
(202)	49,616	2,131	20	16	2,136

*fiche JCPDS # 01-081-1173¹⁰⁸

Les résultats montrent que les valeurs des distances interplanaires sont semblables, ce qui signifie que les plans sont bien caractéristiques de la structure orthorhombique (paramètres de maille a , b et c différents, et angle $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). De plus, l'intensité relative expérimentale des plans (101), (210), (011), (211), (121) et

(221) est plus grande que celle attendue de la littérature; ces plans subissent donc une orientation préférentielle lors du recuit.

Les paramètres de maille peuvent être calculés à partir des distances d_{hkl} entre les plans réticulaires (101), (211) et (311) selon l'équation [3.1] valide uniquement pour le système orthorhombique:

$$\left(\frac{1}{d}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad [3.1]$$

où h , k et l représentent les indices de Miller. Les valeurs expérimentales des paramètres de maille a , b et c , ainsi que le volume de la cellule unitaire du composé de LiFePO_4 sont comparées aux valeurs théoriques dans le Tableau 9. On constate une très grande similitude entre les valeurs qui sont aussi en accord avec les observations généralement publiées.

Tableau 9. Paramètres de maille et volume de la cellule unitaire du système cristallin orthorhombique calculés à partir des plans réticulaires (101), (211) et (311) pour un échantillon de LiFePO_4 (procédure de synthèse A) recuit sous vide à 500°C pendant 1 h

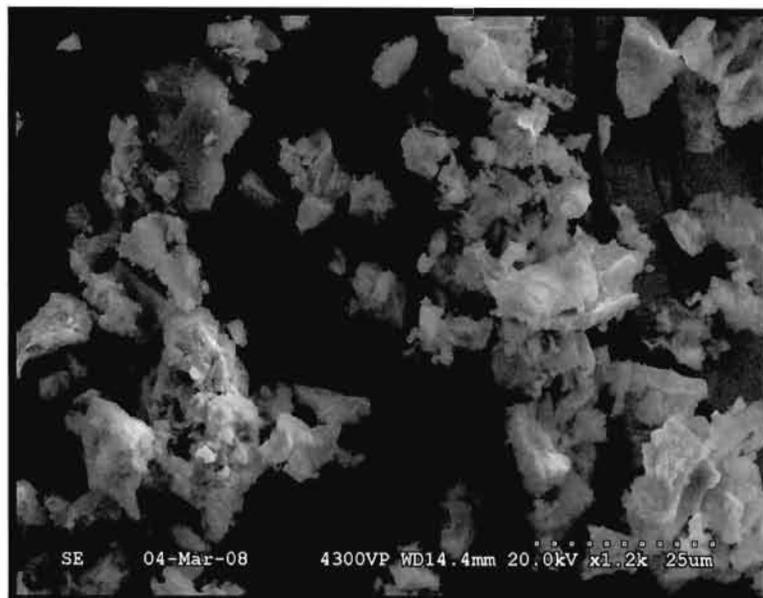
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	c/b	V (Å ³)
Valeurs						
expérimentales	10,302	6,040	4,624	1,705	0,705	287,72
(écart avec valeursthéoriques)	(-0,3%)	(0,5%)	(-1,4%)	(-0,8%)	(-9,6%)	(-1,2%)
Valeurs						
théoriques*	10,332	6,010	4,692	1,719	0,780	291,35

*fiche JCPDS # 01-081-1173¹⁰⁸

Le traitement thermique permet d'assurer la recristallisation du matériau synthétisé et donc d'augmenter la taille des cristallites. La taille des cristallites peut être déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (en radians) en utilisant la relation de Debye-Scherrer (Équation [2.4]). Dans ce travail, la moyenne de la largeur à mi-hauteur des pics (101), (211) et (311) a été employée pour effectuer le calcul. La procédure de synthèse A suivie d'un recuit sous vide à 500°C pendant 1 h donne une taille moyenne des cristallites de l'ordre 33 nm.

3.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les Figures 22 et 23 montrent des images de particules de triphyllite recuites à 500°C sous vide pendant 1 h, obtenues par microscopie électronique à balayage à différents grossissements. Nous remarquons que ces particules sont agglomérées, processus qui peut être facilement observé aux Figures 22 a et b réalisées à deux grossissements différents, 1 200x et 50 000x, respectivement. Les plus gros agglomérats peuvent atteindre 20 μm (Fig. 22 a) tandis que d'autres sont beaucoup plus petits (Fig. 23 a-b). On peut noter la formation de nanoparticules semi-sphériques de diamètre moyen de l'ordre de 50 nm. Il est intéressant de comparer cette dimension avec la taille moyenne des cristallites qui est de 33 nm, tel que calculé précédemment.



(a)

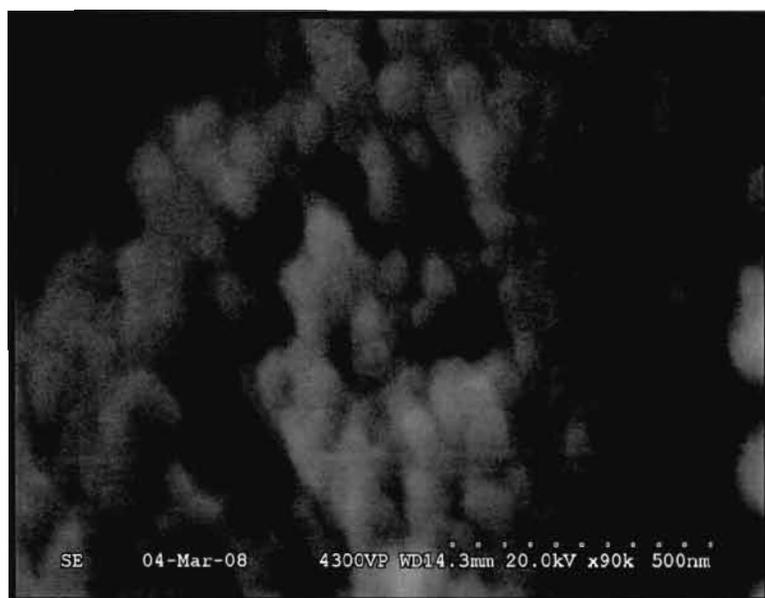


(b)

Figure 22. Micrographies des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C sous vide pendant 1 h, à différents grossissements: (a) 1 200x ; (b) 50 000x.



(a)



(b)

Figure 23. Micrographies des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C sous vide pendant 1 h, à différents grossissements: (a) 70 000x, et (b) 90 000x.

3.1.3 Spectroscopie par dispersion d'énergie X

Afin de déterminer la stoechiométrie du volume des particules de triphylite LiFePO_4 synthétisées, des mesures de composition chimique par EDX ont été réalisées sur les poudres de l'échantillon (Figure 23 b). Dans notre cas, les rapports et les pourcentages du fer et du phosphore, et même les pourcentages des autres éléments contaminants tel que le carbone, l'oxygène et le chlore, ont été estimés (Figure 24).

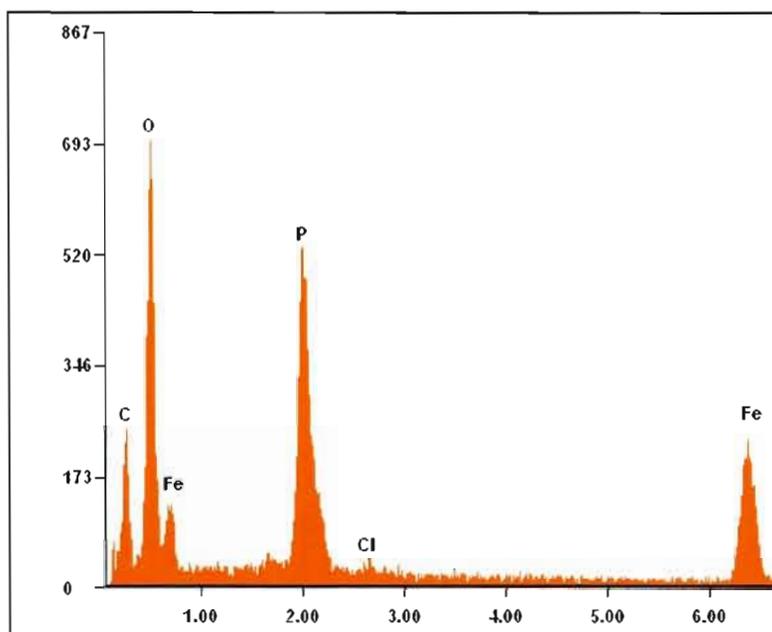


Figure 24. Spectre EDX des particules de LiFePO_4 recuites à 500°C .

Les résultats présentés dans le Tableau 10 montrent que le rapport atomique Fe : P : O est de 1 : 1,1 : 7,5 pour les particules recuites sous vide à 500°C, et que le chlore a été détecté avec un faible pourcentage atomique de l'ordre de 0,2%.

Tableau 10. Proportion atomique des éléments C, O, P, Cl et Fe dans le LiFePO_4 synthétisé par la procédure A

Élément	% atomique
C	47,2
O	41
P	6,2
Cl	0,2
Fe	5,4
Rapport Fe : P : O	1 : 1,1 : 7,5

3.1.4 Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme

La technique d'absorption atomique à la flamme a été utilisée pour calculer la proportion de lithium et de fer contenue dans l'échantillon étudié. Les particules préparées par recuit sous vide à 500°C donnent un rapport Li : Fe de 1,03 : 1. L'analyse par EDX donne des rapports Fe : P : O de 1 : 1,1 : 7,5. Ainsi, l'échantillon possède une stoechiométrie $\text{Li}_{1,03}\text{Fe}_1\text{P}_{1,1}\text{O}_{7,5}$ qui montre la présence d'un léger excès de lithium et de phosphore, et un excès plus grand d'oxygène, probablement causés par la présence des impuretés Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

3.1.5 Spectroscopie du photoélectron X

La spectroscopie XPS a été utilisée pour déterminer la composition de surface du produit synthétisé, notamment l'état d'oxydation des espèces en surface et la présence possible d'impuretés. Les spectres obtenus ont été analysés qualitativement et des déconvolutions ont été réalisées.

La Figure 25 présente le spectre XPS (survol) du LiFePO_4 recuit sous vide (100 mTorr) à 500°C pendant 1 h. Ce spectre s'étale sur une plage d'énergie de liaison de 0 à 1000 eV. Les quatre principaux éléments de la triphylite, soit Li, Fe, P, O, ainsi que le carbone C, sont présentés sur ce spectre. La présence de l'azote (N) provenant du solvant méthylimidazole (NMI) est également observée à la surface des particules. Enfin, du sodium et un excès d'oxygène, qui est dû à l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant, sont détectés en surface. Dans ce spectre XPS, nous observons les niveaux principaux C 1s, Fe 2p, Li 1s, O 1s et P 2p du LiFePO_4 synthétisé.

La déconvolution des spectres XPS a été effectuée pour les éléments carbone, fer, lithium, azote, oxygène et phosphore. Comme nous observons à la Figure 26, suite à la déconvolution du pic C 1s, trois pics apparaissent. La raie fixée à 283,7 eV est caractéristique de la liaison C-C (type carbone graphitique, une impureté naturelle).

Nous avons cependant utilisé la position 284,6 eV comme standard interne pour tous les spectres analysés car cette énergie de liaison est celle normalement retrouvée (voir la section 3.2.5 se rapportant à la procédure B). À côté de cette composante principale, deux autres pics sont notés, l'un détecté à 280,8 eV, qui peut être attribué à des carbures, et l'autre, détecté à 286,9 eV, qui peut être attribué à des espèces contenant du carbone lié à l'azote N, notamment $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4^{112}$ dont l'énergie de liaison est précisément de 286,9 eV. La formation de ces deux pics est probablement due à l'utilisation de méthylimidazole (NMI) comme solvant durant la préparation du composé. La dégradation thermique du NMI durant le recuit conduit à la formation d'une couche de carbone in situ.

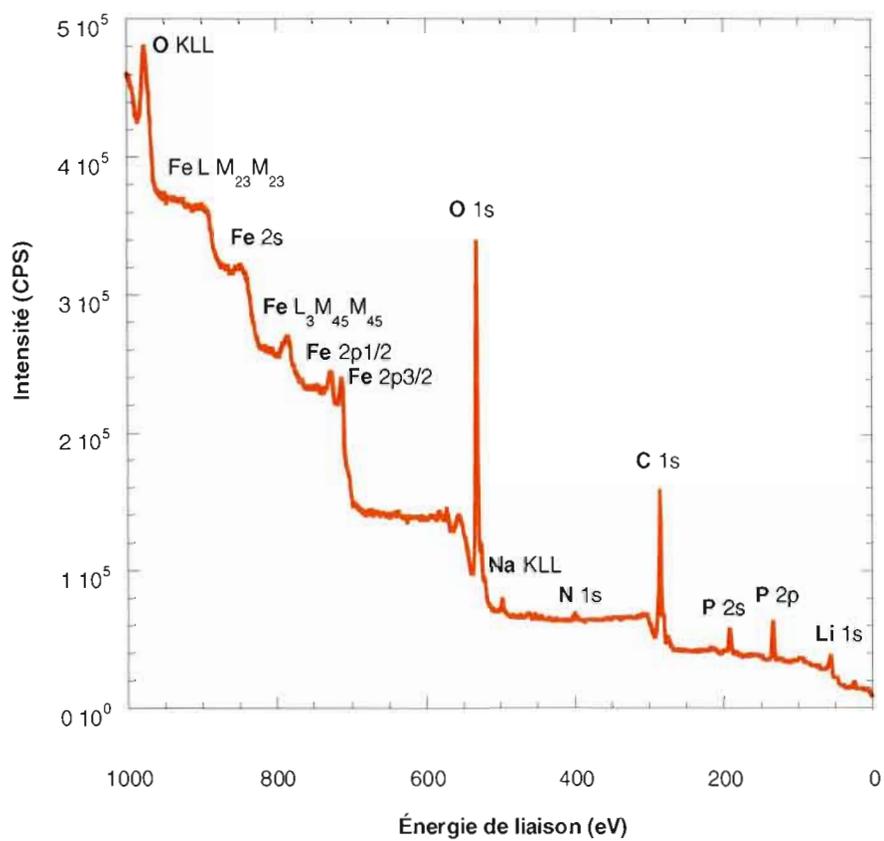


Figure 25. Spectre XPS survol des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).

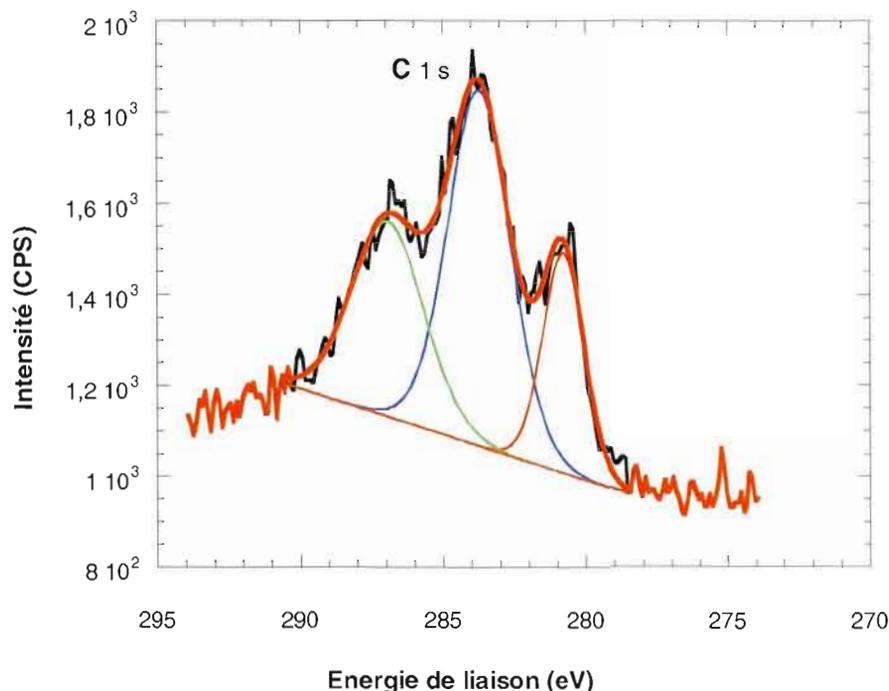


Figure 26. Spectre XPS déconvolué de l'élément carbone 1s pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).

La Figure 27 présente le spectre XPS, dans la région de niveau 1s du Li, de l'échantillon de LiFePO_4 recuit à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr). La déconvolution montre deux composantes. Le pic correspondant à l'énergie de liaison 55,0 eV serait associé au Li provenant du composé LiFePO_4 ¹¹³, bien que le composé Li_3PO_4 , formé comme produit secondaire lors de la réaction de synthèse, possède une énergie de liaison assez proche (55,4 eV).¹¹² Le pic correspondant à l'énergie de liaison 53,5 eV est toutefois beaucoup plus difficile à attribuer, compte tenu du fait qu'aucun composé à base de lithium ne présente de pic dans cette région de basse

énergie selon la littérature.¹¹² Il serait intéressant de connaître l'énergie de liaison du réactif LiH_2PO_4 , qui pourrait se retrouver à la surface des particules de LiFePO_4 synthétisées. En utilisant la position du carbone de 283,7 eV comme standard à la place de 284,6 eV, les pics du lithium seraient à des énergies de 55,9 eV et 54,4 eV. Le premier pic serait associé à Li_3PO_4 et le second à LiFePO_4 .¹¹³ Cette attribution nous semble plus raisonnable.

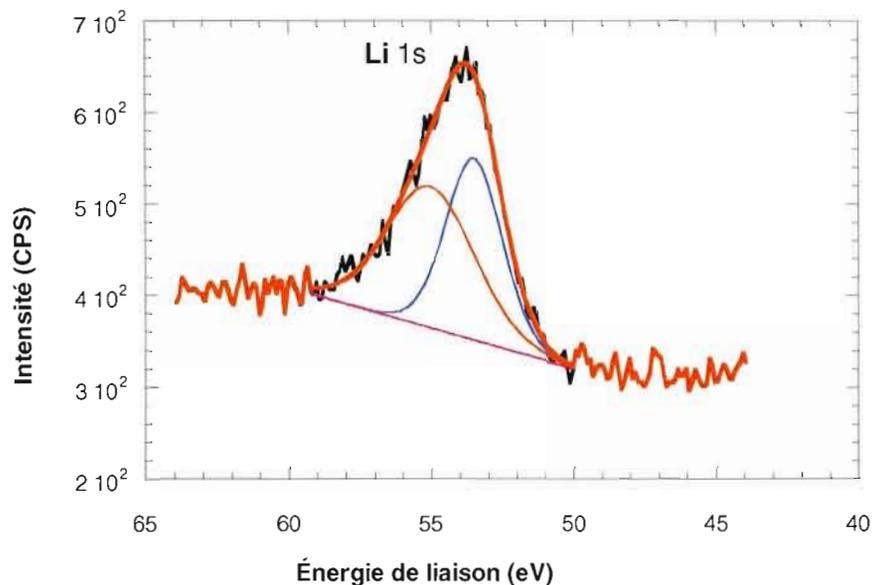


Figure 27. Spectre XPS déconvolué de l'élément Lithium 1s pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).

Nous pouvons voir, à la Figure 28, le spectre XPS des niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du Fe de l'échantillon de LiFePO_4 recuit à 500°C pendant 1 h sous vide. La déconvolution de ce spectre montre la présence de deux pics distincts et asymétriques observés généralement pour le fer. Ces deux pics, situés entre 709,1 et 726,5 eV, suggèrent l'obtention de deux orbitales différentes. Le pic du niveau Fe $2p_{3/2}$ avec l'énergie de liaison la plus basse (709,1 eV) et celui du niveau Fe $2p_{1/2}$ avec aussi l'énergie de liaison la plus faible (722,7 eV) sont attribués à l'ion Fe^{2+} , qui pourrait être lié à l'oxygène (FeO). Ainsi, pour le niveau Fe $2p_{3/2}$, la valeur tirée de la littérature est de 709,4 eV¹¹² pour ce composé, alors que l'énergie de liaison pour le niveau Fe $2p_{1/2}$ est de 723,2 eV¹¹⁴. Le composé $\text{Fe}(\text{CO})_5$, avec une énergie de liaison de 709,6 eV¹¹² pour le niveau Fe $2p_{3/2}$, est une autre possibilité. La triphylite (LiFePO_4) présente généralement des pics situés à environ 711 eV (Fe $2p_{3/2}$) et 724 eV (Fe $2p_{1/2}$)¹¹⁵, valeurs supérieures à celles obtenues dans ce travail. En utilisant la position du carbone de 283,7 eV comme standard à la place de 284,6 eV, les pics principaux du fer seraient à des énergies de 710,0 eV (Fe $2p_{3/2}$) et 723,6 eV (Fe $2p_{1/2}$). Ces valeurs sont toujours inférieures à celles reliées au composé LiFePO_4 . Ces résultats suggèrent une réaction de surface du composé LiFePO_4 avec l'oxygène de l'air. Il faut se rappeler que la DRX a clairement démontré la présence de la triphylite cristalline (Fig. 19). Les pics observés à 712,9 eV et 726,5 eV, quant à eux, sont associés à deux raies satellites. Ces pics satellites correspondent à un processus inélastique dans lequel un autre processus de recombinaison est effectué après l'éjection des électrons $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$.

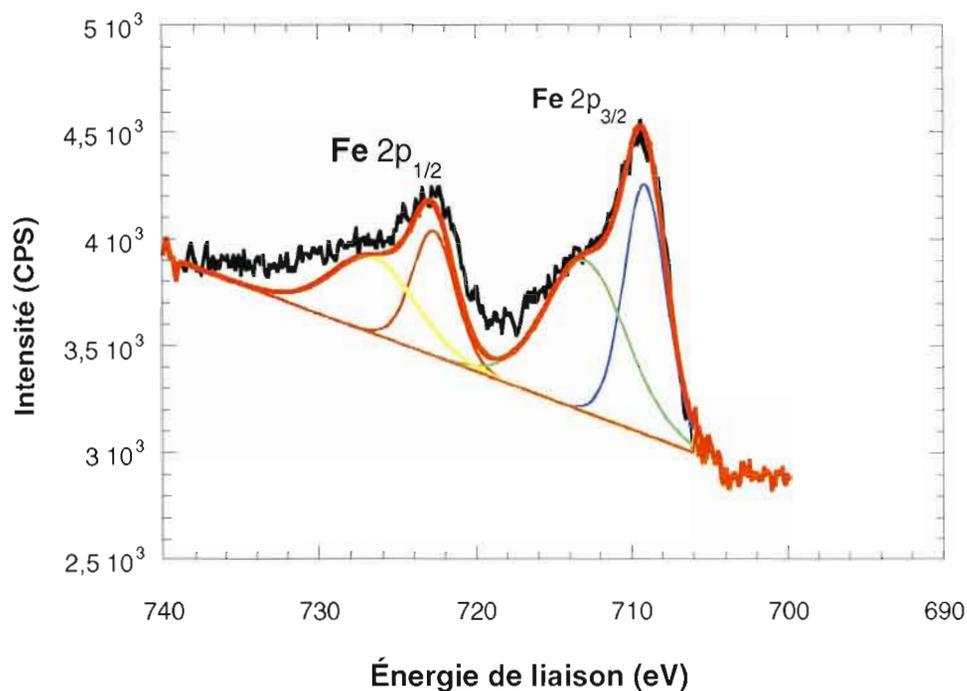


Figure 28. Spectre XPS déconvolué des orbitales $\text{Fe } 2p_{3/2}$ et $\text{Fe } 2p_{1/2}$ pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).

La Figure 29 présente la déconvolution du spectre XPS du niveau 2p du phosphore des particules de LiFePO_4 recuites à 500°C pendant 1 h sous vide, qui indique l'obtention d'un seul pic important avec une énergie de liaison égale à 132,4 eV. D'après la littérature, le groupement phosphate (PO_4^{3-}) est situé à une énergie de liaison de 133,2 eV pour la triphylite (LiFePO_4)¹¹⁶ et de 133,6 eV pour le composé Li_3PO_4 . Encore ici, il serait intéressant de connaître l'énergie de liaison du réactif LiH_2PO_4 , qui pourrait être plus faible que celle du composé Li_3PO_4 . La littérature ne nous renseigne pas sur ce point. En utilisant la position du carbone de 283,7 eV comme standard à la place de 284,6 eV, le pic du phosphore serait situé à une énergie

de 133,3 eV, en excellent accord avec l'énergie de liaison du composé LiFePO_4 .
Encore ici, cette attribution nous semble plus raisonnable.

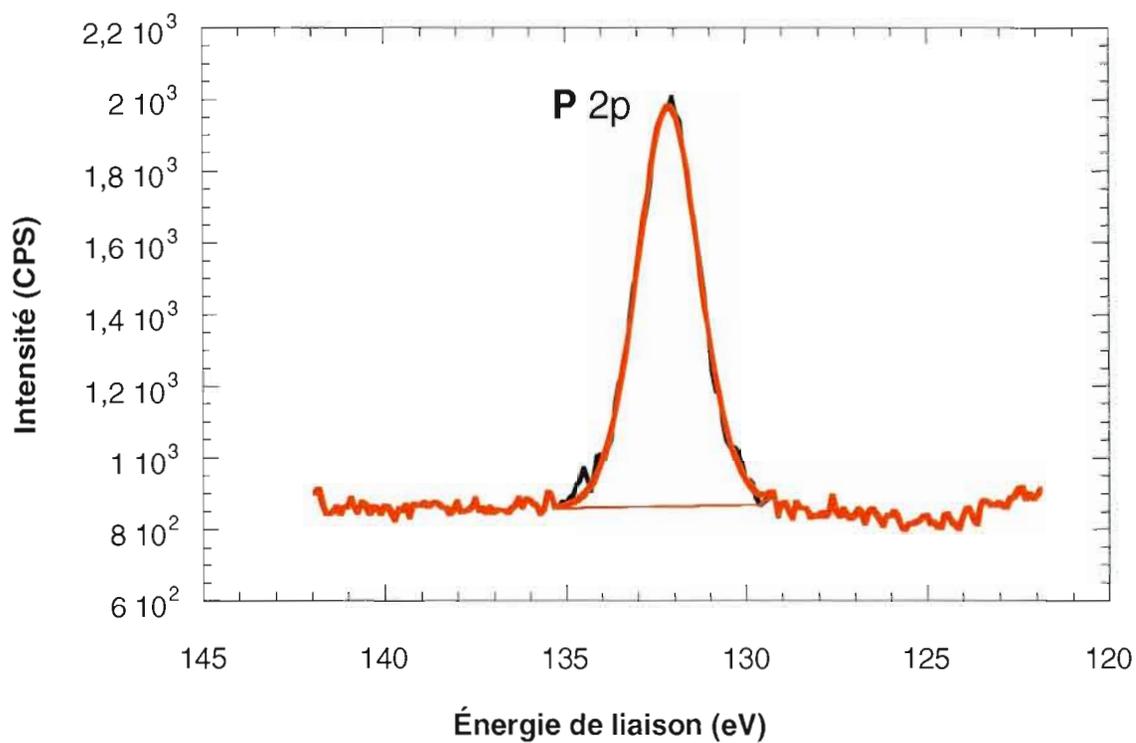


Figure 29. Spectre XPS déconvolué de l'élément phosphore 2p pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).

La région spectrale déconvoluée du niveau O 1s est illustrée à la Figure 30. Un pic très majoritaire est observé pour les particules de LiFePO_4 recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr), à une énergie de liaison de 530,1 eV. Cette énergie est trop faible pour être attribuée à l'oxygène O^{2-} du groupe phosphate (entre 531,4 eV et 531,6 eV selon la littérature).^{112, 115-116} Il pourrait cependant être relié à la présence de FeO en surface (529,8 eV), tel que discuté plus haut. En utilisant la position du carbone de 283,7 eV comme standard à la place de 284,6 eV, le pic de l'oxygène serait situé à une énergie de 531,0 eV, en accord avec l'énergie de liaison du composé LiFePO_4 . Toujours avec cette correction, les deux pics minoritaires observés à plus basse et plus haute énergie de liaison seraient associés, respectivement, à la présence d'espèces OH⁻ adsorbées et de molécules d'eau en surface (533,2 eV selon la littérature¹¹⁵ dans ce dernier cas).

La Figure 31 présente le spectre XPS déconvolué du niveau 1s de l'azote; la déconvolution montre la présence de deux pics situés entre 397,5 et 399,8 eV. Le pic possédant l'énergie de liaison la plus faible montre l'obtention d'un composé nitrure, tandis que l'autre indique la formation d'un composé comportant l'hexaméthylène tétramide, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ¹¹², indiqué également dans les produits identifiés par le spectre du carbone, qui est probablement dû à l'utilisation du solvant NMI lors de la synthèse. En utilisant la position du carbone de 283,7 eV comme standard à la place de 284,6 eV, l'interprétation ne change pas.

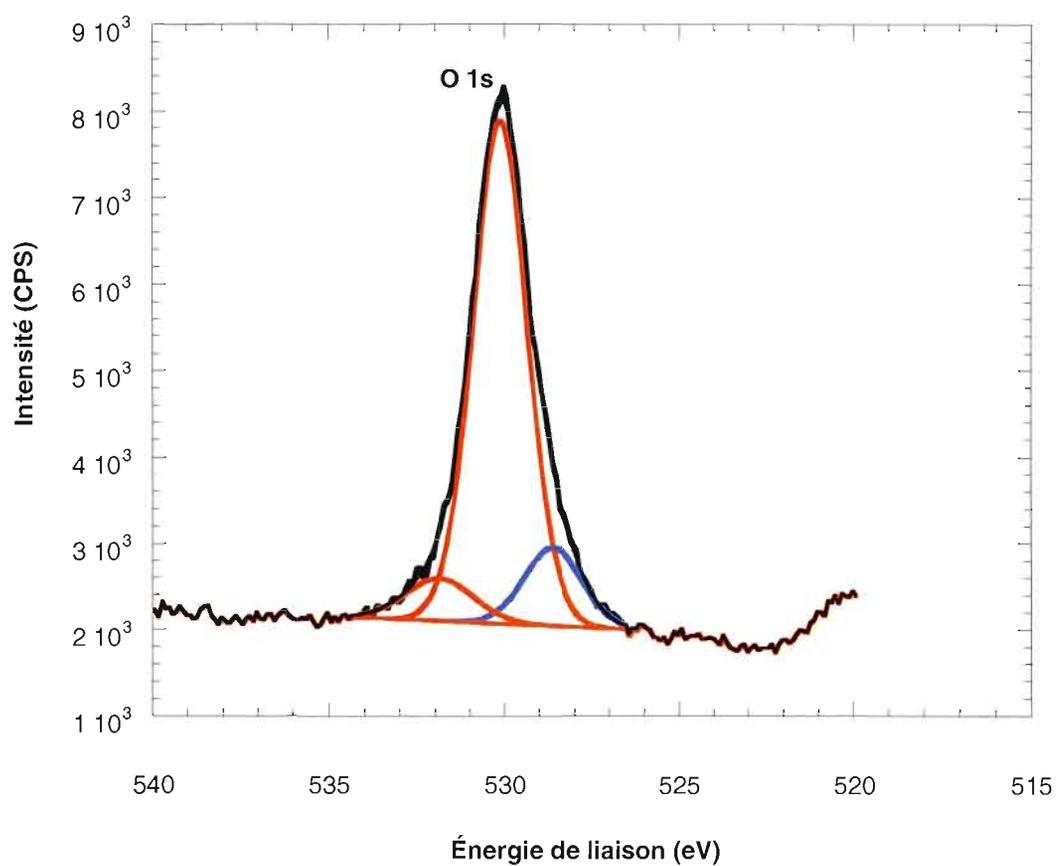


Figure 30. Spectre XPS déconvolué de l'élément d'oxygène 1s pour des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr).

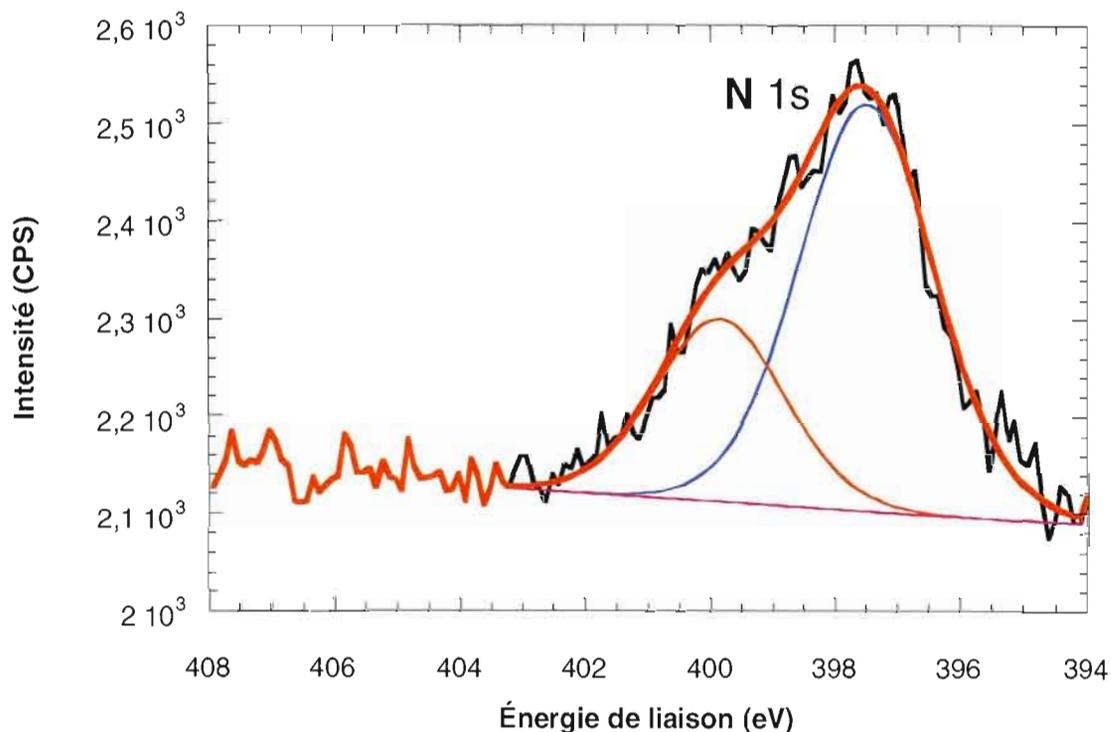


Figure 31. Spectre XPS déconvolué de l'élément azote 1s présent à la surface des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure A et recuites à 500°C pendant 1 h sous vide (100 mTorr.)

En résumé, les résultats des analyses XPS suggèrent que la triphylite, révélée par DRX, pourrait être partiellement modifiée en surface. En effet, on retrouverait de l'oxyde ferreux (FeO), en plus de quelques impuretés (Li_3PO_4 , $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). L'interprétation des spectres en utilisant la position du carbone de 283,7 eV comme standard nous apparaît plus raisonnable.

3.1.6 Conductivité électronique

En utilisant la méthode des quatre pointes, les mesures de conductivité électronique ont été réalisées sur une pastille compactée de LiFePO_4 de 0,0487 cm d'épaisseur, mesurée à l'aide d'un micromètre. La valeur moyenne de la résistivité (167,9 $\Omega\cdot\text{cm}$) nous a permis de calculer la conductivité électronique qui correspond à l'inverse de la résistivité. La valeur obtenue ($5,95\cdot 10^{-3}$ S/cm) est beaucoup plus importante que la valeur attendue normalement pour LiFePO_4 sans carbone (10^{-9} - 10^{-10} S/cm)⁸¹⁻⁸². Cela s'explique par un contenu intéressant en carbone obtenu lors de la décomposition du solvant NMI au moment du recuit du produit synthétisé. L'augmentation de la conductivité avec l'ajout de carbone est également rapportée dans la littérature.

3.2 Procédure B

Afin d'améliorer les caractéristiques du composé LiFePO_4 synthétisé par la procédure A, qui après un recuit sous vide à 500°C montre la présence d'impuretés cristallines (Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$), une modification de la méthode de synthèse a été apportée. Il s'agit ici de faire la synthèse en une seule étape (voir section 2.1.2.2). De plus, il serait intéressant d'accroître la cristallinité du produit.

3.2.1 Diffraction des rayons X

Dans le but de comparer les deux procédures, une analyse par diffraction des rayons X a d'abord été réalisée sur des échantillons de LiFePO_4 issus des deux méthodes et recuits dans les mêmes conditions (sous vide, 500°C pendant 1 h). La comparaison des diffractogrammes illustrés à la Figure 32 montre que tous les plans associés à la phase LiFePO_4 coïncident et que la triphylite issue de la procédure B est beaucoup plus cristalline (pics plus intenses et plus étroits) et exempte d'impuretés telle que Li_3PO_4 .

Un nouvel échantillon synthétisé via la procédure B a ensuite été recuit sous vide à 550°C pendant 1 h; la Figure 33 présente le diffractogramme obtenu à cette plus haute température. On constate clairement la formation de la triphylite (système orthorhombique) exempte d'impuretés cristallines. Bien que l'on note une très bonne cristallinité des particules, l'augmentation de la température de recuit de 500 à 550°C ne semble pas améliorer les propriétés cristallographiques.

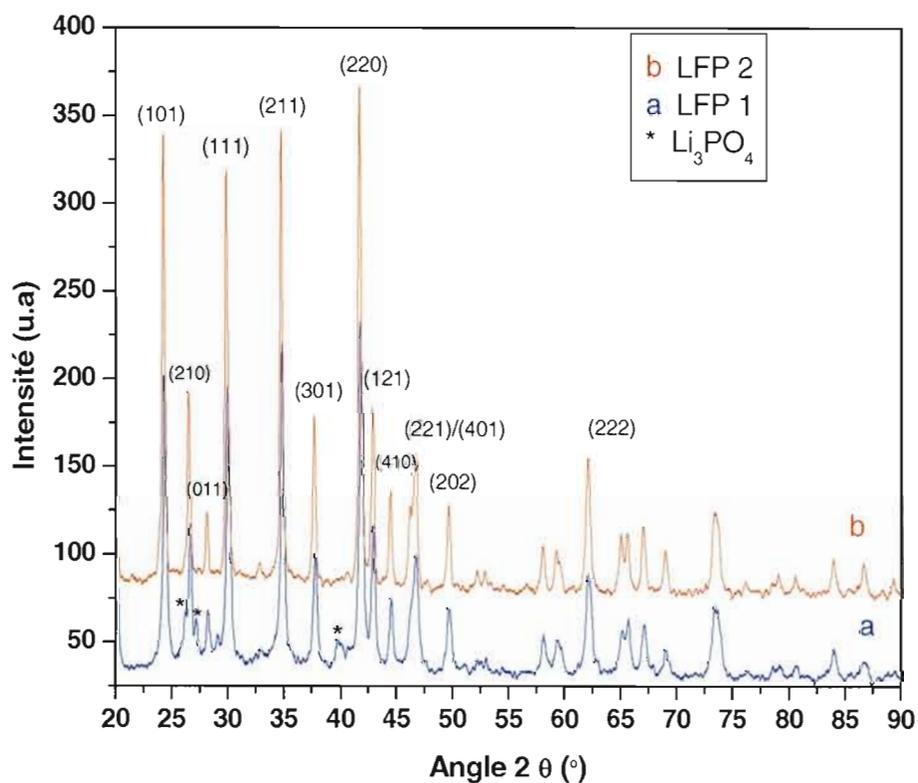


Figure 32. Superposition de deux spectres de LiFePO₄ recuit à 500°C sous vide pendant 1 h: l'un synthétisé par la procédure A (a) et l'autre synthétisé par la procédure B (b).

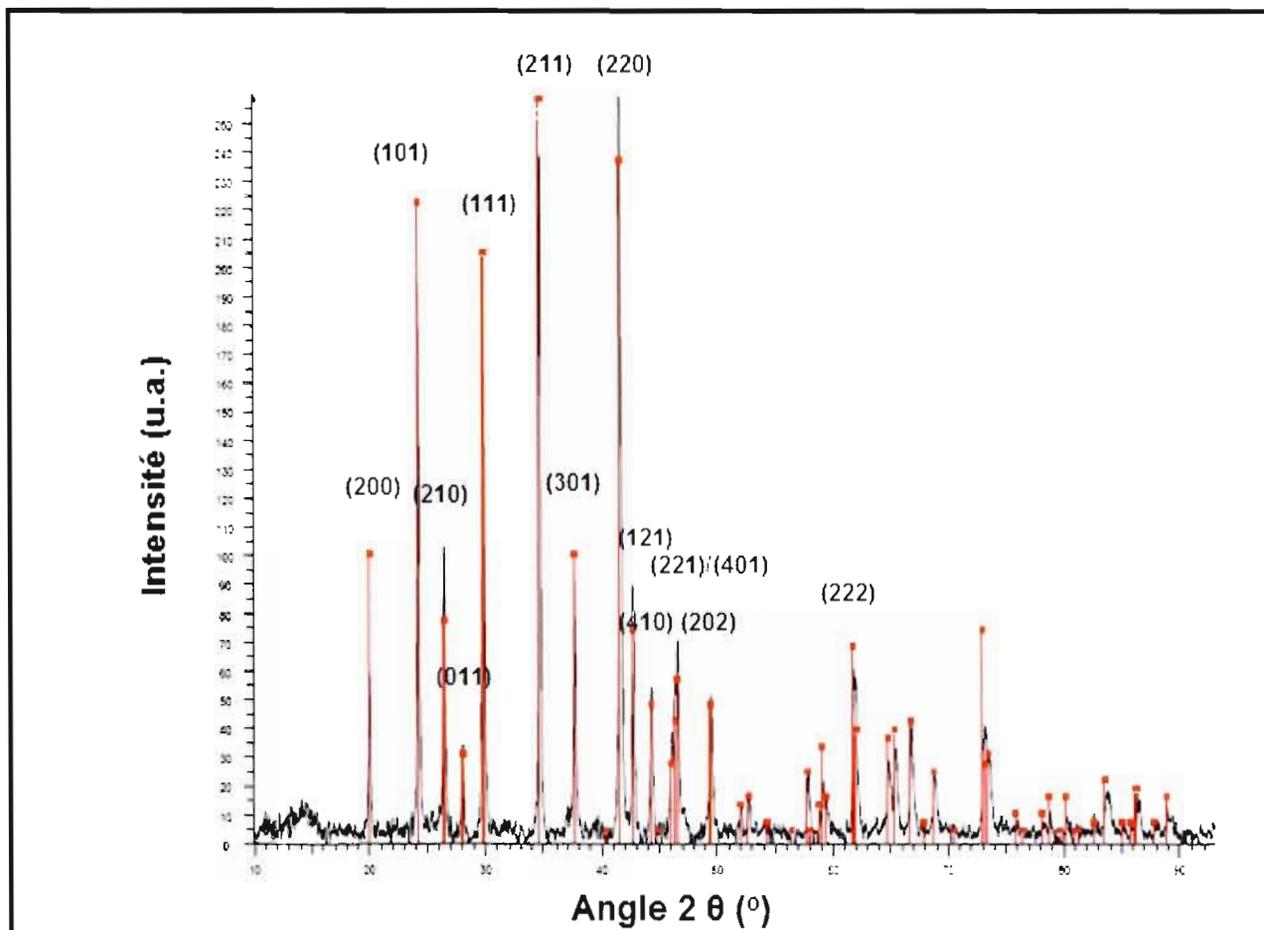


Figure 33. Diffractogramme des particules de LiFePO_4 synthétisé par la procédure B et recuites à 550°C sous vide (1 h).

Le Tableau 11 compare les valeurs expérimentales et théoriques (fiche JCPDS # 01-081-1173¹⁰⁸) des distances interplanaires et des intensités relatives associées aux plans diffractés avec des angles compris entre 20° et 50° . Nous remarquons que les distances interplanaires expérimentales sont presque identiques à celles du standard, un meilleur accord que dans le cas de la triphylite synthétisée par la procédure A. De

plus, comme pour la procédure A, les plans (101), (210), (011), (211) et (221) subissent une orientation préférentielle. En effet, les pics associés à ces plans sont plus intenses que les plans du standard prélevé de la fiche JCPDS # 01-081-1173.¹⁰⁸

Comme vu précédemment (section 3.1), les paramètres de maille peuvent être calculés à partir des distances d_{hkl} entre les plans réticulaires (101), (211) et (311) à l'aide de l'équation [3.1] valide pour les systèmes orthorhombiques. Le Tableau 12 montre que ces paramètres sont encore plus près des valeurs théoriques lorsque la procédure B est utilisée.

Tableau 11. Comparaison entre les intensités relatives de LiFePO_4 synthétisé par la procédure B avec ceux du standard

Plan	Expérimentales			Standard	
	2θ (°)	Distance (Å)	% intensité relative	% intensité relative	Distance (Å)
(200)	20,122	5,130	31	38	5,166
(101)	24,311	4,270	93	76	4,272
(210)	26,579	3,917	42	24	3,917
(011)	28,150	3,700	14	9	3,698
(111)	29,895	3,487	83	82	3,482
(211)	34,782	3,007	92	79	3,005
(301)	37,749	2,777	35	31	2,776
(311)	41,763	2,519	100	100	2,520
(121)	42,810	2,460	35	32	2,457
(410)	44,380	2,377	21	21	2,373
(221)	46,649	3,267	25	13	2,272
(202)	49,616	2,138	18	16	2,136

Tableau 12. Paramètres de maille et volume de la cellule unitaire du système cristallin orthorhombique calculés à partir des plans réticulaires (101), (211) et (311) pour des échantillons de LiFePO₄ (procédures de synthèse A et B) recuits sous vide à 500°C (A) et 550°C (B) pendant 1 h

Paramètre de maille	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>alb</i>	<i>clb</i>	Volume (Å ³)
Valeurs						
expérimentales (A)	10,302	6,040	4,624	1,705	0,705	287,72
Valeurs						
expérimentales (B)	10,314	6,010	4,652	1,718	0,774	288,36
(écart avec valeurs théoriques)	(-0,1%)	(0%)	(-0,8%)	(-0,05%)	(-0,07%)	(-1%)
Valeurs Théoriques*	10,332	6,010	4,692	1,719	0,780	291,35

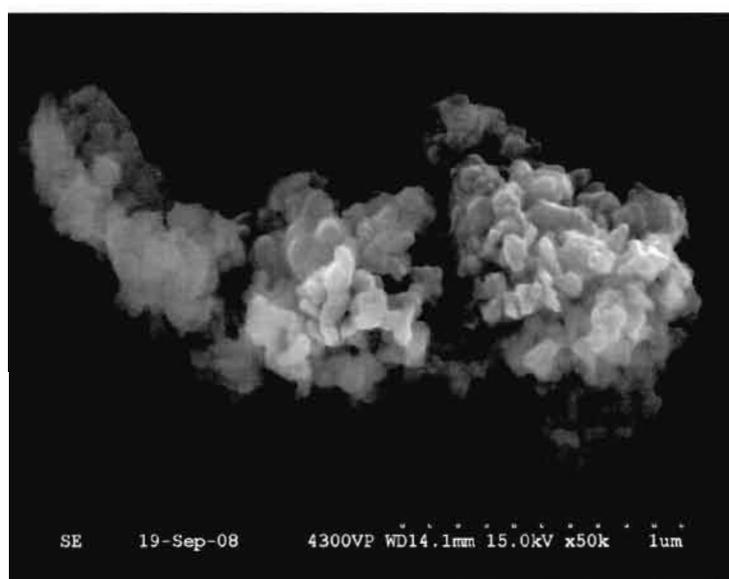
* valeurs prélevées de la fiche JCPDS # 01-081-1173¹⁰⁸

En utilisant l'équation [2.4], le diamètre moyen des cristallites obtenus avec la procédure B (550°C) est égal à 53 nm, comparativement à 33 nm pour les particules préparées en employant la procédure A (500°C). Cela confirme la meilleure cristallinité issue de la procédure de synthèse en une seule étape.

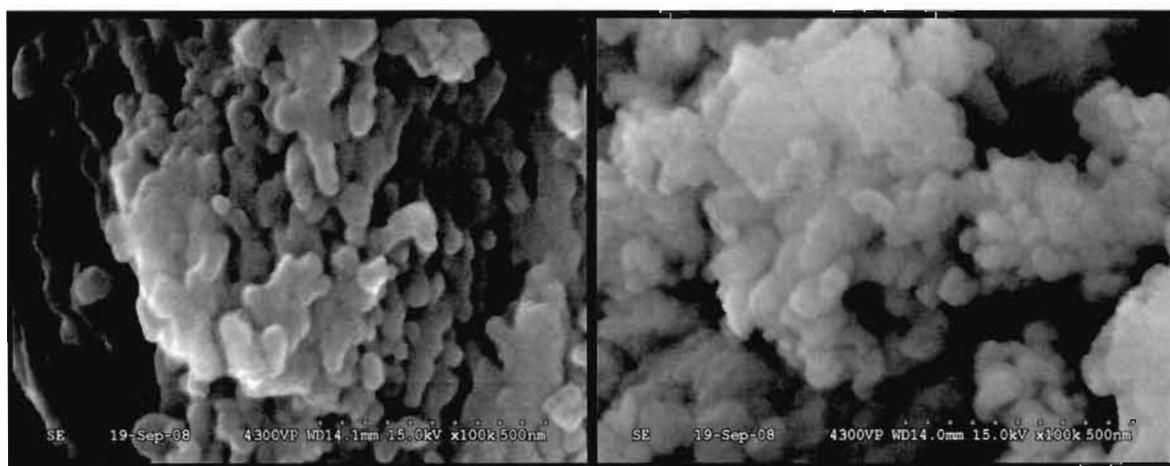
3.2.2 Microscope électronique à balayage

La Figure 34 illustre la morphologie des particules de LiFePO₄ obtenues par la procédure B et recuites à 550°C sous vide pendant 1 h, à deux grossissements différents, soit 50 000x (Fig. 34 a) et 100 000x (Fig. 34 b-c). Les résultats montrent que les particules ont une bonne cristallinité et sont agglomérées, comme celles obtenues par la procédure A. Notons que cette voie de synthèse conduit à des agglomérats qui peuvent atteindre jusqu'à 1 µm de longueur (Fig. 34 a) et des nanoparticules semi-sphériques dont le diamètre moyen est de l'ordre de 50 nm

(Figure 34 b-c), comme pour la procédure A. L'ordre nanométrique obtenu par MEB est compatible avec la taille moyenne des cristallites (53 nm) obtenue par diffraction des rayons X.



(a)



(b)

(c)

Figure 34. Micrographies des particules de LiFePO_4 synthétisées par la procédure B et recuites à 550°C sous vide (1 h), à différents grossissements: (a) 50 000x ; (b) 100 000x ; (c) 100 000x, zone différente.

En comparant ces valeurs avec celles rapportées récemment dans la littérature, on note que les particules synthétisées dans ce travail sont environ deux à quatre fois plus petites que celles obtenues par Gauthier *et al.*¹¹⁷ (Figure 35) synthétisées par voie hydrothermale. Une taille plus petite devrait avoir un effet positif sur la connexion électronique des particules enrobées de carbone.

En conséquence, la faible taille des particules réalisée dans ce travail devrait avoir un effet positif sur l'augmentation de la conduction ionique, ce qui suggère par la suite une amélioration du phénomène d'insertion et de désinsertion des ions lithium dans le système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ ¹¹⁷

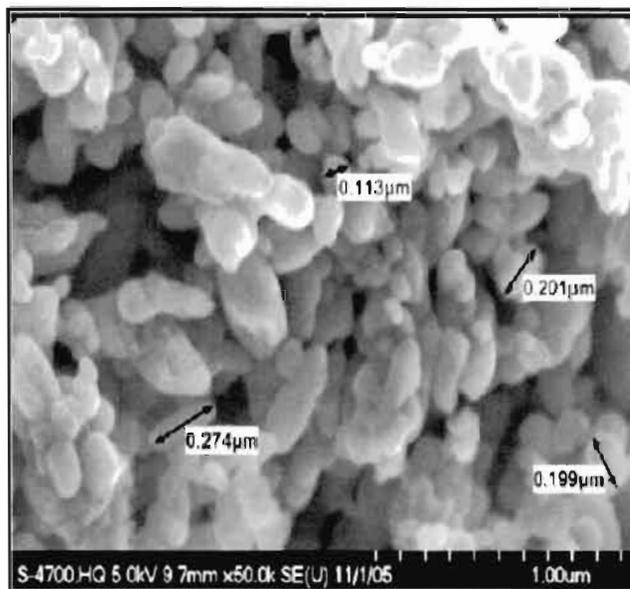


Figure 35. Micrographie de particules de LiFePO_4 synthétisées par voie hydrothermale prélevée de la littérature.¹¹⁷

3.2.3 Spectroscopie par dispersion d'énergie X

Grâce au détecteur couplé au MEB, nous pouvons déterminer la stœchiométrie de volume des particules de LiFePO_4 (voir Figure 36). On constate la présence des éléments Fe, P, O et C; le Li ne peut être détecté par cette technique d'analyse. Le ratio atomique Fe: P : O est de 1: 1,04 : 4,34 (Tableau 13), donc très près de la valeur attendue de 1: 1 : 4. Par ailleurs, le contenu en carbone de l'ordre de 33,5% est très intéressant car il pourrait permettre d'accroître de façon très importante la conductivité électronique des particules.

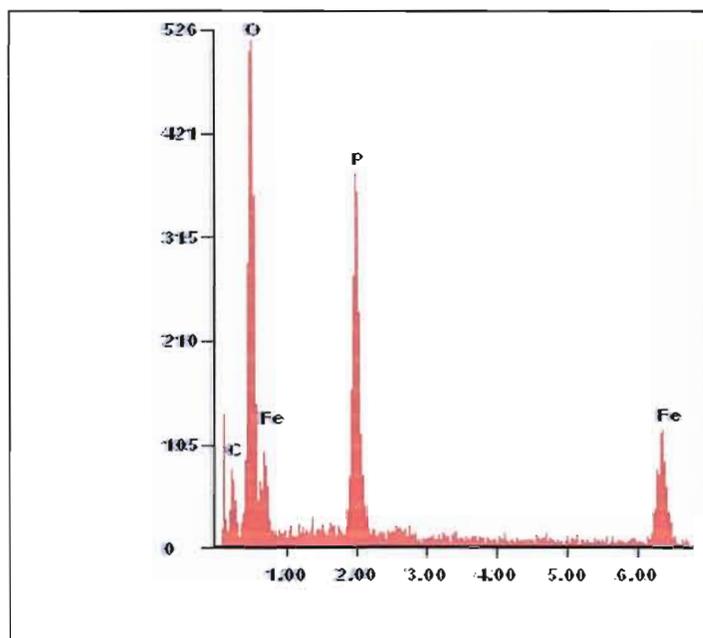


Figure 37. Spectre EDX et composition élémentaire de volume des particules de LiFePO_4 recuites à 550°C sous vide (1 h).

Tableau 13. Proportion atomique des éléments C, O, P et Fe dans le LiFePO_4 synthétisé par la procédure B

Éléments	% Atomique
C	33,5
O	45,1
P	10,9
Fe	10,5
Ratio Fe:P:O	1:1,04:4,34

3.2.4 Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme

La technique d'absorption atomique à la flamme a été utilisée pour calculer la proportion de lithium et de fer contenu dans l'échantillon de LiFePO_4 . Le rapport atomique Li:Fe est de 1,06:1. Le composé synthétisé possède donc la stœchiométrie suivante: $\text{Li}_{1,06}\text{FeP}_{1,04}\text{O}_{4,34}$, donc très près de celle attendue.

3.2.5 Spectroscopie du photoélectron X

La spectroscopie XPS a été utilisée pour déterminer la composition de surface du produit synthétisé, notamment l'état d'oxydation des espèces en surface, et la présence possible d'impuretés. Les spectres obtenus ont été déconvolués puis analysés qualitativement pour les niveaux C 1s, Li 1s, Fe 2p, O 1s, P 2p et N 1s.

La Figure 37 montre la déconvolution du pic C 1s en trois pics; la raie fixée à 284,6 eV, correspondant au graphite, a été utilisée comme standard interne pour tous

les autres spectres analysés. Deux autres pics sont observés, l'un à 280,8 eV (carbures) et l'autre à 286,9 eV (espèces contenant du carbone lié à l'azote, notamment $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). Ces deux pics, dont la position est identique à celle observée en utilisant la procédure A, sont probablement dus à l'utilisation de N-méthylimidazole (NMI) comme solvant au cours de la synthèse de la triphylite.

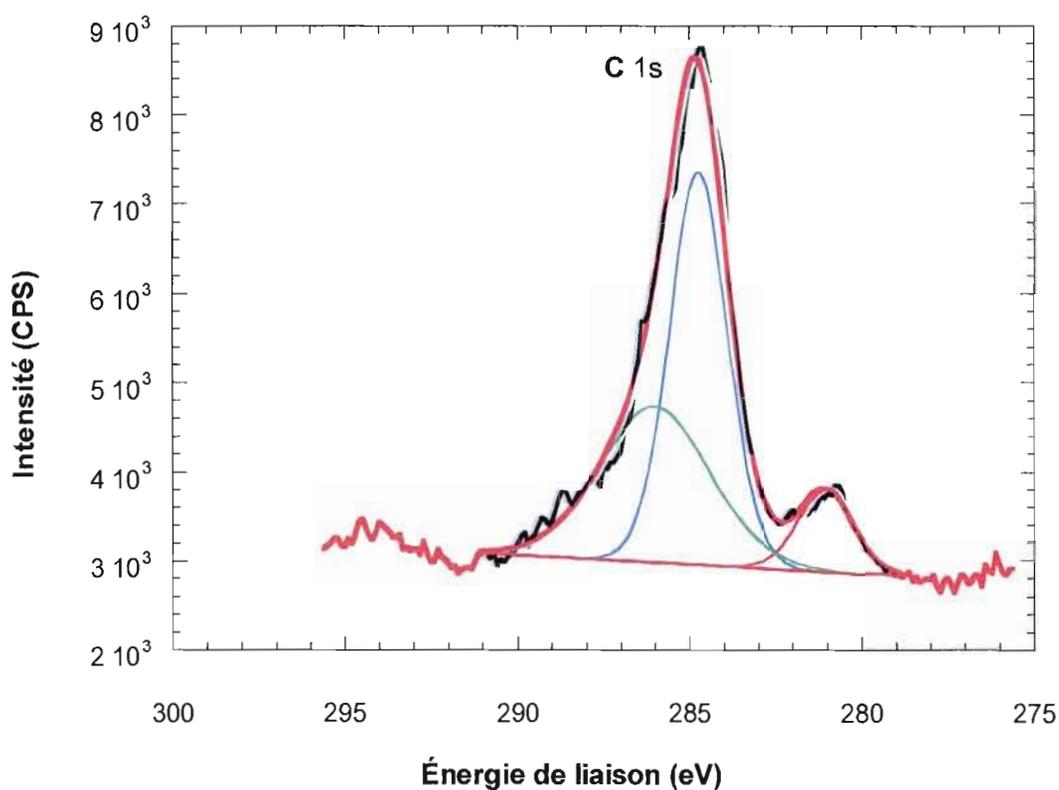


Figure 38. Spectre XPS déconvolué de l'élément carbone 1s pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).

La Figure 38 présente le spectre XPS du niveau 1s du Li de l'échantillon de LiFePO_4 . Comme pour la procédure A, la déconvolution montre la présence de deux pics. Le pic correspondant à la plus basse énergie de liaison (54,5 eV) est cette fois plus clairement associé au Li provenant du composé LiFePO_4 , alors que celui correspondant à la plus haute énergie (56,5 eV) est plus difficile à attribuer. La procédure B semble donc permettre de former un composé exempt de Li_3PO_4 et de LiH_2PO_4 .

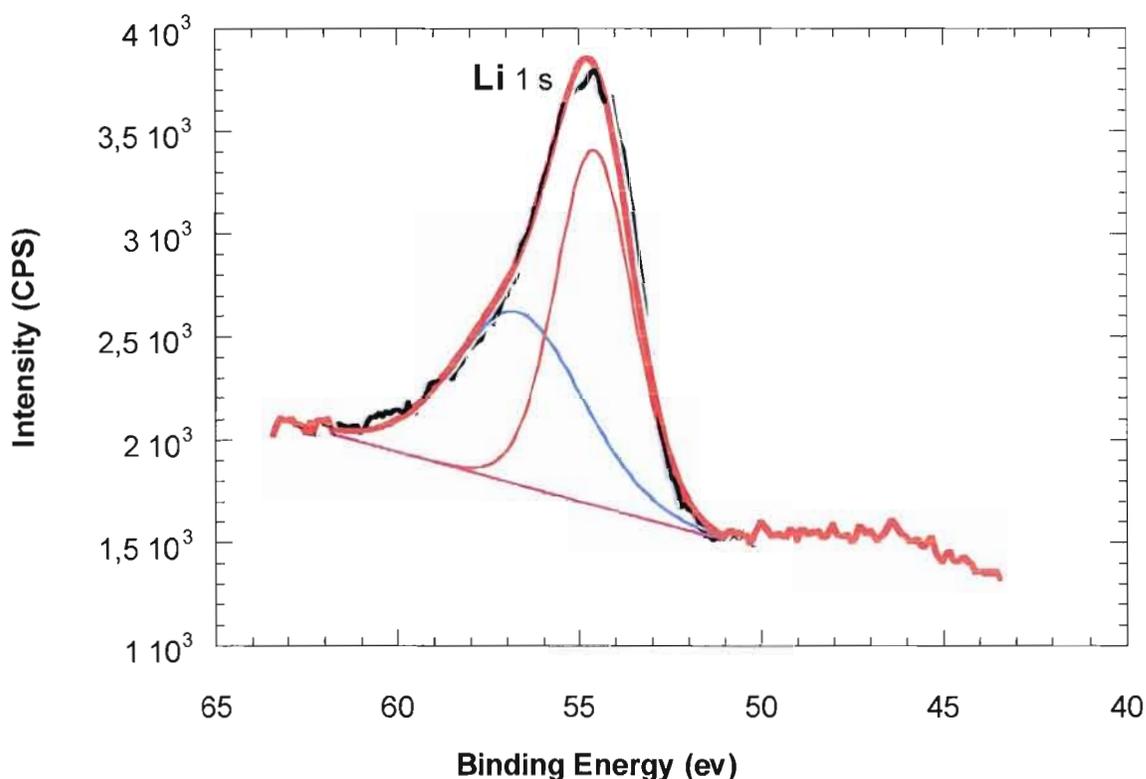


Figure 38. Spectre XPS déconvolué de l'élément lithium 1s pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).

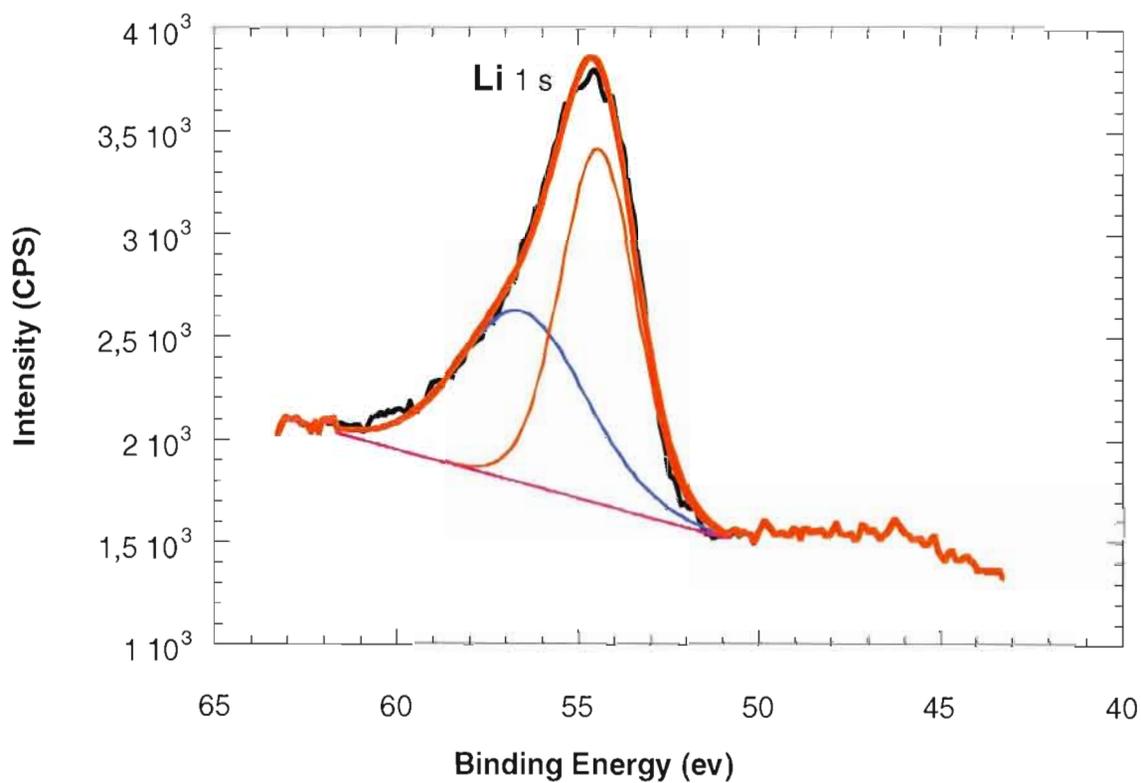


Figure 38. Spectre XPS déconvolué de l'élément lithium 1s pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).

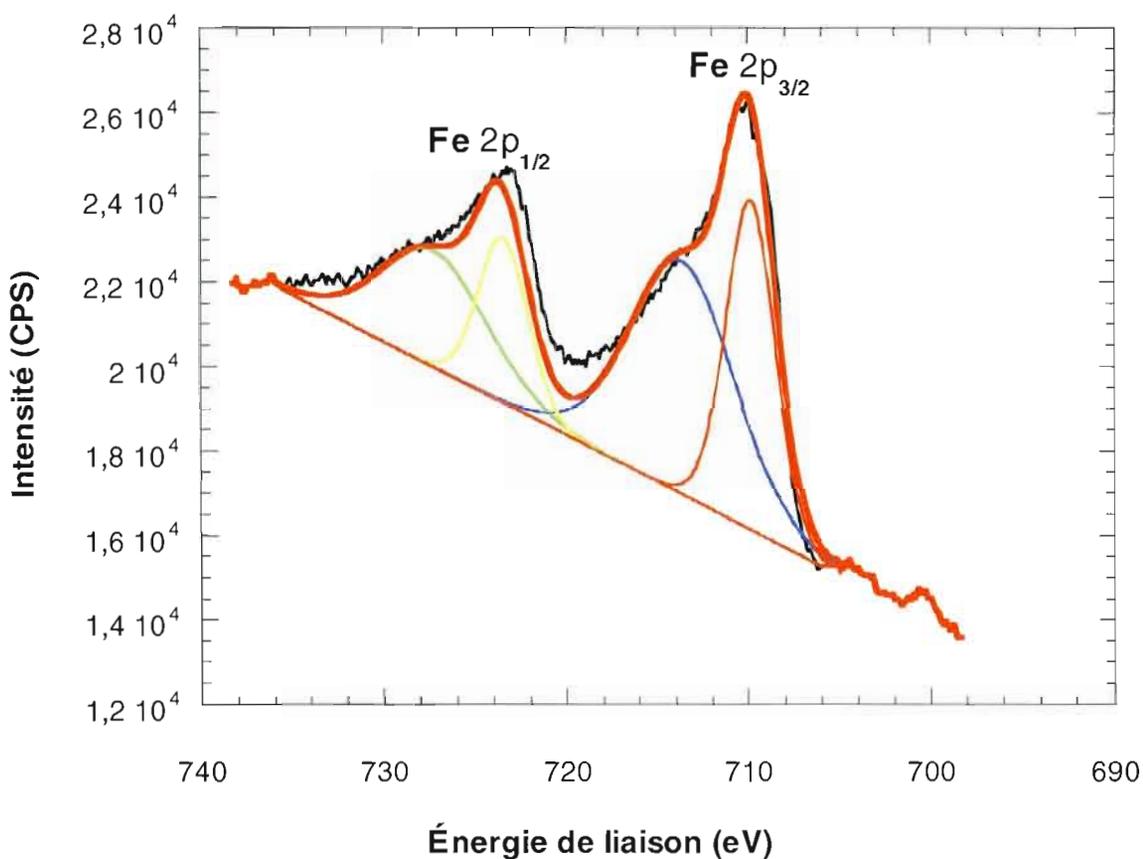


Figure 39. Spectre XPS déconvolué de l'orbitale $2p_{3/2}$ (moins énergétique) et $2p_{1/2}$ (plus énergétique) de l'élément fer pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).

La Figure 39 illustre le spectre déconvolué des niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du fer de l'échantillon de LiFePO_4 . La position des pics étant très semblable à celle observée en employant la procédure A, quoique légèrement décalée vers des énergies plus grandes plus près des valeurs correspondant à LiFePO_4 , les mêmes conclusions peuvent à première vue s'appliquer: la surface serait enduite d'oxyde ferreux (FeO) et/ou de

$\text{Fe}(\text{CO})_5$. Toutefois, comme il sera démontré plus loin, le spectre de l'oxygène ne montre pas de liaison Fe-O.

La Figure 40 présente la déconvolution du spectre du niveau 2p du phosphore des particules de LiFePO_4 qui indique la présence d'un seul pic dont l'énergie de liaison est égale à 133,0 eV. La position de ce pic est certainement lié au groupement phosphate (PO_4^{3-}) du composé synthétisé dont l'énergie de liaison est égale à 133,2 eV¹¹⁶.

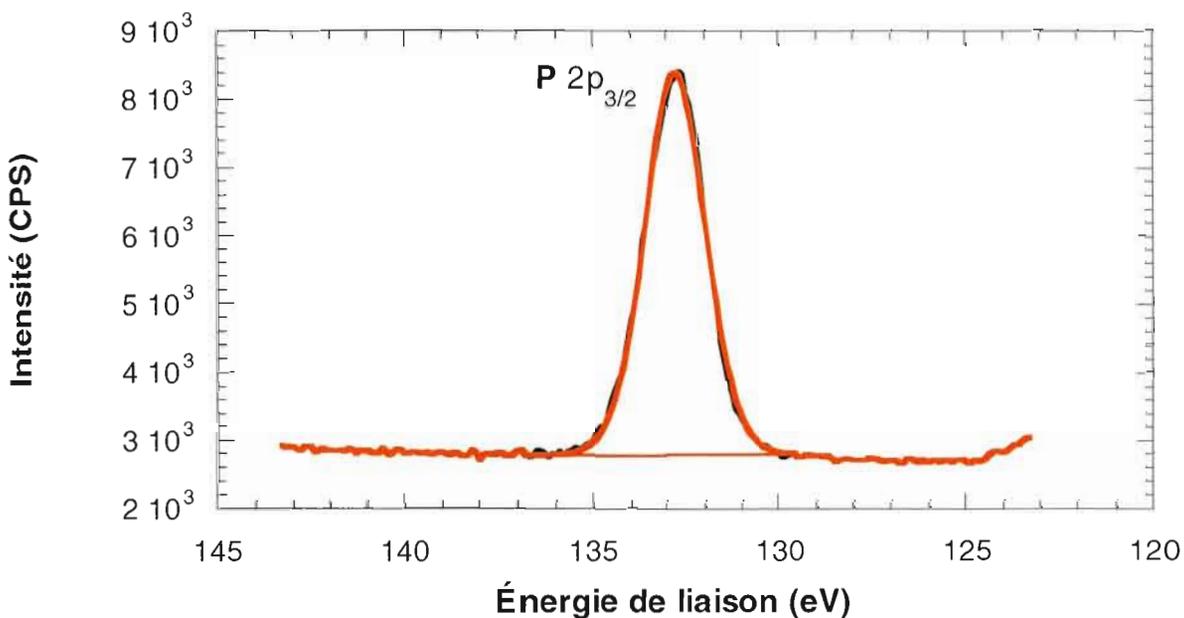


Figure 40. Spectre XPS déconvolué de l'élément phosphore 2p pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).

La Figure 41 montre la région spectrale déconvoluée du niveau O 1s. Le pic fortement majoritaire situé à une énergie de liaison de 531,0 eV est clairement attribué à l'oxygène O²⁻ du groupement phosphate. Le petit pic à 533,0 eV indiquerait, comme pour la procédure A, la présence de molécules d'eau adsorbées en surface.

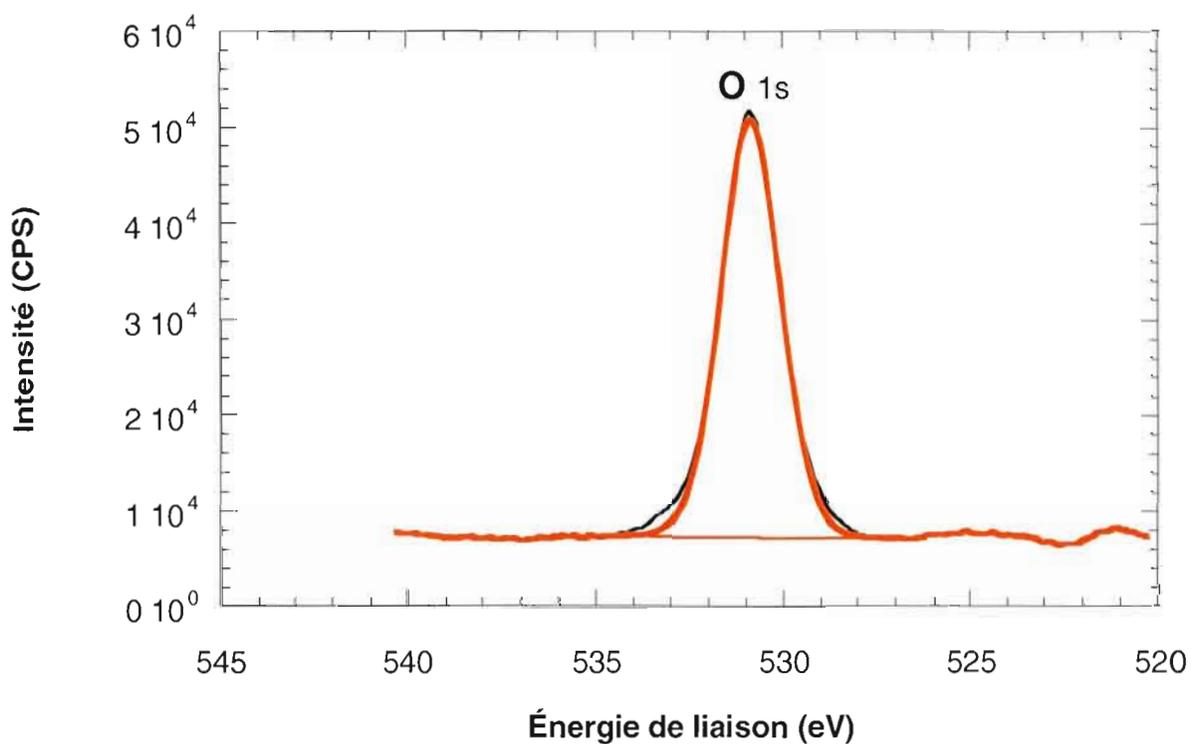


Figure 41. Spectre XPS déconvolué de l'élément oxygène 1s pour des particules de LiFePO₄ (procédure B) recuites sous vide à 550°C (1 h).

La Figure 42 présente le spectre XPS du niveau 1s de l'azote. La déconvolution montre la présence de deux pics centrés à 397,5 et 399,8 eV, comme dans le cas de la procédure de synthèse A (Figure 31). Ces pics sont respectivement associés à la présence d'un nitrure et à la formation d'un composé contenant $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, probablement relié à l'utilisation du solvant NMI lors de la synthèse.

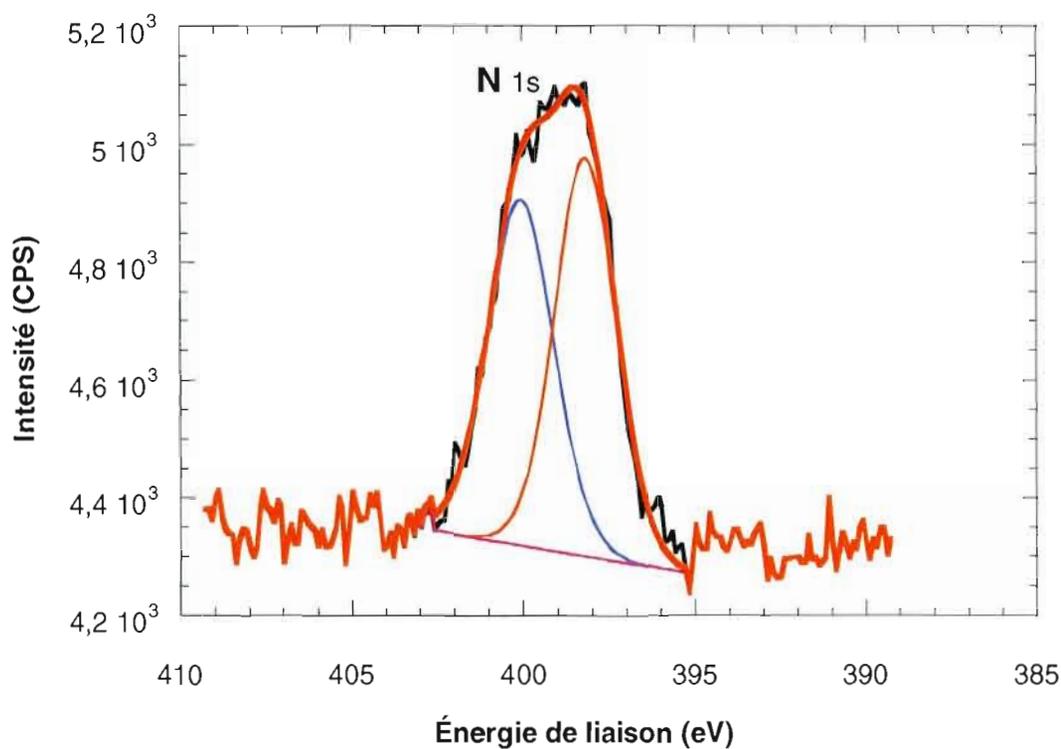


Figure 42. Spectre XPS déconvolué de l'élément azote 1s présent à la surface pour des particules de LiFePO_4 (procédure B) recuites à 550°C sous vide (1 h).

La procédure de synthèse B semble donc permettre de former des particules de LiFePO_4 , dont la composition est confirmée même en surface, exempts de Li_3PO_4 et de LiH_2PO_4 . Seul le spectre XPS du fer laisse supposer la présence de l'oxyde FeO . La procédure B est donc plus intéressante du point de vue de la composition de surface.

3.2.6 Conductivité électronique du LiFePO_4

Une pastille de 0,0472 cm d'épaisseur, formée à partir de 400 mg de LiFePO_4 compacté, a été utilisée pour mesurer la conductivité électronique de ce matériau. La résistivité moyenne de l'échantillon (700 $\Omega\cdot\text{cm}$) donne une valeur de conductivité de $1,4 \times 10^{-3}$ S/cm à 22°C, ce qui est quelque peu inférieur à la valeur obtenue avec la procédure de synthèse A. Cette différence, due à un contenu en carbone moins important pour les particules issues de la procédure B (voir Tableau 13), n'est cependant pas significative par rapport à la valeur attendue de LiFePO_4 sans carbone (10^{-9} - 10^{-10} S/cm). De plus, il faut mentionner que les paramètres expérimentaux, tels que la pression appliquée et le frittage, influent beaucoup sur la conductivité électrique d'un matériau. Le contenu de l'échantillon en carbone conducteur, de l'ordre de 33%, influence donc positivement la conductivité électronique du matériau.

CHAPITRE IV

Caractérisations électrochimiques

4.1 Voltampérométrie cyclique

La Figure 43 montre des voltampérogrammes cycliques réalisés à 20°C avec une pile bouton contenant une cathode préparée avec 5% de carbone, à une vitesse de balayage de 0,25 mV/s. Le nombre de points pris lors des expériences explique la forme discontinue des pics de réduction et d'oxydation. Le balayage a été effectué entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li⁺, mais seule la plage de potentiel comprise entre 3,0 et 3,7 V est illustrée. Il faut aussi noter que le courant a été normalisé et est donné en mA/g. Tel que présenté dans le Tableau 14, lors du deuxième cycle, le potentiel du pic d'oxydation (E_{ox}) et celui du pic de réduction (E_{red}) apparaissent à 3,50 et 3,36 V vs Li/Li⁺, respectivement. La différence de potentiel entre ces deux pics (ΔE_p) est donc de seulement 0,14 V. Le pic d'oxydation correspond à l'extraction du lithium de la structure LiFePO₄:



Alors que le pic de réduction est associé à la réaction inverse, soit l'insertion du lithium à l'intérieur de la structure FePO₄.

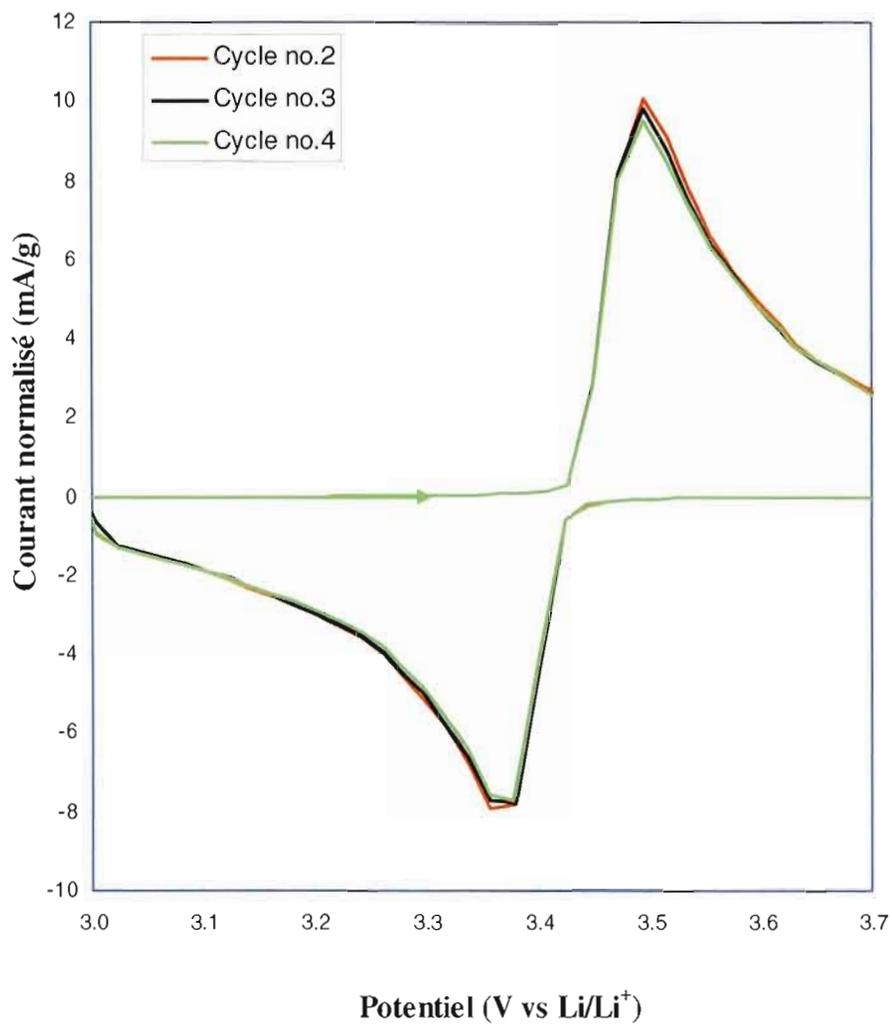


Figure 43. Voltampérogrammes cycliques d'une pile bouton de configuration $\text{LiFePO}_4\text{-C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode avec 5% m/m de noir de carbone. $T = 20^\circ\text{C}$ et vitesse de balayage = $0,25 \text{ mV/s}$.

Tableau 14. Valeurs des potentiels de pic d'oxydation (E_{ox}), de réduction (E_{red}), des différences de potentiel entre E_{ox} et E_{red} (ΔE_p), et des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) tirées des voltampérogrammes cycliques de la Figure 43

Cycle	E_{ox} (V vs Li/Li ⁺)	E_{red} (V vs Li/Li ⁺)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V vs Li/Li ⁺)
2	3,50	3,36	0,14	3,43
3	3,50	3,38	0,12	3,44
4	3,50	3,38	0,12	3,44

Il est intéressant de noter que le potentiel du pic d'oxydation demeure constant avec les cycles, alors que celui du pic de réduction se déplace très légèrement vers les potentiels positifs; les valeurs de ΔE_p passent de 0,14 à 0,12 V. Ces résultats démontrent que, bien que le système ne soit pas électrochimiquement réversible ($\Delta E_p > 59$ mV), la réversibilité chimique est évidente. Le Tableau 14 donne également la valeur du potentiel de demi-vague qui est de 3,43 à 3,44 V vs Li/Li⁺. Cette valeur est en excellent accord avec celle du potentiel correspondant au plateau de charge ou de décharge de ce type de pile.

La Figure 44 montre les voltampérogrammes cycliques obtenus avec une pile contenant une cathode préparée avec 10% de noir de carbone, toujours à 20°C et à une vitesse de balayage de 0,25 mV/s. Le Tableau 15 rassemble les valeurs de E_{ox} , E_{red} , ΔE_p et $E_{1/2}$ tirées de cette figure, pour les cycles 2, 3 et 4.

Ces valeurs sont à peu près identiques à celles obtenues avec la pile contenant 5% de carbone (Tableau 14). Il semble que l'ajout de 5% supplémentaire de carbone au matériau de cathode influence surtout la largeur des pics d'oxydation et de

réduction (pics plus étroits) ainsi que les intensités de courant normalisé (qui sont plus grandes), ce qui pourrait être relié à une plus faible résistivité de l'électrode.

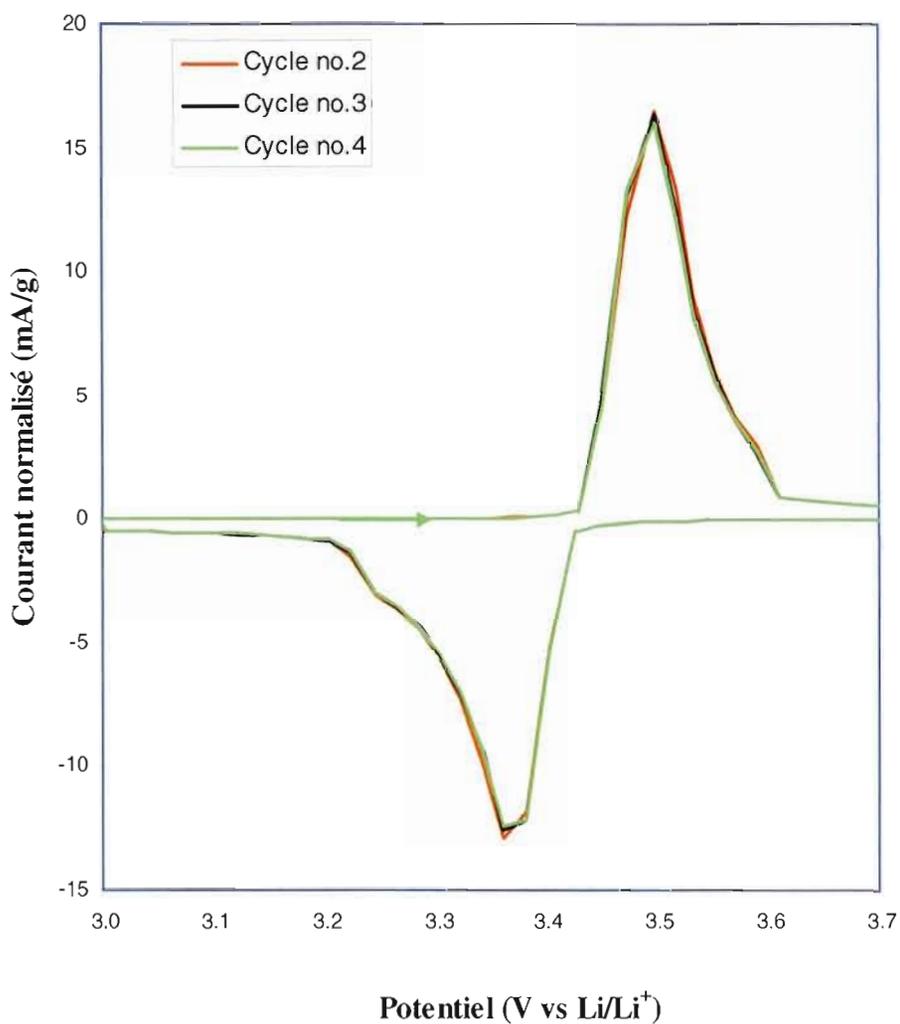


Figure 44. Voltampérogrammes cycliques d'une pile bouton de configuration $\text{LiFePO}_4\text{-C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode avec 10% m/m de noir de carbone. $T = 20^\circ\text{C}$ et vitesse de balayage = 0,25 mV/s.

Tableau 15. Valeurs des potentiels de pic d'oxydation (E_{ox}), de réduction (E_{red}), des différences de potentiel entre E_{ox} et E_{red} (ΔE_p), et des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) tirées des voltampérogrammes cycliques de la Figure 42

Cycle	E_{ox} (V vs Li/Li ⁺)	E_{red} (V vs Li/Li ⁺)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V vs Li/Li ⁺)
2	3,50	3,36	0,14	3,43
3	3,50	3,36	0,14	3,43
4	3,50	3,36	0,14	3,43

4.2 Cyclages galvanostatiques

Les piles de configuration $\text{LiFePO}_4\text{-C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ ont été caractérisées par mode galvanostatique et cyclées à un régime de courant lent (C/10) pour permettre de charger la pile en 10 heures. Un balayage de potentiel entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li⁺ a d'abord été effectué à la température ambiante. Pour ce faire, une cathode d'une épaisseur de 0,078 mm contenant 5 mg de LiFePO_4 sans noir de carbone additionnel a été utilisée pour un courant de 0,107 mA (0,070 mA/cm²).

Douze cycles de charge/décharge ont été effectués et la Figure 45 illustre le 9^{ème} cycle. Les valeurs de capacité atteintes lors de la décharge sont portées en fonction du nombre de cycles à la Figure 46. On remarque que cette capacité varie peu, passant de 44,8 (1^{er} cycle) à 41,5 mAh/g (12^e cycle); du 2^e au 7^e cycle, la capacité demeure pratiquement constante à 42,5 mAh/g. Cette dernière valeur indique que 25% de la capacité théorique a été atteinte.

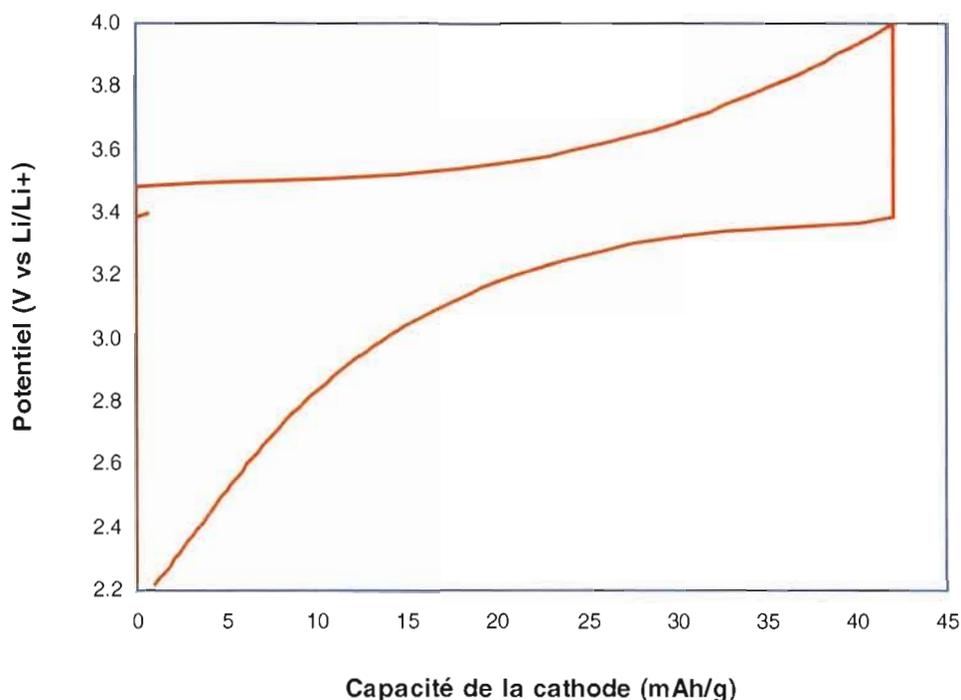


Figure 45. Courbe (charge/décharge) galvanostatique pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 | \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} | \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 non-carboné et cyclée à un régime de $C/10$ ($J = 0,070 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ .

Ces résultats démontrent qu'en dépit de la présence de carbone autour des particules de LiFePO_4 , formé lors du recuit à 550°C , qui ont diminué significativement la résistance du matériau, l'électrode sans carbone supplémentaire n'est pas performante électrochimiquement. Une mauvaise conduction électronique entre les particules de LiFePO_4 causée par la présence du PVDF pourrait expliquer ces observations. La Figure 46 montre que l'efficacité coulombique, donnée par le rapport de la capacité de décharge sur la capacité de charge, est près de 100% à tous les cycles, ce qui est recherché. Cela signifie que tout le lithium extrait de la structure de LiFePO_4 lors de la charge est inséré dans la structure de FePO_4 lors de la décharge.

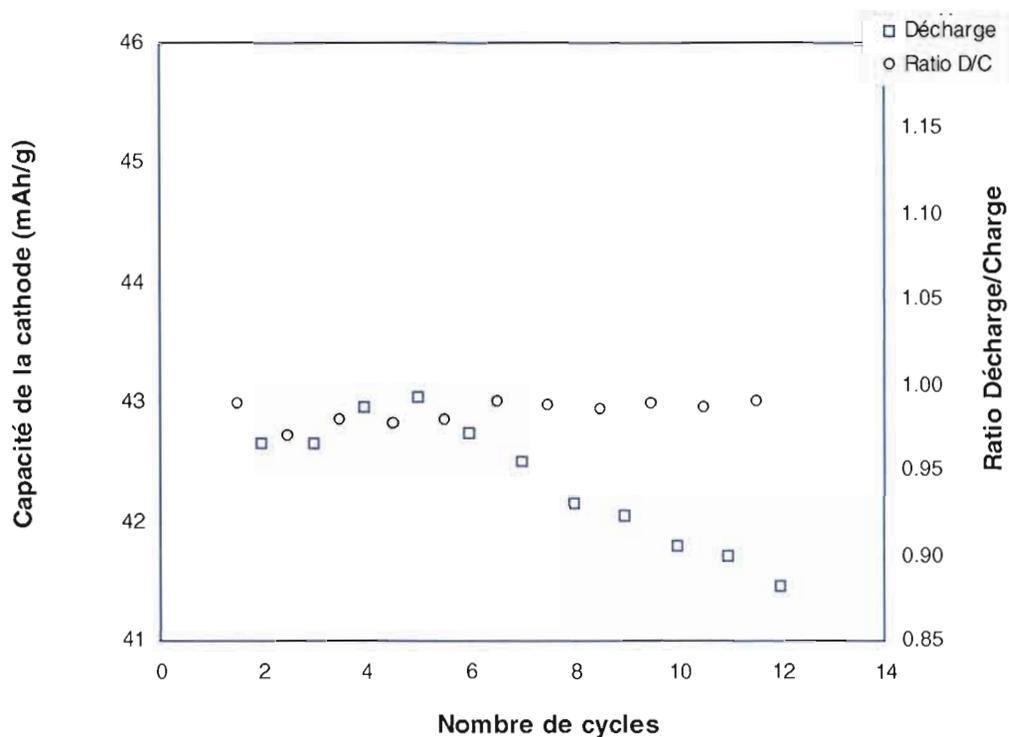


Figure 46. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge en fonction du nombre de cycles d'une pile contenant LiFePO_4 non-carboné, réalisés en régime C/10 ($J = 0,070 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$.

La Figure 45 montre l'existence d'un plateau de potentiel autour de 3,5 V vs Li/Li^+ , indiquant ainsi la mise en place d'un mécanisme biphasé pour le couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, tel que rapporté dans la littérature.⁸¹⁻⁸²

Afin d'assurer un meilleur échange électronique entre les particules de LiFePO_4 , et entre les particules et le collecteur de courant, la cathode a été préparée avec 8 mg de LiFePO_4 et 5% m/m de noir de carbone ($\text{LiFePO}_4 : \text{C} : \text{PVDF} = 90 : 5 : 5$). La Figure 47 illustre les courbes de charge et de décharge réalisées en régime C/10 ($J = 0,091 \text{ mA/cm}^2$), entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ , pour les 4 premiers cycles. Les courbes de charge peuvent être décrites en trois sections: (a) augmentation très rapide

du potentiel entre 2,8 et 3,5 V; (b) plateau autour de 3,5 V, sauf pour le premier cycle, et (c) augmentation du potentiel entre 3,5 et 4,1 V. Pour les courbes de décharge, on peut dire: (a) diminution rapide du potentiel entre 4,0 et 3,34 V; (b) plateau autour de 3,33 V, et (c) diminution du potentiel jusqu'à 2,8 V. Cette pile est caractérisée par une polarisation (différence de potentiel entre les plateaux de charge et de décharge) d'environ 0,2 V. Après 4 cycles, la capacité est de 118 mAh/g, ce qui correspond à 69% de la capacité théorique.

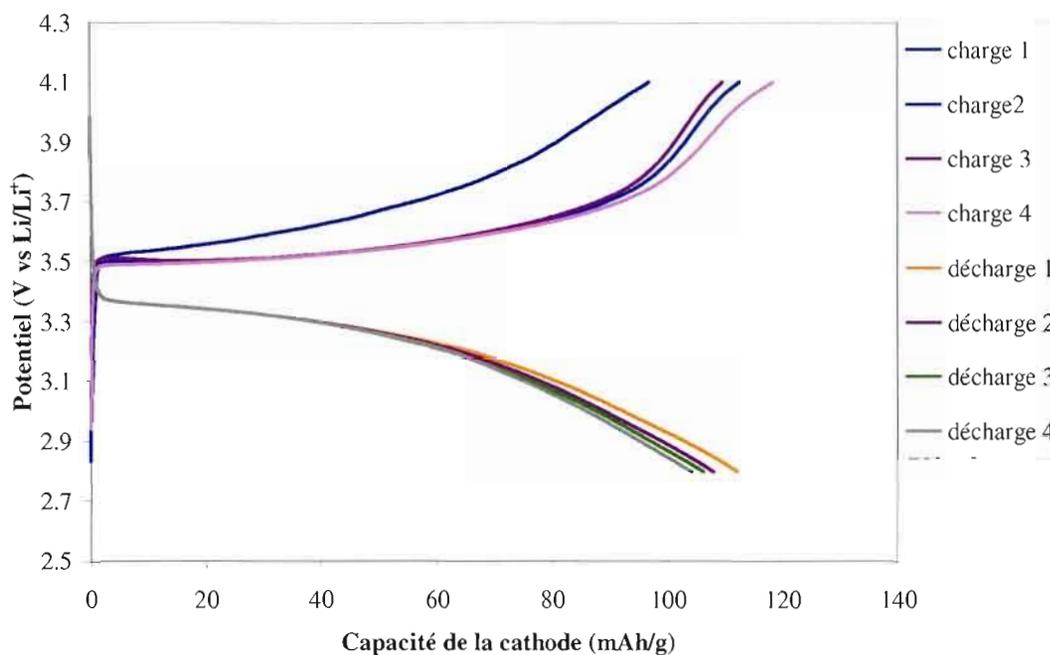


Figure 47. Courbes de charge et de décharge réalisées à température ambiante pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode de LiFePO_4 avec 5% m/m de noir de carbone et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,091 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ .

Afin d'étudier la performance et la stabilité de la pile, une étude galvanostatique sur 12 cycles, entre 2,2 et 4,0 V, a été effectuée au même régime de C/10, à une densité de courant de $0,069 \text{ mA/cm}^2$, avec 6,28 mg de LiFePO_4 . Les résultats de la Figure 48 montrent que le ratio Décharge/Charge est $\sim 1,0$, signifiant que la quantité d'ions lithium extraite de la structure du matériau lors de la charge est égale à la quantité d'ions lithium insérés lors de la décharge (excellente réversibilité électrochimique). Sur cette même figure, on constate également que la capacité demeure relativement constante durant les 12 cycles, passant de 108 (4^{e} cycle) à 104 mAh/g (12^{e} cycle). Cela démontre une très bonne stabilité du matériau actif fabriqué. En comparant les Figures 46 et 48, on constate que l'apport de 5% de noir de carbone au matériau de cathode permet d'accroître d'un facteur 2,5 la capacité (de 42 à 104 mAh/g après 12 cycles). La plus faible résistivité électrique de la cathode peut expliquer la grande quantité de lithium échangée.

La Figure 49 présente les courbes de charge et de décharge d'une pile contenant une cathode préparée avec 5 mg ($3,25 \text{ mg/cm}^2$) de LiFePO_4 et 10% m/m de noir de carbone, réalisées en régime C/10 ($J = 0,055 \text{ mA/cm}^2$), entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ , pour les 4 premiers cycles. Il est intéressant de constater que la faible polarisation, de l'ordre de 0,1 V ($3,48 \text{ V} - 3,38 \text{ V}$), est deux fois inférieure à celle caractérisant la pile avec une cathode contenant 5% de carbone (Figure 47). Après 4 cycles, la capacité est de 132 mAh/g, ce qui correspond à 77% de la capacité théorique, comparativement à 69% pour la pile avec 5% de carbone (Figure 47). De plus, on constate que les courbes de décharge se superposent pour les 4 cycles, démontrant une stabilité accrue.

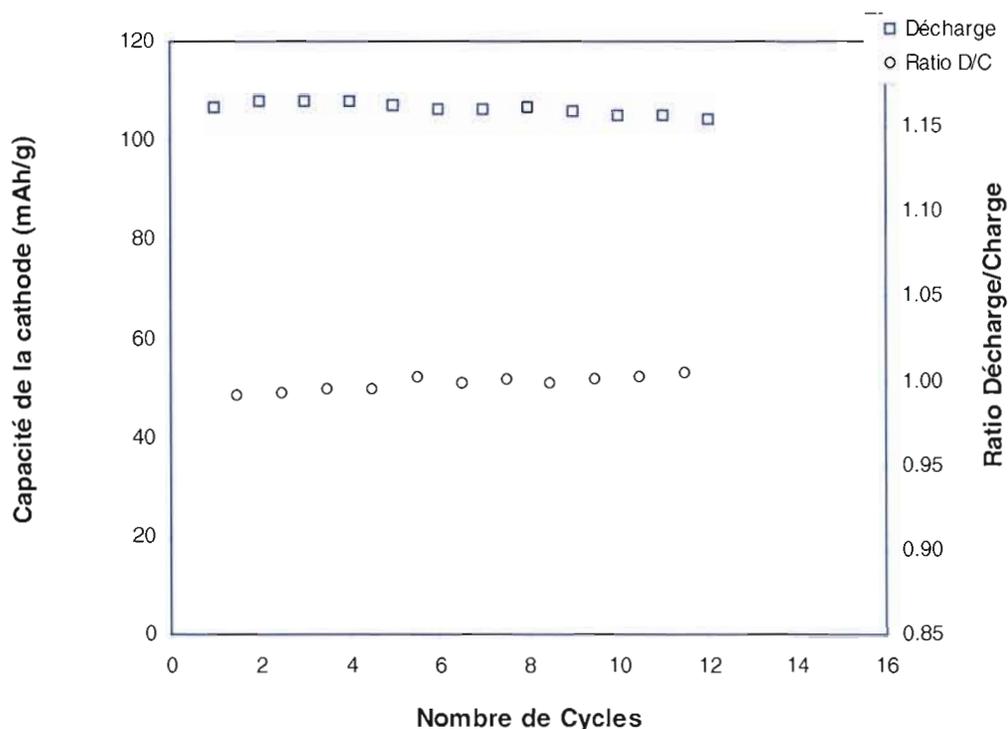


Figure 48. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge en fonction du nombre de cycles d'une pile contenant LiFePO_4 avec 5% de noir de carbone, réalisés en régime C/10 ($J = 0,069 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$.

La Figure 50 illustre la capacité de la cathode ainsi que le ratio Décharge/Charge pour les 4 premiers cycles d'une pile contenant 3,47 mg ($2,25 \text{ mg/cm}^2$) LiFePO_4 avec 10% de noir de carbone, réalisés en régime C/10 ($J = 0,038 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . Les résultats montrent que l'efficacité coulombique passe de 95% pour le 1^{er} cycle à ~ 100% pour les cycles subséquents, indiquant que 5% des ions lithium extraits de la structure de LiFePO_4 lors de la première charge ne peuvent pas être réinsérés lors de la décharge qui suit; une faible irréversibilité est donc observée au cours du premier cycle. Cela explique la capacité spécifique légèrement plus faible obtenue lors du premier cycle par rapport aux cycles subséquents, soit 163 mAh/g vs 168 mAh/g, cette dernière valeur correspondant à 99% de la capacité théorique (voir Figure 51).

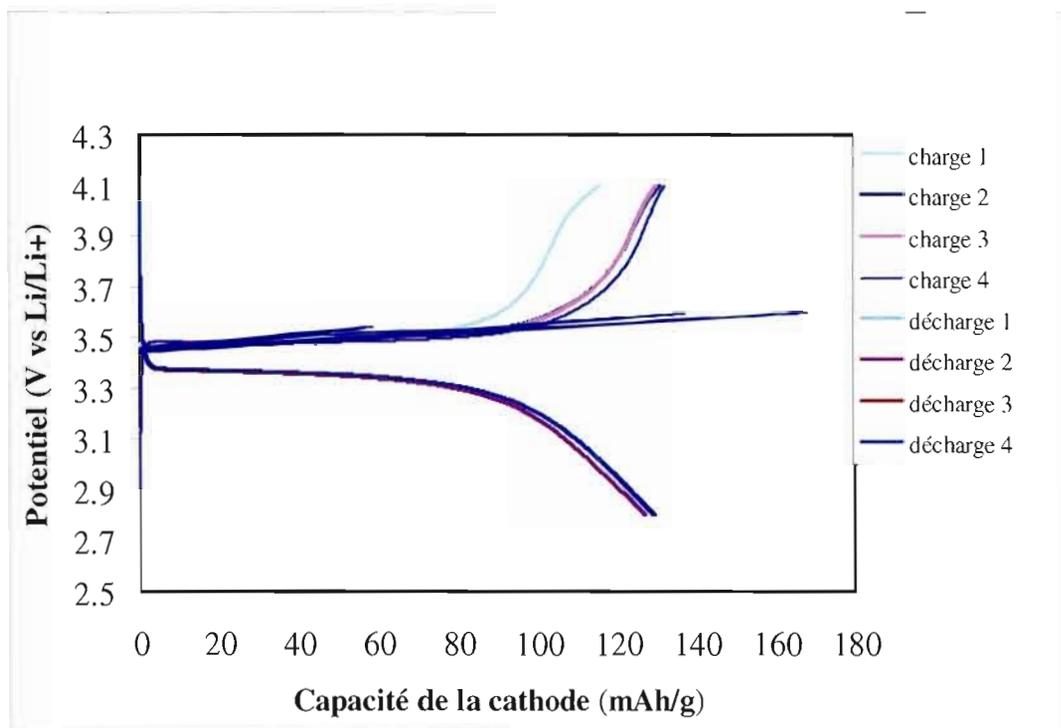


Figure 49. Courbes de charge et de décharge réalisées à température ambiante pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode de LiFePO_4 avec 10% m/m de noir de carbone et cyclée à un régime de $C/10$ ($J = 0,055 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li⁺.

Ce comportement optimal peut être relié (i) à la faible dimension des particules de LiFePO_4 synthétisées ($\sim 50 \text{ nm}$), qui aide à résoudre le problème de la mauvaise conduction ionique (diffusion difficile des ions Li^+ à l'intérieur de la structure cristalline) et (ii) au contenu en carbone de la cathode qui est de 10% dans ce cas, diminuant sa résistivité.

Il est intéressant de comparer les capacités obtenues avec celles tirées de la littérature pour des piles de composition similaire et des taux de charge/décharge semblables. Par exemple, Yu *et al.*¹¹⁸ ont caractérisé plusieurs piles, dont une de

configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DEC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode de LiFePO_4 avec 10% m/m de noir de carbone et cyclée à un régime de C/10, tout comme dans ce travail. En utilisant un film de 80 μm , comme dans ce travail (78 μm), ces auteurs ont obtenu une capacité de 150 mAh/g, soit légèrement inférieure aux valeurs de la Figure 50. Les particules de LiFePO_4 , de taille moyenne de 300-400 nm, ont été synthétisées en employant la méthode hydrothermale. Par ailleurs, Prosini *et al.*⁹⁴ ont analysé la performance de piles de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant une cathode de LiFePO_4 avec 10% m/m de noir de carbone de grande surface spécifique et cyclée à une densité de courant de 0,128 mA/cm². À un potentiel de 2,8 V vs Li/Li⁺, la capacité récupérée est de 110 mAh/g, une valeur très inférieure à celles rapportées à la Figure 50. Il faut toutefois noter que la densité de courant utilisée dans notre travail est environ 3 fois inférieure (0,038 mA/cm²). Les particules de LiFePO_4 employées dans le travail de Prosini *et al.* ont été synthétisées par réaction à l'état solide. Suite à ce travail, le même groupe de recherche a développé une nouvelle méthode de synthèse de particules de LiFePO_4 , donnant des poudres nanostructurées dont la dimension varie entre 100 et 150 nm, soit deux à trois fois supérieure au diamètre des particules synthétisées dans notre travail¹¹⁹. Avec 20% de carbone et 5% d'agent liant, la cathode a permis de fabriquer des piles de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DEC} \mid \text{Li}$ qui ont été cyclées à un régime de C/10, tout comme dans notre travail. La capacité obtenue de 150 mAh/g à un potentiel de 2,8 V vs Li/Li⁺ est plus grande que la capacité de leur précédent travail, mais toujours inférieure à celle rapportée à la Figure 50 en dépit de la quantité deux fois plus élevée de carbone.

La Figure 52 est une extension à 12 cycles de la Figure 50. Il faut noter ici qu'il s'agit d'une nouvelle analyse et donc que les 12 cycles de la Figure 52 ont été réalisés après les 4 cycles de la Figure 50. Encore une fois, on constate que le ratio Décharge/Charge passe de 0,95 pour le 1^{er} cycle à ~ 1 pour les cycles suivants. Cela explique pourquoi la capacité augmente d'environ 3% entre le 1^{er} cycle (156 mAh/g)

et les autres cycles (160 mAh/g). En comparant les Figures 48 et 52, on remarque que l'apport de 5% supplémentaire de noir de carbone au matériau de cathode permet d'accroître de manière significative la capacité qui passe de 104 (5% de carbone) à 157 mAh/g (10% de carbone) après 12 cycles.

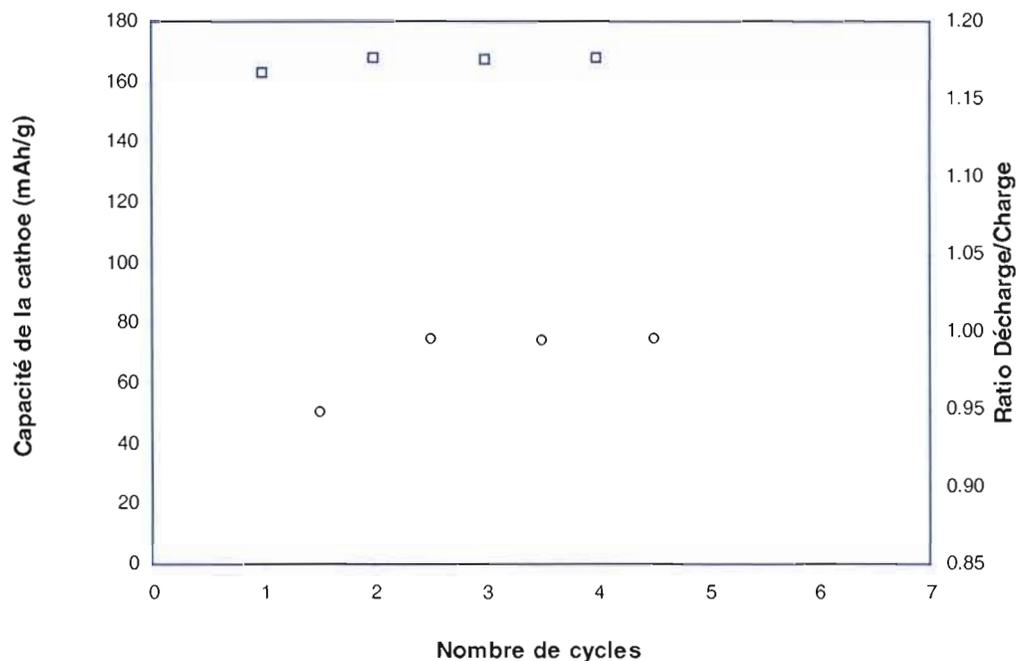


Figure 50. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge sur 4 cycles d'une pile contenant LiFePO_4 avec 10% de noir de carbone, réalisés en régime C/10 ($J = 0,038 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$.

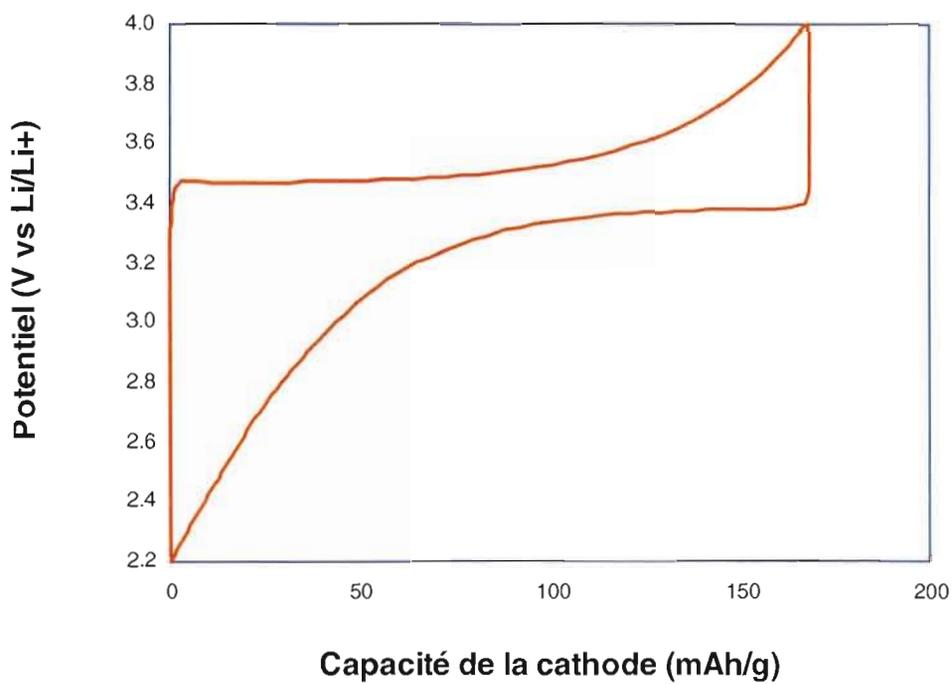


Figure 51. Courbe (charge/décharge) galvanostatique pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 | \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} | \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 avec 10% de carbone et cyclée à un régime de C/10 ($J = 0,038 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$.

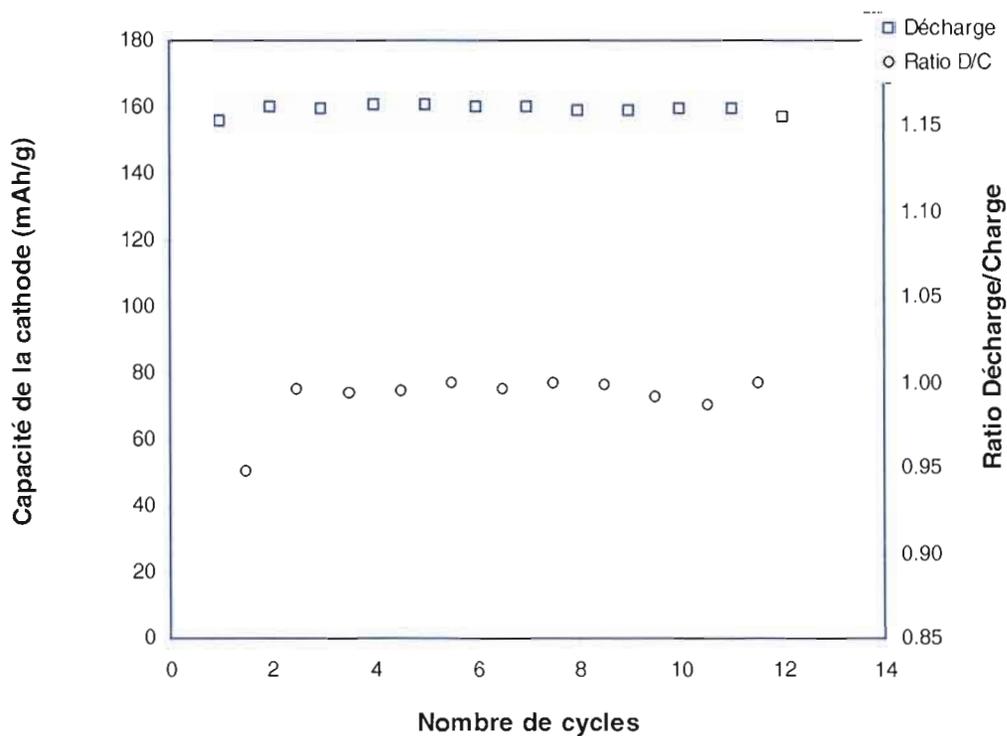


Figure 52. Évolution de la capacité de la cathode et du ratio Décharge/Charge sur 12 cycles d'une pile contenant LiFePO_4 avec 10% de noir de carbone, réalisés en régime C/10 ($J = 0,038 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$.

La Figure 53 présente les courbes galvanostatiques correspondant au 5^e et au 12^e cycle d'une pile contenant une cathode constituée de 85% de LiFePO_4 (3,64 mg; $2,37 \text{ mg/cm}^2$), 10% de noir de carbone et 5% de PVDF. Cette figure montre une excellente stabilité de la capacité spécifique au cours des cycles, autour de 160 mAh/g.

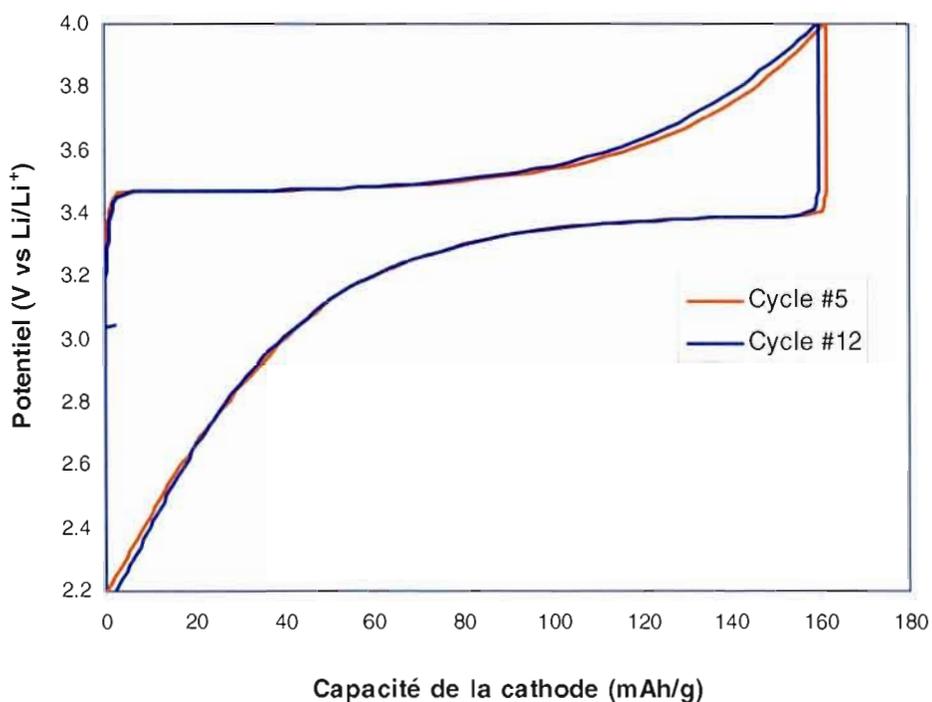


Figure 53. Courbe (charge/décharge) galvanostatique pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 | \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} | \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 avec 10% de carbone et cyclée à un régime de $C/10$ ($J = 0,040 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,2 et 4,0 V vs Li/Li^+ . $T = 20^\circ\text{C}$.

Avant la fabrication et la caractérisation des piles bouton, une cellule électrochimique de configuration $\text{LiFePO}_4 (5 \text{ mg}; 8,33 \text{ mg/cm}^2) | \text{LiTFSI-EC/DMC} | \text{Li}$ (sans séparateur) avait été employée pour avoir une idée de la capacité expérimentale par rapport à la capacité théorique et mesurer la tension de la cellule contenant le LiFePO_4 synthétisé. Ce matériau de cathode ne contenait pas de carbone additionnel. La Figure 54 illustre 5 courbes galvanostatiques obtenues en mode de charge seulement (les courbes de décharge ne sont pas présentées), entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ , à un régime de $C/10$ ($J = 0,142 \text{ mA/cm}^2$).

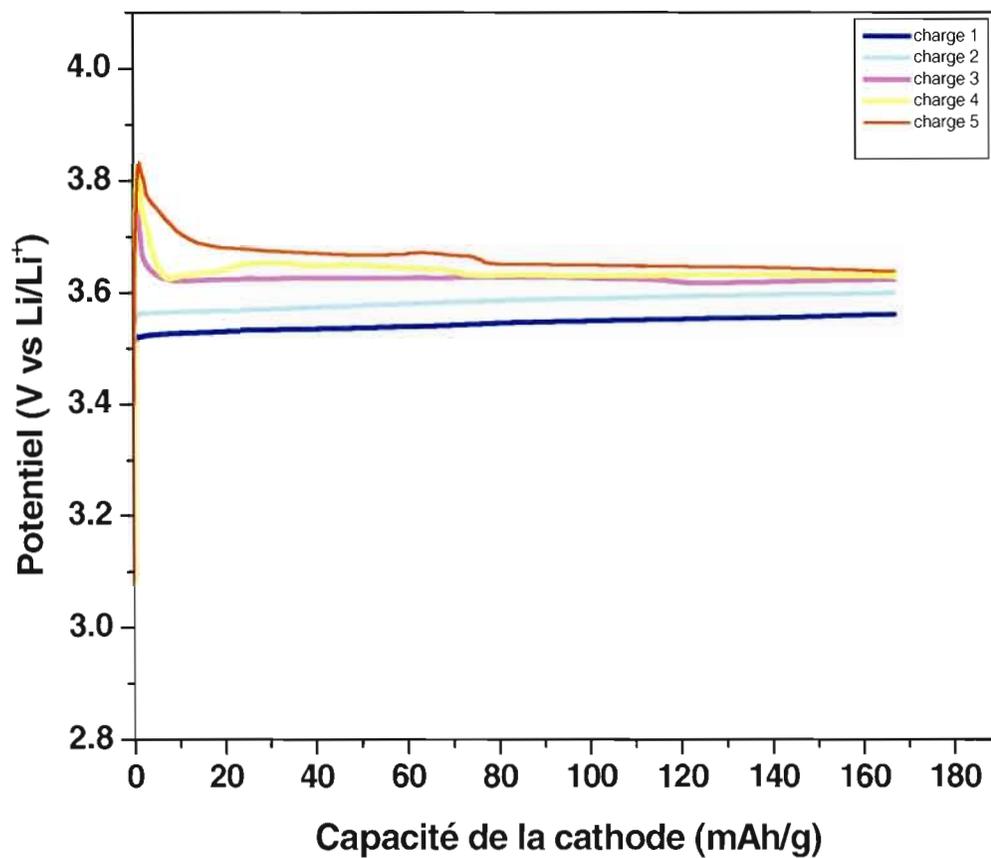


Figure 54. Courbes de charge réalisées en mode galvanostatique à température ambiante pour une pile de configuration $\text{LiFePO}_4 \mid \text{LiTFSI 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ contenant du LiFePO_4 sans ajout de carbone et cyclée à un régime de $C/10$ ($J = 0,142 \text{ mA/cm}^2$) entre 2,8 et 4,1 V vs Li/Li^+ .

On peut apprécier les très bons résultats en charge du matériau synthétisé (même sans noir de carbone ajouté). Par contre, la performance du matériau en décharge est très faible à la suite de la formation de dendrites à la surface de l'anode de lithium (voir Figure 1). Ces dendrites, observés lors des cyclages galvanostatiques, augmentent la résistance de l'anode, rendant beaucoup plus difficile le passage nécessaire des ions lithium. Cela entraîne la diminution de la capacité récupérée du matériau actif au cours du processus de décharge. Cette couche de passivation est surtout due à la configuration de la cellule, électrochimique employée dans notre laboratoire.

Les courbes de charge présentent une capacité spécifique constante de 170 mAh/g (rendement de 100% par rapport à la capacité théorique). Le lithium est donc complètement extrait de la structure de LiFePO_4 . Les courbes montrent un long plateau de potentiel autour de 3,53 V pour la première charge et de 3,63 V pour la 4^e charge, lié au processus biphasé du système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Lors du 5^e cycle, on peut remarquer que le plateau de potentiel est moins long.

Ces comportements électrochimiques sont dus à la faible taille des particules synthétisées qui contiennent une grande quantité de carbone provenant de la décomposition du solvant organique NMIH^+Cl^- lors du recuit. D'autre part, l'absence d'un séparateur entre l'anode et la cathode augmente la performance de la cellule électrochimique.

CHAPITRE V

Conclusion

Dans ce travail, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de LiFePO_4/C , de type olivine, qui est rapide, simple et efficace, basée sur une réaction à basse température (45°C) entre des réactifs peu coûteux et commercialement disponibles, afin de remédier aux principaux problèmes des méthodes conventionnelles (hydrothermale, à l'état solide). Ce composé est le matériau actif de la cathode (électrode positive) d'un accumulateur au lithium.

Cette synthèse a été effectuée par voie colloïdale en utilisant le N-méthylimidazole (NMI) comme solvant afin d'obtenir, après recuit sous vide, des particules de LiFePO_4 carbonées très fines. Une température de 550°C pendant 1 h a permis de produire le composé LiFePO_4/C pur et bien cristallisé. LiFePO_4 a été synthétisé par solubilisation de LiH_2PO_4 et de FeCl_2 dans le NMI en utilisant deux procédures différentes qui ont été comparées.

Les analyses par diffraction des rayons X du matériau synthétisé par la procédure A ont montré la formation d'un composé cristallin, mais pas parfaitement pur tel que démontré par la présence des phases Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. LiFePO_4 cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace $pnma$ avec une taille de cristallites de l'ordre de 33 nm lorsque recuit à 500°C . La proportion des impuretés (intensité du pic principal par rapport à celle du pic principal de LiFePO_4) diminue significativement lorsque la température de recuit augmente, atteignant de 3 à 5% à 500°C . Les paramètres de maille de la structure, ainsi que le volume de la cellule unitaire du composé LiFePO_4 , sont en accord avec les valeurs théoriques.

Les analyses par microscopie électronique à balayage suggèrent la formation de particules agglomérées, notamment lors d'un recuit à 500°C, les plus gros agglomérats pouvant atteindre 20 μm . Ces amas sont par ailleurs constitués de nanoparticules semi-sphériques de diamètre moyen de 50 nm. Tel que révélé par absorption atomique et EDAX, les particules possèdent la composition $\text{Li}_{1,03}\text{Fe}_{1,0}\text{P}_{1,1}\text{O}_{7,5}$. Le léger excès de lithium et de phosphore, et le plus grand excès d'oxygène, peuvent être associés à la présence de Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ formés lors de la synthèse. En surface, les analyses XPS révèlent la présence du composé LiFePO_4 ainsi que l'oxyde ferreux (FeO), en plus de quelques impuretés telles que Li_3PO_4 et $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, ce dernier provenant de la dégradation thermique du solvant NMIH^+Cl^- lors du recuit. Les mesures de conductivité électronique montrent l'obtention de particules extrêmement conductrices ($5,95 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 22°C) grâce à un contenu en carbone élevé provenant de cette décomposition thermique du NMIH^+Cl^- .

Afin d'améliorer les caractéristiques du composé LiFePO_4 , une modification de la méthode de synthèse a été apportée (synthèse plus simple, plus rapide et réalisée en une seule étape). Contrairement à la procédure A, cette nouvelle procédure conduit à la formation de la triphylite exempte d'impuretés cristallines. Après un recuit à 500°C, on note une meilleure cristallinité des particules issues de la procédure B. Un recuit à une température plus élevée (550°C) donne un matériau caractérisé par une taille de cristallites de 53 nm, comparativement à 33 nm pour les particules préparées en employant la procédure A (500°C). Les valeurs des paramètres de maille de la structure orthorhombique, ainsi que du volume de la cellule unitaire du composé LiFePO_4 , sont encore plus près des valeurs théoriques lorsque la procédure B est utilisée.

Cette dernière voie de synthèse a conduit à des agglomérats beaucoup plus petits que ceux provenant de la procédure A, ces amas étant composés de

nanoparticules semi-sphériques de 50 nm de diamètre, comme pour la procédure A. Les particules synthétisées dans ce travail sont en général beaucoup plus petites que celles obtenues par les autres méthodes de synthèse rapportées dans la littérature. Cette petite taille a un effet positif sur la connection électronique des particules enrobées de carbone, ainsi que sur la diffusion des ions Li^+ à l'intérieur de la structure du matériau actif, ce qui mène à des courbes de charge/décharge performantes.

L'absorption atomique et l'EDAX ont permis de déduire la stœchiométrie du matériau synthétisé qui est $\text{Li}_{1,06}\text{Fe}_{1,0}\text{P}_{1,04}\text{O}_{4,34}$ en employant la procédure B. Le moins grand excès d'oxygène par rapport à la procédure A peut s'expliquer par l'absence d'impuretés riches en oxygène. D'autre part, l'analyse par EDAX a montré 33% de carbone, ce explique la bonne conductivité électronique du matériau synthétisé ($1,4 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 22°C). Enfin, les analyses XPS ont montré que la surface des particules de LiFePO_4 , issues de la procédure B, sont exemptes de Li_3PO_4 et fort probablement de FeO .

Le matériau LiFePO_4 , provenant de la procédure B et recuit sous vide à 550°C, a été caractérisé en cellule électrochimique et dans des piles bouton. L'influence de l'ajout de noir de carbone au matériau actif sur les performances électrochimiques des cathodes a été étudiée.

En comparant les résultats obtenus, plusieurs points intéressants apparaissent. Tout d'abord, dans la cellule électrochimique, nous avons pu apprécier l'excellente performance en charge du matériau synthétisé (même sans noir de carbone ajouté), avec un rendement de 100% par rapport à la capacité théorique et une tension de 3,53 V vs Li/Li^+ pour la première charge et de 3,63 V pour la 4^e charge. Le lithium est donc complètement extrait de la structure de LiFePO_4 . Une couche de passivation à la surface de l'anode (électrode négative), suite à la formation de dendrites lors de la réduction des ions Li^+ , a cependant entraîné la diminution des capacités de la cellule électrochimique durant la décharge.

L'étude par voltampérométrie cyclique à balayage lent (0,25 mV/s) a mis en évidence la présence d'un pic d'oxydation autour de 3,50 V vs Li/Li⁺ (extraction du lithium lors de la charge) et d'un pic de réduction vers 3,36 V (insertion du lithium lors de la décharge) avec une différence de potentiel de 0,14 V. Ces potentiels de pics conservent les mêmes valeurs au cours de 3 cycles effectués pour une pile contenant du LiFePO₄ avec 5% ou 10% de noir de carbone, indiquant une bonne stabilité électrochimique du matériau actif synthétisé dans ce travail.

Les piles de configuration LiFePO₄-C | LiPF₆ 1 M-EC/DMC | Li ont été caractérisées par mode galvanostatique et cyclées à un régime de courant lent (C/10). Il a été démontré que l'ajout de 10 % de noir de carbone au matériau de cathode donne une pile plus efficace que celle avec 5%. Ainsi, les capacités spécifiques mesurées correspondant au 12^e cycle sont de 42 mAh/g (0% C), 104 mAh/g (5% C) et 157 mAh/g (10% C). Il est intéressant de noter qu'en général le ratio Décharge/Charge est ~ 1,0, signifiant que la quantité d'ions lithium extraite de la structure du matériau lors de la charge est égale à la quantité d'ions lithium insérés lors de la décharge (excellente réversibilité électrochimique).

En conclusion, cela suggère que la formation de carbone provenant de la dégradation thermique du solvant NMIH⁺Cl⁻ lors de la synthèse de LiFePO₄ n'est pas suffisante pour obtenir une meilleure conduction des électrons dans la structure hôte grâce à l'utilisation de PVDF. Toutefois, il est intéressant de constater que les capacités obtenues dans ce travail sont généralement plus élevées que celles tirées de la littérature (méthodes de synthèse différentes) pour des piles de composition similaire et avec des taux de charge/décharge semblables. La plus faible dimension des particules de LiFePO₄ obtenues dans ce travail explique probablement ces résultats.

5.1 Travaux futurs

Nous avons donc réussi à mettre en évidence une nouvelle méthode de synthèse colloïdale de phosphate de fer et de lithium enrobé de carbone avec les propriétés physiques et électrochimiques requis. Toutefois, il reste des travaux d'optimisation à faire comme (i) mieux contrôler la taille des particules de LiFePO_4 en variant la concentration des précurseurs (LiH_2PO_4 et FeCl_2), ainsi que le temps et la température de la réaction ; (ii) étudier l'effet de la taille des particules sur la performance des matériaux d'électrode, comme la conductivité électronique, la capacité spécifique et la stabilité ; (iii) optimiser la méthode de préparation des films sur des feuilles d'aluminium et/ou de molybdène, à l'aide d'un agent liant (polymère) - ceci nécessite (1) l'optimisation de plusieurs paramètres, tels que la nature du polymère et du solvant, la concentration du polymère et la température de séchage, et (2) d'étudier l'effet de ces modifications sur la performance et la stabilité mécanique et thermique des électrodes - ; (iv) caractériser les nouvelles piles bouton par des courbes de charge/décharge sur plus de 12 cycles et à différents régimes galvanostatiques (C/10, C/5 et C/2 par exemple) ; (v) réaliser des mesures par spectroscopie d'impédance afin de mieux cerner l'effet de la variation des paramètres de préparation des électrodes sur les résistances de transfert de charge et la diffusion des ions Li^+ dans la structure hôte ; (vi) ajouter des dopants cationiques supervalents (ex., Ga^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , V^{5+} ...) en très faible quantité (<1 %) - ces hétéroatomes sont capables d'augmenter la conductivité de LiFePO_4 de 8 ordres de grandeur⁸⁷ - ; (vii) caractériser la cristallinité, la composition chimique de volume et de surface, la morphologie et la conductivité électronique de ces nouveaux matériaux ; (viii) étudier les propriétés électrochimiques de ces matériaux de cathode, par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance ; (ix) fabriquer des piles bouton à partir de ces électrodes, étudier leurs caractéristiques de charge/décharge et les optimiser en variant par exemple l'épaisseur de la cathode et la nature de l'électrolyte ; et (x)

fabriquer et caractériser des piles lithium-ion contenant ces nouveaux matériaux de cathode.

La nouvelle méthode colloïdale mise au point dans ce travail s'avère être une méthode versatile, facilement généralisable. Elle pourrait être étendue pour synthétiser et caractériser le LiMnPO_4 avec la bonne stœchiométrie, car ce matériau est recherché industriellement pour ses excellentes propriétés d'électrode pour les accumulateurs lithium-ion, et d'autres matériaux de type phospho-olivine, comme LiNiPO_4 et LiCoPO_4 . Des alliages comme le $\text{Li}(\text{Fe}_x, \text{Mn}_y)\text{PO}_4$, en jouant sur le ratio entre les métaux, pourraient également être étudiés.

Bibliographie

1. Terada, N., T. Yanagi, S. Arai, M. Yoshikawa, K. Ohta, N. Nakajima, N. Arai, *J. Pow. Sour.*, 80, 1 (2001).
2. Shim, J., K.A. Striebel, *J. Pow. Sour.*, 119, 955 (2003).
3. Striebel, K.A., A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, M. Gauthier, K. Zaghib, *J. Pow. Sour.*, 119, 951 (2003).
4. Guyomard, D., *L'Actualité chimique*, 7, 10 (1998).
5. Catonné, J.C., "Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée", *Techniques de l'Ingénieur*, K 800 ou COR 900, 3 (1985).
6. Ruetschi, P., *J. Pow. Sour.*, 2, 124 (1977-78).
7. Garche, J., *J. Pow. Sour.*, 31, 401 (1990).
8. Muneret, X., *Evolution des batteries Plomb-acide*, Colloque Gaston Planté, Paris (Octobre 2001).
9. Razelli, E *J. Pow. Sour.*, 116, 2 (2003).
10. Muneret, X., P. Lenain, "Évolution des batteries au plomb acide de technologies avancées pour les applications stationnaires d'aujourd'hui et de demain", Colloque Gaston Planté, Paris, 2000 (30 et 31 octobre 2000).
11. Smaha, J.P., "Utilisation des batteries Plomb-acide pour les applications de traction de type véhicule électrique ou véhicule hybride", Colloque Gaston Planté, Paris (octobre 2001).
12. Osaka, T., T. Momma, *J. Pow. Sour.*, 97, 765 (2001).
13. Guibert, A. « Stockage électrochimique de l'énergie », *Lettre des Sciences Chimiques, l'Actualité Chimique*, 3, 15 (1998).
14. Dell, R.M., *Solid State Ionics*, 134, 139 (2000).
15. Tarascon, J.M., A. Percheron-Guégan, *Lettre des sciences chimiques n°65, Actualité chimique N°3* (Mars 1998).
16. Gu, W.B., C.Y. Wang, S.M. Li, M. M. Geng, B.Y. Liaw, *Electrochim. Acta*, 44, 4525 (1999).
17. Tarascon, J.-M., M. Armand, *Nature*, 414, 359 (2001).
18. Vincent, C.A., *Solid State Ionics*, 134, 159 (2000).
19. Fisher, Z., *Electrochem.*, 62, 1 (1958).
20. Whittingham, M. S., *J. Electrochem. Soc.*, 123, 315 (1976).
21. Broussely, M., *communication privée* (2001).
22. Broussely, M., *WANTED: new materials for Li-ion battery expansion*, LiBD, (2001).

23. Novuk, P., K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.* 97, 207 (1997).
24. Armand, M., dans "*Materials for Advanced Batteries*", cité par D. W. Murphy, J. Broad Lead et B. C. H. Steele (Plenum, New York) p. 145 (1980).
25. Besenhard, J.O., in "*Progress in Intercalation Research*" (Eds: W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, p. 457 (1994).
26. K. Brandt, *Solid State Ionics*, 69, 173 (1994).
27. Croce, F. S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, *Electrochim. Acta.*, 39, 255 (1994).
28. Armand, M., J.Y. Sanchez, M. Gauthier, Y. Choquette, dans "*The Electrochemistry of Novel Materials*" (Eds: J. Lipkowski, P. N. Ross), VCH, Weinheim, p. 65 (1994).
29. Armand, M., *Solid State Ionics*, 69, 309 (1994).
30. Yazami, R., *NATO ASI Series, Series B: physics*, 172, 457 (1987).
31. Yazami, R., A. Cherigui, V. A. Nalimova, D. Guerard, *Proc. Electrochem. Soc.*, 93, 1 (1993).
32. Scrosati, B., *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2776 (1992).
33. Guyomard, D., J.M. Tarascon, *Adv. Mater.*, 6, 408 (1994).
34. Koehler, U., *Proc. 14th Electric Vehicle Symposium*, 6B (1997).
35. Yoda, S., K. Ishihara, *J. Pow. Sour.*, 81, 162 (1999).
36. Kenedy, B., D. Patterson, S. Canilleri, *J. Pow. Sour.*, 90, 156 (2000).
37. Guibert, A., *Lettre des Sciences Chimiques n°65, l'Actualité Chimique*, 15 (mars 1998).
38. www.cea.fr/content/download/3154/15025/file/130a135martinet.pdf. accédé le 13 mai 2009.
39. Pillot, C., *Batteries Congress 2005*, 7th Ed., Paris (2005).
40. Caillon, G., *Techniques de l'Ingénieur*, D 2 140,1 (mai 2001).
41. Wang, J., H. Zhong, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Pow. Sour.*, 113, 371 (2003).
42. Luan, B., H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Mater. Sci.*, 32, 2629 (1997).
43. Caillon, G., *Techniques de l'Ingénieur*, E 2, 140 (2001).
44. Peutot, C., *Techniques de l'Ingénieur*, E 3, 994 (1995).
45. Broussely, M., *l'Actualité chimique*, 1, 25 (1994).
46. J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 69, 184 (1994).
47. Kubiak, P., A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier, P. Lippens, J. C. Jumas, *J. Pow. Sour.*, 119, 626 (2003).
48. Guyomard, D., *L'Actualité Chimique*, 7,10 (1999).
49. Bernal, J. D., *Proc .Roy. Soc.*, A106, 749 (1924).
50. Herold A, *Bull .Soc. Chim. Fr.*, 187, 999 (1995).
51. Gautier, S., thèse de doctorat, *Influence de la structure et de la microtexture sur l'insertion électrochimique du lithium dans les carbones désordonnés*, 146, Université d'Orléans (1999).

52. Arora, P., M. Doyle, A.S. Gozdz, R.E. White, J. Newman, *J. Pow. Sour.*, 88, 219 (2000).
53. Holzapfel, M., A. Martinet, F. Alloin, B. Le Gorrec, R. Yazami, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, 546, 41 (2003).
54. Peled, E., in "*Lithium Batteries*" (Ed: J.-P. Gabano), Academic, London, Ch.3 (1983).
55. Peled, E., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 40 (1979).
56. Hayashi, K., *Electrochim. Acta.*, 44, 2337 (1999).
57. Wakihara, M., A. Yamamoto (Ed), *Lithium Ion Batteries-Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH (1998).
58. Scrosati, B. S. Megahed, *Electrochemical Society Short Course*, New Orleans (1993).
59. Blomgren, G. E., *J. Pow. Sour.*, 119, 326 (2003).
60. Vincent, C. A., *Solid State Ionics*, 134, 159 (2000).
61. Dominey, L.A., G. Pistoia (Ed.), *Lithium Batteries Elsevier*, Amsterdam (1994).
62. Krause, L., W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Pow. Sour.*, 68, 320 (1997).
63. Lemordant, D., F. Blanchard, G. Bossier, M. Caillon-Caravanier, B. Carré, A. Chagnes, B. Montigny, R. Naejus, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima and H. Groult, Elsevier (2005).
64. van Schalkwijk, W.A., B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 16 (2002).
65. Aurbach, D., *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New-York, 69 (1999).
66. Martinet, A., *Thèse de doctorat*, Institut national polytechnique de Grenoble (2001).
67. Aurbach, D., B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein Ely, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3809 (1996).
68. Mizushima, K., P. C. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 15, 783 (1980).
69. Ceder, G., M. K. Aydinol, A. F. Kohan, *Comp. Mat. Sci.* 8, 161 (1997).
70. Mizushima, K., P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15, 783 (1980).
71. Goodenough, J. B., K. Mizushima, T. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, 305 (1980).
72. Abe, H., K. Zaghbi, K. Tatsumi, S. Higuchi, *J. Pow. Sour.*, 54, 236 (1995).
73. Dahn, J. R., E. W. Fuller, M. Obrovac, U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, 69, 265 (1994).
74. Guilmard, M., L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, *Chem. Mat.*, 15, 4476 (2003).
75. Dahn J.R., *Solid State Ionics* 69, 265 (1994).

76. J. M. Paulsen, C. L. Thomas, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 861 (2000).
77. Barkhouse, D. A. R., J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A746 (2005).
78. Thackeray, M. M., *J. Electrochem. Soc.*, 139, 363 (1992).
79. Broussely, M., P. Biensan, B. Simon, *Electrochim. Acta.*, 45, 3 (1999).
80. Pickup, D.M., D. Simon, M. Fookan, H. Krampitz, E.R.H. van Ecka, E.M. Kelder, *J. Mater. Chem.*, 13, 963 (2003).
81. Padhi, K., K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1188 (1997).
82. Ravet, N., J.B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 99 (1999).
83. Yamada, A., S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 224 (2001).
84. Ravet, N., Y. Chuvinaud, J.F. Magnan, M. Armand, *J. Pow. Sour.*, 503, 97 (2001).
85. Gaberscek, M., R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, J. Jamnik, *Solid State Ionics*, 177, 3015 (2006).
86. Wang, G. X., L. Yang, Y. Chen, *Electrochim. Acta.*, 50, 4649 (2005).
87. Chang, S.Y. J.T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nat. Mater.*, 1, 123 (2002).
88. Murphy, D. W., *Intercalation Chemistry, Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids*, JAI Press Ltd, ISBN 1-55938-182-5 (1991).
89. Morgan, D., A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid State Lett.* 7, A30 (2004).
90. Islam, M. S., D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, P. R. Slater, *Chem. Mater.* 17, 5085 (2005).
91. Delmas, C. M., L. Maccario, L. Croguennec, F. Weill., *Nat. Mater.*, 7, 665 (2008).
92. Maxisch, T., F. Zhou, G. Ceder, *Phys. Rev. B* 7310, 104301 (2006).
93. Andersson, A.S., J. O. Thomas, *J. Pow. Sour.*, 97, 498 (2001).
94. Prosini, P.P., D. Zane, M. Pasquali, *Electrochim. Acta.*, 46, 3517 (2001).
95. Yang, S. P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, 3, 505 (2001).
96. Yang, S., Y. Song, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, 4, 239 (2002).
97. Park, K.S., J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, H.G. Kim, *Electrochem. Commun.*, 5, 839 (2003).
98. Yang, M.-R., *J. Pow. Sour.*, 146, 539 (2005).
99. Delacourt, J., B. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Solid State Sciences*, 7, 1506 (2005).
100. Delacourt, C., C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics*, 117, 333 (2006).
101. Yang, J., J. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A716 (2006).

102. Masuda, Y.K., M. Nakayama, M. Wakihara, *Solid State Ionics*, 178, 981 (2007).
103. <http://merkel.zoneo.net/DiffractionX/node1.php>, accédé le 07 février 2010.
104. Science & Patrimoine culturel, site internet :
http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_01.htm,
accédé le 27 septembre 2009.
105. <http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/specatom.pdf>, accédé le 07 février 2010.
106. Briggs, D., J.T. Grant, "Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" Chichester (UK), IM Publications and Surface Spectra Ltd (2003).
107. Van der Pauw, L.J., *Philips Research Reports*, 13, 1 (1958).
108. Streltsov, V.A., E.L. Elokoneva, V.G. Tsirelson, N.K. Hansen, *Acta Crystallogr. B.*, 49, 147 (1993).
109. Arnold, A.G.P., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., *Kristallchem.*, 177, 139 (1986).
110. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 3, page 39 (1964).
111. Hoggins, J.T., J.S. Swinnea, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.*, 47, 278 (1983).
112. Moulder, J. F., W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1992).
113. Manikam, M., P. Singh, S. Thurgate, K. Prince, *J. Pow. Sour.*, 158, 646 (2006).
114. Descotes, M., F. Mercier, N. Thromat, C. Beaucaire, M. Gaultier-Soyer, *Appl. Surf. Sci.*, 165, 288 (2000).
115. Rho, Y.H., L.F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A283 (2007).
116. Caballero, A., M. Cruz-Yasta, J. Morales, J. Santos-Pena et Rodriguez-Castellon, E., *Eur. J. Inorg. Chem.* 1758 (2006).
117. Gauthier, M., *Quality Driven Phostech's Advanced LiFePO₄ Cathode*, Batteries 2009, Cannes (October 2009).
118. Yu, D.Y.W., K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A835 (2006).
119. P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, S. Passerini, M. Pasquali, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A886 (2002).