

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

LES BATTERIES LITHIUM-ION À HAUTE DENSITÉ ÉNERGÉTIQUE :
NOUVELLE FORMULATION ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX
D'INSERTION SUBSTITUÉS POUR L'ÉLECTRODE POSITIVE

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR
NGOC DUC TRINH

AVRIL 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Le travail de cette thèse a nécessité beaucoup d'efforts tout au long de ces dernières années. J'ai eu recours à de nombreuses reprises de l'aide provenant de mon superviseur, de mes collègues et mes amis pour parcourir ce difficile périple. Je prendrai quelques instants pour souligner leur apport à mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier mon superviseur Pr. Steen B. Schougaard qui m'a grandement aidé à devenir le scientifique que je suis. Merci d'avoir pris le temps d'être présent pour mes questions et de m'avoir encouragé pendant ces dernières années.

Je voudrais remercier tout d'abord les membres du jury Pr. Daniel Bélanger et Pr. Ricardo Izquierdo de l'Université du Québec à Montréal, de m'avoir accompagnés pendant mes travaux de recherche et leur commentaires qui m'ont grandement aidés. Un remerciement au Pr. Ana Tavares de l'Institut National de la Recherche Scientifique pour bien avoir acceptée de lire ma thèse. Merci à Pr. Huu Van Tra pour avoir été présent lors de mes différents examens doctoraux.

Je tiens à remercier le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et Johnson Matthey Battery Materials pour le support financier *via* le programme de "Subventions de recherche et développement coopérative".

Un remerciement sincère pour Dr. Guoxian Liang de Johnson Matthey Battery Materials d'avoir fourni les différents échantillons et pour les discussions pertinentes dans le cadre de cette thèse.

Je tiens à remercier tous mes collègues qui ont m'aidé pendant ces dernières années pour autant pour les expérimentations que pour les discussions. En particulier, Dr. David Lepage, Dr. Christian Kuss, Mathieu Saulnier, Stefan Andjelic, Danny Chhin, Dr. Aurore Castets, Dr. Reza Moghaddam, Dr. Michael Snowden, Mathieu Charbonneau, Simon Gervais, Fatima Sobh et Isabelle Beaulieu.

Un gros merci à Dr. François Porzio d'avoir bien pris le temps de lire mes différents textes. Ce fut très apprécié.

J'ai été privilégié d'avoir travaillé avec deux étudiants de grande qualité. Merci à Laurence Savignac et Zhen Wei Ai pour votre aide sur les différents projets. Votre contribution a été très significative pour cette thèse.

Merci à Gwenaël Chamoulaud de Nanoqam qui est très disponible pour le soutien technique. Je tiens à remercier les membres de soutien de l'UQÀM qui m'ont aidé à utiliser les différents appareils et leur temps. À la Fondation de l'UQÀM pour leur soutien financier.

Je voudrais remercier Jean-Phillipe Massé du CM² et Jasmin Dufour de Johnson Matthey Battery Materials pour leur aide pour la caractérisation des matériaux et des discussions pertinentes.

Je voudrais remercier les membres de ma famille pour leur soutien, mes parents et mes soeurs.

Finalement, je voudrais remercier Laurence Danis pour sa présence à mes côtés à tous les jours. Merci pour tout.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xv
LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS.....	xvi
RÉSUMÉ.....	xix
INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Batterie lithium-ion.....	2
1.2.1 Fonctionnement d'une batterie lithium-ion.....	2
1.2.2 Matériaux actifs pour l'électrode positive.....	4
1.2.3 LiFePO ₄ - Phosphate de fer lithié.....	5
1.2.4 Modèle d'insertion/extraction de Li ⁺ dans le matériau actif.....	9
1.2.5 Matériaux pour l'électrode négative.....	12
1.2.6 Milieu électrolytique.....	14
1.3 Électrode composite.....	16
1.3.1 Composantes.....	16
1.3.2 Limitations de l'électrode composite.....	18
1.4 Amélioration de la densité énergétique.....	19
1.4.1 La structure de l'électrode.....	20
1.4.2 Le matériau actif.....	23
1.5 Détermination de la cinétique d'une réaction redox.....	27
1.5.1 Approche électrochimique vs chimique.....	27
1.5.2 Modèle cinétique pour la transformation solide.....	29
1.6 Techniques de caractérisation.....	32
1.6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
1.6.2 Microscopie électronique à transmission (MET).....	33
1.6.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par réflexion totale atténuée.....	35
1.6.4. Technique de spectroscopie.....	36
1.6.5 Analyse thermogravimétrique.....	39

1.6.6 Diffraction des rayons-X	40
1.6.6.1 Concepts fondamentaux	40
1.6.6.2 Indices de Miller	43
1.6.6.3 Intensité des pics	44
1.6.6.4 Profil des pics	46
1.6.6.5 Méthode de Rietveld.....	49
1.6.7 Techniques électrochimiques.....	50
1.6.7.1 Galvanostatique	52
1.6.7.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	54
1.7 Objectifs	58
CHAPITRE I.....	60
CONDUCTIVE POLYMER FILM SUPPORTING LiFePO ₄ AS COMPOSITE CATHODE FOR LITHIUM ION BATTERIES	60
RÉSUMÉ	60
1. Introduction	63
2. Material and methods	66
3. Results and discussion	68
3.1 Electropolymerization of PEDOT and PEDOT-LiFePO ₄ films by potentiostatic mode.....	68
3.2 Morphology of the PEDOT and PEDOT-LiFePO ₄ films.....	69
3.3 Thermogravimetric analyses.....	71
3.4 Electrochemical performance of PEDOT and PEDOT-LiFePO ₄ films.....	72
4. Conclusion	76
CHAPITRE II	78
STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN Li _{1-x} Mn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄ OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL CYCLING	78
RÉSUMÉ	78
1. Introduction	81
2. Experimental section	83
2.1. Material characterization	83
2.2. Electrochemistry procedure	84
3. Results and discussion	86
3.1. Starting material LiMn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄	86

3.2. Structural characterization	89
3.3. Local characterization with FTIR.....	94
3.4 Phase transition mechanisms	96
3.4.1 Comparison with previous studies.....	96
3.4.2 Extended solid solution	97
4. Conclusions.....	98
CHAPITRE III	99
SELECTIVE RELITHIATION KINETICS OF THE REDOX CENTERS IN Li _x Mn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄	99
RÉSUMÉ	99
1. Introduction	102
2. Experimental section.....	105
2.1. Samples characterization	105
2.2. Characterization of materials.....	106
2.3 UV-visible spectrometry procedure.....	107
3. Results and discussion	108
3.1. Characterization of the relithiation products	108
3.2. Kinetic analysis by <i>in situ</i> UV-visible spectrometry	113
4. Conclusion	124
5. Supporting Information.....	126
CHAPITRE III	127
RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES.....	127
S3.1 Délithiation du LiMn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄	127
S3.1.1 Oxydation chimique avec le NO ₂ BF ₄ en milieu organique.....	128
S3.1.2 Oxydation chimique par le NO ₂ en voie gazeuse.....	130
S3.2 Relithiation du MPO ₄ (M = Fe, Mn _{0.7} Fe _{0.3}) par voie gazeuse	135
S3.2.1 Réduction du MPO ₄ (M = Fe, Mn _{0.7} Fe _{0.3}) par l'hydrazine vapeur.....	136
S3.2.2 Validation de la réduction du FePO ₄ /LiNO ₃ par l'hydrazine vapeur ...	137
S3.2.3 Validation de la réduction du Mn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄ /LiNO ₃ par l'hydrazine vapeur	141
S3.3 Chromisme du LiFePO ₄ sans carbone	145
S3.3.1 Transfert de charge d'intervalence.....	145
S3.3.2 Spectroscopie de réflexion diffuse en mode dynamique.....	146

S3.3.2.1 Généralité	146
S3.3.2.2 Étude de la relithiation du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ par la spectroscopie de réflexion diffuse.....	147
S3.4 Conclusions et travaux futurs.....	152
CHAPITRE IV	154
CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURS	154
RÉFÉRENCES.....	159

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Figure 1.1. Représentation du fonctionnement d'une batterie lithium-ion pendant a) une charge et b) une décharge.....	4
Figure 1.2. Représentation cristallographique d'une maille élémentaire d'une structure <i>olivine</i> LiFePO_4 . Les sphères d'ions de Li^+ sont représentées en vert, les octaèdres FeO_6 en jaune et les tétraèdres PO_4 en mauve.(Tang, <i>et al.</i> , 2010)	6
Figure 1.3. Mécanisme de diffusion solide de Li^+ selon la direction $[010]$ dans la structure cristalline LiFePO_4 selon un mouvement sinusoïdale.(Nishimura, <i>et al.</i> , 2008)	8
Figure 1.4. Schématisation des différents modèles de diffusion pour le LiFePO_4 selon le <i>shrinking-core</i> , la solution solide et la séparation de phase lors d'une charge. Les phases cristallines sont différenciées par couleurs. LiFePO_4 (bleu), Li_xFePO_4 (mauve) et FePO_4 (rouge).....	10
Figure 1.5. Diagramme de phase du LiFePO_4 .(Dodd, <i>et al.</i> , 2006).....	12
Figure 1.6. Illustration d'une électrode composite.	17
Figure 1.7. Formation des bandes de valence et de conduction d'un polymère conducteur pour l'exemple du polyéthylène.	21
Figure 1.8. Polymère sous sa forme neutre et lors du dopage de type <i>p</i> du polythiophène.....	22
Figure 1.9. Transitions de phase impliquées pendant la délithiation pour différentes compositions de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$	26
Figure 1.10. Comparaison démontrant le transfert de charge pour une réaction par a) voie électrochimique avec une électrode composite et b) voie chimique avec agent redox en solution.	28

Figure 1.11. a) Composants et fonctionnement d'un MEB et b) interaction électron-matière générant différents types d'électrons et de rayonnements.	32
Figure 1.12. a) Composants et fonctionnement d'un MET et b) interaction électron-matière générant différents types d'électrons et rayonnements.....	34
Figure 1.13. Principe de la spectroscopie infrarouge a) à transformée de Fourier et b) réflexion totale atténuée.	36
Figure 1.14. Principe de la spectroscopie d'émission atomique.....	38
Figure 1.15. Schéma l'illustrant la loi de Bragg pour un plan de diffraction.	41
Figure 1.16. Illustration des 14 réseaux de Bravais.	42
Figure 1.17. Les indices de Miller (100), (110) et (111) pour le système cristallin cubique.	43
Figure 1.18. Profil des pics pour une fonction Gaussienne, Lorentzienne et Pseudo-Voigt pour $n_L = 0.5$	47
Figure 1.19. Profil du voltage expérimental décrivant les différentes contributions d'une électrode. La représentation idéale est représentée en bleue.	53
Figure 1.20. Représentation de la réponse en courant en fonction de la faible variation du voltage dans le domaine de linéarité.	54
Figure 1.21. Circuit équivalent de Randles.....	55
Figure 1.22. a) Représentation vectorielle de la relation entre le courant et le potentiel et b) l'impédance complexe.....	56
Figure 1.23. Représentation d'un diagramme de Nyquist.	57

CHAPITRE I

Figure 1. Schema of the D3PIE method in dynamic growth with LiFePO_4 at the water/dichloromethane interface.....	65
Figure 2. Current-time profiles of PEDOT in 0.1 M TEABF_4 in H_2O /0.1 M EDOT in CH_2Cl_2 (—) and PEDOT- LiFePO_4 films in 5 % LiFePO_4 in 0.1 M TEABF_4 in	

H ₂ O/0.1 M EDOT in CH ₂ Cl ₂ (---) during 30 minutes at constant potential of 1.3 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl) by D3PIE method. In inset, the current-time profiles for the first 10 minutes.....	69
Figure 3. SEM micrographs at 150X of PEDOT film of the side toward the (a) organic phase and (b) aqueous phase prepared at constant potential.	70
Figure 4. SEM micrographs of side toward the aqueous and organic phases of PEDOT (a-c) and PEDOT-LiFePO ₄ (b-d) films prepared at constant potential of 1.3 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl).	71
Figure 5. Thermograms of PEDOT (---), LiFePO ₄ (---) and PEDOT-LiFePO ₄ (—). Analysis parameters: 30-600 °C (3 °C min ⁻¹); 600 °C (60 min); 600 °C-30 °C (6 °C min ⁻¹).....	72
Figure 6. (a) Charge-discharge profiles at C/5 rate and (b) cyclability of PEDOT film.....	73
Figure 7. (a) Comparison of different rate capabilities and (b) cyclability at C/2 rate of PEDOT-LiFePO ₄	74
Figure 8. (a) Impedance spectra for the PEDOT-LiFePO ₄ film at different potentials (solid line: simulated data). In inset, the equivalent circuit for the electrode and (b) charge transfer resistance at different potentials.....	76

CHAPITRE II

Figure 1. a) TEM micrograph showing the morphology and particle size and b) HRTEM micrograph of a single particle showing the thickness of the carbon layer and the lattice fringes.....	87
Figure 2. Diffractogramm of the starting material LiMn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄ with the Bragg positions of the lattices planes of LiMn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄ according to reference (Yao, <i>et al.</i> , 2006).....	88

Figure 3. a) Voltage profile for galvanostatic charge and discharge at C/20 current rate demonstrating plateaus for the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ redox couples and b) discharge capacity (black square) and coulombic efficiency (red circle) at C/20 current rate of the C- $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ at room temperature.....	89
Figure 4. XRD patterns collected at different x values in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained after electrochemical charge (black) and discharge (red) process. Miller indexes of the main reflections are indicated according to reference 37.....	90
Figure 5. Variation of the phase fraction of the Li-rich (charge-black square, discharge-red circle) and Li-poor (charge-unfilled black square, discharge-unfilled red circle).....	92
Figure 6. Evolution of the unit cell parameters of the <i>orthorhombic</i> space group <i>Pnma</i> (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> and volume) obtained at different x values in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ after electrochemical charge and/or discharge.....	93
Figure 7. FTIR spectra at different x values in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained after electrochemical charge and/or discharge process from 1250 to 850 cm^{-1} (left) and 750 to 450 cm^{-1} (right).....	95

CHAPITRE III

Figure 1. a) XRD patterns and b) ATR-IR spectra of the delithiated sample ($x = 0.0$), partially relithiated by MPT ($x = 0.7$), relithiation with MPT followed by LiI ($x = 1.0$), direct relithiation with LiI ($x = 1.0$) and the starting material (S.M.) of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Bragg positions of the lattices in $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (LMFP-black) and $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (MFP-red) are shown in a) from reference 37.....	110
Figure 2. TEM micrographs of the a) delithiated sample ($x = 0.0$), b) partially relithiated by MPT ($x = 0.7$), c) relithiation with MPT followed by LiI ($x = 1.0$), d) direct relithiation with LiI ($x = 1.0$) and e) starting material ($x = 1.0$) in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	112

- Figure 3. *In situ* photometry curves of a) direct relithiation with LiI ($x = 0.0$ to 1.0), b) partial relithiation with MPT ($x = 0.0$ to 0.7) and c) relithiation with MPT followed by LiI ($x = 0.7$ to 1.0) of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ at different temperatures reaction.....114
- Figure 4. Fits obtained by the Avrami model of a) direct relithiation with LiI, b) partial relithiation with MPT and c) relithiation with MPT followed by LiI of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ at different temperatures reaction.....116
- Figure 5. Localized treatment of the Avrami exponent of a) direct relithiation with LiI, b) partial relithiation with MPT, c) relithiation with MPT followed by LiI and d) local activation energy in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained by dividing different Li^+ content ranges ($x = 0.05$ per section for a and b, $x = 0.025$ for c) during the transformation.....120
- Figure 6. Phase fraction of the *olivine* (unfilled black square) and *heterosite* (unfilled red circle) phase as a function of the Li^+ content in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained by LiI and MPT as reducing agent.....121
- Figure 7. Fits to the Bai model of the direct relithiation with LiI (eq.1, red square), partial relithiation with MPT (eq.2, blue circle) and relithiation with MPT followed by LiI (eq.3, green triangle) of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained at room temperature. The experimental data of the respective curves are in black. All the photometry curves were treated with the Bai model and produced quality fits with low residual difference.....122
- Figure 8. Arrhenius plot of the obtained kinetic data of a) direct relithiation with LiI, b) partial relithiation with MPT and c) relithiation with MPT followed by LiI in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ for the two different models. k corresponds to the reaction rate of the Avrami model (black square). \bar{m} corresponds to the transformation rate (red circle) and \bar{n} to the particle activation rate (blue triangle) of the Bai model.....123

CHAPITRE III - RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES

Figure S3.1. Diffractogramme du produit $Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ délithié obtenu après la réaction avec le NO_2BF_4 pendant 48 heures.....	129
Figure S3.2. Micrographies en MET des particules a) de $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ et b) de $Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ obtenus après l'oxydation par le NO_2BF_4 en milieu organique.....	130
Figure S3.3. Diffractogrammes pour les produits délithiés $Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ obtenus à différents temps de réaction par le NO_2 gazeux à température ambiante.....	132
Figure S3.4. Micrographies par MET a) d'un agglomérat de particules b) de la surface d'une particule de $Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ obtenu après un temps de réaction de 24 heures avec le NO_2 à température ambiante.....	133
Figure S3.5. Affinement de Rietveld du $Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ obtenu après un temps de réaction de 24 heures avec le NO_2 à température ambiante.....	134
Figure S3.6. Cellule d'analyse en acier inoxydable utilisée pour l'étude la réaction gaz-solide entre le $MPO_4/LiNO_3$ et l'hydrazine vapeur.....	136
Figure S3.7. a) Diffractogrammes et b) spectres FTIR-ATR obtenus pour le $FePO_4$ (FP), le produit relithié après 1 minutes, le produit relithié après 2 minute et le $LiFePO_4$ (LFP).....	137
Figure S3.8. Micrographies en MET a) des particules et b) de la surface du $LiFePO_4$ avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.....	138
Figure S3.9. Micrographies en MET a) des particules et b) de la surface du $LiFePO_4$ sans carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 min.....	139
Figure S3.10. Affinement de Rietveld du $LiFePO_4$ avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.....	140
Figure S3.11. Affinement de Rietveld du $LiFePO_4$ sans carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.....	141

Figure S3.12. a) Diffractogrammes et b) spectres FTIR-ATR obtenus pour le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (MFP), le produit relithié après 2 minutes, le produit relithié après 5 minutes et le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (LMFP).....	142
Figure S3.13. Micrographies par MET a) d'un agglomérat de particules et b) de la surface d'une particule du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.....	143
Figure S3.14 Affinement de Rietveld du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.....	144
Figure S3.15 Mécanisme de transfert de charge d'intervalence entre les ions Fe^{2+} - Fe^{3+}	145
Figure S3.16. Cellule d'analyse pour l'étude de la réflectance pour la réaction entre le $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ sans carbone avec l'hydrazine vapeur.....	148
Figure S3.17. Spectres de réflectance du Li_xFePO_4 sans carbone pendant a) l'injection de $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ dans le montage (2 min) et b) pendant la relaxation (75 min).....	149
Figure S3.18. a) Réflectance à une longueur d'onde $\lambda = 750$ nm pour le Li_xFePO_4 sans carbone pour la durée complète et b) pour les 5 premières minutes de la relithiation avec l'hydrazine vapeur	150
Figure S3.19. La relation Kubelka-Munk en fonction de la longueur d'onde pendant la relithiation avec l'hydrazine vapeur à différents temps de réaction.....	151

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION

Tableau 1.1 Contribution massique d'une batterie lithium-ion.	18
Tableau 1.2 Paramètres de maille a , b , c et volume pour le LiFePO_4 , le $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$, le $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ et le LiMnPO_4 pour une structure <i>orthorhombique</i> dans le groupe d'espace <i>Pnma</i> .(Yao, <i>et al.</i> , 2006).....	25
Tableau 1.3 Signification de l'expression pour différentes valeurs d'indices décrivant l'exposant d'Avrami lors d'une transformation solide.	31

CHAPITRE III

Table S1. Lattice parameters obtained by Le Bail refinement for the different samples.....	126
Table S2. Stoichiometric ratios of the element vs phosphorous for the different samples at confidence limit of 95 %.....	126

CHAPITRE III - RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES

Tableau S3.1. Potentiels standards pour les différents oxydants chimiques et centres redox.....	128
---	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATR	Réflexion totale atténuée
CHNS	Analyse élémentaire (carbone, hydrogène, azote, soufre)
CNT	Nanotube de carbone
CPE	<i>Constant phase element</i>
DMC	Carbonate de diméthyle
DME	1,2-diméthoxyéthane
D3PIE	Électropolymérisation dynamique interfaciale à trois phases
EC	Carbonate d'éthyle
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène
EDX	Spectroscopie dispersive en énergie des rayons-X
EELS	Spectroscopie des pertes d'énergie
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
GoF	<i>"Goodness of fit"</i>
ICP	Torche plasma inductive
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolgomorov
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
NMP	N-méthylpyrrolidone
PEO	Polyoxyde d'éthylène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PPy	Polypyrrole
SAED	Diffraction des électrons à aire sélective
UV	Ultra-violet
XPS	Spectroscopie photoélectronique-X
DRX	Diffraction des rayons-X

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS

A	Ampère
B	Largeur à mi-hauteur
c	Concentration
C	Coulomb ou Vitesse de cyclage
C_{dl}	Capacitance de la double couche
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
d	Distance interplanaire
D	Diffusivité intrinsèque ou Coefficient de diffusion
D_{eff}	Diffusivité effective
E	Potentiel de l'électrode
E°	Potentiel de l'électrode aux conditions standards
E_B	Énergie de liaison
E_g	Bande interdite
e_g	Deux orbitales de même niveau " <i>gerade</i> "
E_i	Énergie incidente
E_k	Énergie cinétique
eV	Électronvolt
F	Constante de Faraday ($\sim 96485 \text{ C mol}^{-1}$)
f_A	Facteur d'absorption
f_G	Fonction Gaussienne
F_{hkl}	Facteur de structure du plan de réflexion (hkl)
f_j	Facteur de diffusion atomique de l'atome j
f_L	Fonction Lorentzienne
f_{LP}	Facteur de Lorentz-polarisation
f_{PV}	Fonction Pseudo-Voigt
f_T	Facteur thermique atomique

G	Énergie libre de Gibbs
g	Gramme
h	Heure ou Constante de Planck ($\sim 6.6 \times 10^{-34}$ J s)
I_0	Courant d'échange
I_{hkl}	Intensité du plan de réflexion (hkl)
J	Joule ou Flux
K	Kelvin ou Facteur de forme (DRX)
k	Constante de vitesse
L	Taille des cristallites
l	Largeur de la cellule
m	Mètre ou Multiplicité (DRX)
mol	Mole
n	Ordre de diffraction (DRX) ou Constante d'Avrami
n_L	Valeur pondérée de la fonction Lorentzienne
R	Constante des gaz parfaits (~ 8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
r	Rayon
R_{ct}	Résistance du transfert de charge
R_{exp}	Indice expérimentale
R_p	Indice de profil
R_s	Résistance de l'électrolyte
R_{wp}	Indice de profil pondérée
S	Siemens ou Micro-contraintes (DRX)
s	Seconde
T	Température absolue
t	Temps

U	Valeur du déplacement de l'atome
V	Voltage
W	Watt ou Diffusion de Warburg
Å	Angström
α	Coefficient de transfert (Butler-Volmer) ou Phase α (phase décroissante dans le modèle de JMAK)
Δ	Différence
ϵ	Porosité
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ	Longueur d'onde
η	Surpotentiel
π	Ratio entre la circonférence et le diamètre (~ 3.1416)
ρ	Densité électronique
ν	Vibration (Spectroscopie infrarouge)
τ	Tortuosité
θ	Angle de diffraction
ω	Fréquence

RÉSUMÉ

Les batteries lithium-ion ont été proposées par SONY en 1991. Ces batteries ont progressivement quitté le secteur de niche des premiers téléphones portables pour devenir des produits de grande consommation. On les retrouve désormais dans des applications aussi variées que les ordinateurs portables, les appareils électriques, les motocyclettes, les bicyclettes et les voitures électriques. Avec la démocratisation des batteries lithium-ion, les consommateurs sont de plus en plus exigeants concernant les performances de ces systèmes. Par exemple, le temps de recharge (puissance) et la durée d'utilisation (densité énergétique et cyclabilité) sont des préoccupations majeures. En particulier, l'amélioration de la densité d'énergie est considérée comme l'une des propriétés essentielles pour le développement de la nouvelle génération des batteries lithium-ion.

Le but de cette thèse est d'améliorer la densité énergétique des batteries lithium-ion et plus particulièrement celle de l'électrode positive. Deux approches sont considérées pour atteindre cet objectif. La première consiste à proposer une nouvelle formulation pour l'électrode positive, visant notamment la diminution de la masse associée aux éléments non-électroactifs. La deuxième approche consiste à étudier un nouveau matériau actif possédant une densité d'énergie élevée. Toujours dans le but d'améliorer la densité énergétique, la présente thèse a également investigué de nouvelles techniques pour étudier les matériaux actifs.

Le Chapitre I concerne la première approche. Il s'agit du développement d'un nouveau concept qui utilise un polymère conducteur comme support mécanique et électronique pour les particules de LiFePO_4 , utilisé comme matériau actif. L'électrode composite PEDOT- LiFePO_4 a été synthétisée par une méthode d'électropolymérisation à trois phases (D3PIE). Le ratio de LiFePO_4 dans l'électrode composite a été quantifié par analyse thermogravimétrique. La capacité de décharge et la stabilité de l'électrode composite ont été étudiées dans des piles de type bouton.

Le Chapitre II se focalise sur la seconde approche. Il s'agit de l'étude d'un matériau actif substitué $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Analogie au LiFePO_4 , la substitution de 70% du centre redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ par $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ résulte en une augmentation de la densité énergétique théorique de 15%. Afin de comprendre son évolution structurale pendant le cyclage électrochimique, une étude systématique du matériau à différentes concentrations de Li^+ dans $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 1.0$) a été effectuée par diffraction des rayons-X. Un mécanisme de réaction est proposé du point de vue thermodynamique *c.-à-d.* après un long temps de relaxation.

Le Chapitre III est axé sur la cinétique de la relithiation de Li^+ dans le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. En utilisant des agents réducteurs possédant des potentiels redox différents, la relithiation sélective est effectuée et permet d'étudier la synergie entre les deux centres redox, mais aussi leurs contributions propres. La réduction chimique permet d'éviter les limitations qui proviennent de la structure d'électrode composite utilisée dans les études à base d'électrochimie. Les résultats cinétiques sont traités par deux modèles de transformation solide et les différents mécanismes impliqués pendant la réaction sont identifiés. Finalement, une nouvelle réaction est développée pour l'étude de la relithiation de matériaux actifs par une réaction gaz-solide. La réaction permet une relithiation complète pour le FePO_4 et le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ avec un temps de réaction inférieur à cinq minutes. L'application de cette réaction offre de nombreuses possibilités. Pour débiter, la réflectance du FePO_4 sans carbone a été étudiée par spectroscopie de réflexion diffuse. La diminution de la réflectance permet d'observer l'implication d'une transition d'électronique d'intervalence, associée à une solution solide.

Le Chapitre IV résume les principaux résultats de la thèse pour les différents projets. Les travaux futurs seront aussi présentés afin de poursuivre les projets.

Mots clés : densité d'énergie, électrode positive, polymère conducteur, mécanisme, cinétique

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

En science, l'énergie est considérée comme l'élément essentiel au fonctionnement de tout processus physique tel que décrit par la 1^{re} loi de la thermodynamique. Plus généralement, énergie est synonyme de bien être pour une population. Il est prouvé qu'il y a une corrélation entre la qualité de vie et l'accessibilité à l'énergie.(Poizot & Dolhem, 2011) Conséquemment, la consommation mondiale d'énergie augmente chaque année. En particulier, la principale source d'énergie alimentant les voitures demeure les énergies fossiles non renouvelables.(Graham-Rowe, et al., 2012)

Pour remédier à cette situation, le développement des voitures hybrides et électriques représente une réelle alternative pour limiter la production de polluant causée par le transport en utilisant des sources d'énergies renouvelables.(Poullikkas, 2015) Depuis deux décennies, les grandes compagnies automobiles s'intéressent au marché de la voiture écologique. Des multinationales telles que General Motors, Ford, Nissan, Toyota, Honda, Tesla, *etc.*, se sont dotées de programmes concernant le développement de nouvelles technologies, notamment les batteries lithium-ion. Dans cette lignée, le constructeur automobile Tesla a permis l'utilisation de la totalité de ses brevets sans redevance le 12 juin 2014, afin de stimuler ce secteur.(www.Tesla.Com)

Cependant, plusieurs problématiques sont encore liées à l'utilisation des batteries lithium-ion. Notamment, le temps nécessaire pour compléter la recharge d'une batterie demeure élevé et le prix de ces véhicules représente un surplus d'environ 15 à 30 % comparativement aux voitures conventionnelles.(Axsen & Kurani, 2013) Les innovations doivent prioriser la conception de nouveaux matériaux, préférablement à faible coût, ainsi que les systèmes permettant le contrôle électrique des cellules électrochimiques de la batterie.(Ibrahim, *et al.*, 2008) Des matériaux procurant une plus grande densité énergétique et une plus grande puissance spécifique amélioreront l'autonomie de la batterie et permettront de parcourir de plus grandes

distances.(Scrosati & Garche, 2010) Présentement, la voiture électrique possédant l'autonomie la plus élevée est la Tesla Model S avec environ ~425 km. Le but de la présente thèse est de proposer de nouvelles avenues pour améliorer la densité énergétique des batteries lithium-ion.

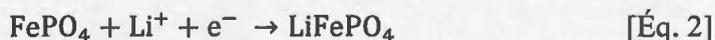
1.2 Batterie lithium-ion

1.2.1 Fonctionnement d'une batterie lithium-ion

La batterie lithium-ion est un système de stockage d'énergie.(Winter & Brodd, 2004) Ces systèmes sont composés d'une électrode positive (cathode) et d'une électrode négative (anode), séparée physiquement par une membrane poreuse. Une solution électrolytique dans la batterie assure le transport interne des ions et les électrons migrent quant à eux par un circuit externe entre les deux électrodes.(Goodenough & Park, 2013) L'électrode positive est une structure hôte, généralement composée d'un oxyde de métal de transition (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , *etc*) et qui possède un potentiel électrochimique élevé ($< \sim 3.0 \text{ V vs Li/Li}^+$). L'électrode négative, qui possède un potentiel électrochimique plus faible, peut également être un matériau d'intercalation. Il faut considérer que plus la différence de potentiel entre les électrodes est élevée, plus la densité énergétique augmente selon l'équation (Zu & Li, 2011):

$$E = \text{voltage} \times \text{capacité} = \text{Wh kg}^{-1} \quad [\text{Éq. 1}]$$

Où le voltage de cette équation correspond à la différence de potentiel de la cellule électrochimique, la capacité correspond au nombre d'électrons stocké par unité de masse, Wh est le nombre de Watt heure et kg est l'unité de masse en kilogramme. Pour le cas d'une réaction électrochimique, par exemple pour le LiFePO_4 , l'équation est décrite comme suit:



La capacité théorique calculée pour un matériau actif est donnée par l'équation:

$$\text{capacité} = \frac{1}{3.6} \times \frac{F}{M} \quad [\text{Éq. 3}]$$

où F est la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) et M est la masse molaire du matériau actif (g mol⁻¹).

Le calcul pour la capacité théorique du LiFePO₄ est donnée par l'équation:

$$\text{capacité} = \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \left(\frac{96485 \text{ A}\cdot\text{s mol}^{-1}}{158 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 170 \text{ Ah kg}^{-1} \quad [\text{Éq. 4}]$$

Dans le cas des premières batteries au lithium, l'électrode négative était parfois composée uniquement de lithium métallique.(Xu, et al., 2014) La formation de dendrite sur l'électrode négative, causée par une réduction des ions de lithium à des emplacements préférentiels, favorise la possibilité de court-circuit, remettant en doute la sécurité de ces systèmes.(Winter & Brodd, 2004)

Le fonctionnement d'une batterie lithium-ion implique une réaction réversible qui peut être effectuée dans le sens direct ou opposé.(Winter & Brodd, 2004) Le mécanisme associé à la charge est représenté Figure 1.1a. Une réaction d'oxydation s'effectue à l'électrode positive et les électrons générés migrent par le circuit externe. Conséquemment, les ions de lithium sont libérés de la structure afin d'équilibrer la charge. Ces ions sont transportés par l'électrolyte jusqu'à l'électrode négative. À l'électrode négative, une réaction de réduction permet le stockage d'électrons qui est balancé par l'insertion des ions de lithium. Lors de la décharge (Figure 1.1.b), la réaction est spontanée, les ions de lithium se déinsèrent de l'électrode négative pour revenir à l'électrode positive et la migration des électrons génère un courant électrique dans le circuit externe. La décharge est terminée lorsque la structure hôte de l'électrode positive est complètement relithié.

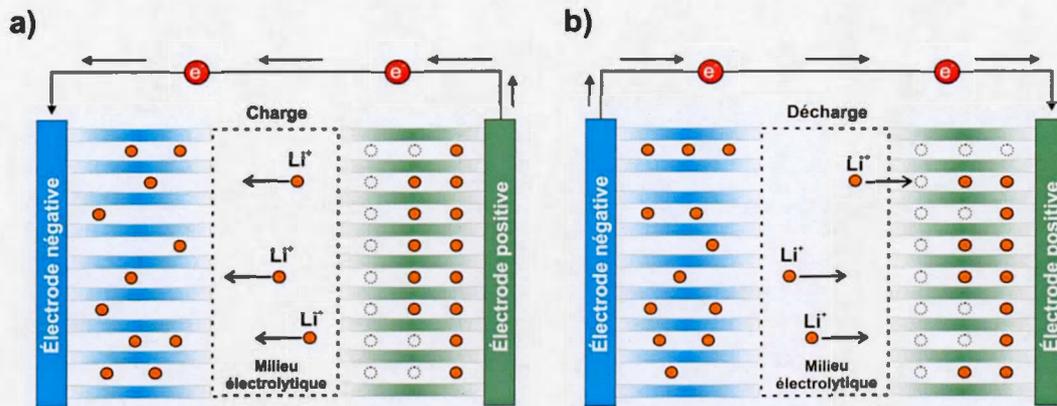


Figure 1.1. Représentation du fonctionnement d'une batterie lithium-ion pendant a) une charge et b) une décharge.

1.2.2 Matériaux actifs pour l'électrode positive

La première batterie lithium-ion commerciale, proposée par SONY en 1991, avait une électrode positive en oxyde de cobalt lithié, LiCoO_2 . Encore grandement utilisé aujourd'hui, ce matériau est formé de feuillets d'octaèdre CoO_6 qui permettent la diffusion des ions de lithium à l'intérieur de la structure. (Goodenough & Park, 2013) La capacité théorique est de 274 mAh g^{-1} , mais seulement la moitié peut être utilisée de façon réversible. (Ellis, *et al.*, 2010) En effet, l'extraction d'une valeur supérieure à $x = 0.7$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ entraîne une chute drastique de la capacité qui est causée soit par la perte d'oxygène, par la décomposition de l'électrolyte ou par la dissolution du cobalt. (Ellis, *et al.*, 2010) Cependant, il est à noter que la conductivité électronique et ionique du LiCoO_2 est supérieure comparativement aux LiMn_2O_4 et LiFePO_4 , par respectivement un facteur de 10^2 et 10^5 S cm^{-1} . (Park, *et al.*, 2010)

Les oxydes de métaux substitués, tel que le $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) ont suscité beaucoup d'intérêt lors de la dernière décennie, principalement due au coût élevé du cobalt, à une meilleure capacité et puissance. (Whittingham, 2014) Le constructeur

allemand BMW utilise actuellement ce matériau pour leurs voitures électriques. Le $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), un matériau à composition élevée en nickel, est utilisé pour les voitures électriques du constructeur Tesla. Ces deux matériaux procurent respectivement une densité énergétique d'environ 1 et 3 kWh kg^{-1} , qui figurent parmi les plus élevées pour les matériaux d'insertion impliquant un ratio d'un atome Li^+ par centre redox.(Whittingham, 2014)

La *spinelle* LiMn_2O_4 est une structure cristalline tridimensionnelle (3D) qui permet une diffusion des ions de lithium supérieure à une structure 1D, par exemple le LiFePO_4 .(Amatucci & Tarascon, 2002) Ce composé est aussi plus abordable, moins toxique et possède une meilleure stabilité thermique que le LiCoO_2 . Sa capacité spécifique est cependant plus faible, de l'ordre de $\sim 110\text{-}120$ mAh g^{-1} .(Ellis, *et al.*, 2010) Plusieurs facteurs causent la diminution de cette capacité notamment la distorsion Jahn-Teller, la dissolution du manganèse dans l'électrolyte, la perte de la cristallinité ou la formation de stress causée par la différence de volume entre deux structures.(Ellis, *et al.*, 2010; Yamada, *et al.*, 1999) Finalement, le phosphate de fer lithié, LiFePO_4 , est le matériau actif principal utilisé dans le cadre de cette thèse. Le LiFePO_4 est notamment utilisé pour plusieurs types d'application comme les batteries pour les appareils portatifs électroniques, les motocyclettes et de bicyclette électriques, *etc.*(www.LiFePO4-Info.com)

1.2.3 LiFePO_4 - Phosphate de fer lithié

1.2.3.1 Généralités

Le phosphate de fer lithié, LiFePO_4 , dont les premiers travaux ont été publiés en 1997, est un matériau d'insertion pour l'électrode positive.(Padhi, *et al.*, 1997) La structure cristalline de la forme *olivine* LiFePO_4 est présentée à la Figure 1.2.(Tang, *et al.*, 2010) La structure cristalline complètement délithié du LiFePO_4 devient la forme cristalline *hétérosite* FePO_4 .

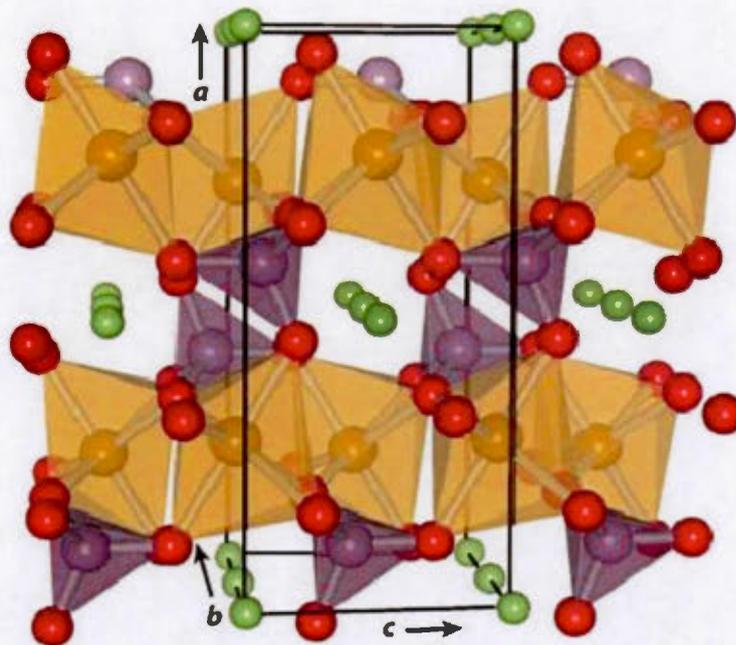


Figure 1.2. Représentation cristallographique d'une maille élémentaire d'une structure olivine LiFePO_4 . Les sphères d'ions de Li^+ sont représentées en vert, les octaèdres FeO_6 en jaune et les tétraèdres PO_4 en mauve. (Tang, *et al.*, 2010)

De nombreux avantages découlent de son utilisation, entre autre la faible toxicité du fer et groupement phosphate envers l'environnement. (Wang & Sun, 2015) La rigidité de la liaison covalente P-O du tétraèdre PO_4 stabilise l'oxygène lors de la charge, évitant la formation de molécule d'oxygène, ce qui le rend très sécuritaire. (Wang & Sun, 2015) Le potentiel électrochimique du couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est de $\sim 3.45 \text{ V vs Li/Li}^+$, pour une capacité théorique de 170 mAh g^{-1} et une densité énergétique théorique de 586 Wh kg^{-1} . Pour toutes ces raisons, ce matériau est fortement en demande et est produit de manière industrielle à l'échelle mondiale. En tête de liste, le

Québec est un pionnier de son développement commercial. Des industriels comme Bathium, Phostech Lithium (aujourd'hui Johnson Matthey Battery Materials) ainsi que l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ) sont des utilisateurs, producteurs et chercheurs actifs dans le domaine du LiFePO_4 .

1.2.3.2 Propriétés intrinsèques

Par modélisation et analyses expérimentales, il a été démontré que la diffusion des ions de lithium s'effectue de manière anisotrope, et sont favorisés selon la direction [010] par une trajectoire légèrement sinusoïdale d'un site à l'autre (Figure 1.3).(Nishimura, et al., 2008) Cependant, puisqu'il s'agit d'une diffusion en une dimension (1D), celle-ci est fortement sensible à la présence de défauts structuraux.(Fisher, *et al.*, 2008) Parmi ces défauts sont cités par exemple des sites d'échange intra-atomique (l'atome de Fe^{2+} prend la position de l'atome Li^+). (Kuss, *et al.*, 2012) Ces défauts engendrent la diminution de la capacité électrochimique.

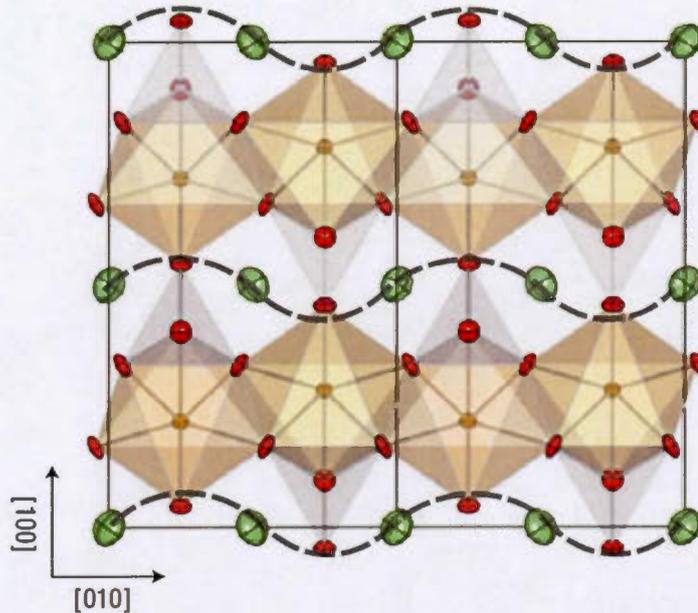


Figure 1.3. Mécanisme de diffusion solide de Li^+ selon la direction $[010]$ dans la structure cristalline LiFePO_4 selon un mouvement sinusoïdale.(Nishimura, *et al.*, 2008)

D'autres inconvénients liés aux propriétés intrinsèques du LiFePO_4 nécessitent des stratégies d'optimisations pour l'amélioration des performances électrochimiques du matériau. Le LiFePO_4 présente des valeurs de conductivité très faibles. La valeur de la bande interdite est de $\sim 3.7\text{-}4.0$ eV, ce qui le classifie en tant que matériau isolant.(Wang & Sun, 2015) La conductivité électronique varie entre 10^{-9} et 10^{-10} S cm^{-1} , mais avec l'application d'un revêtement de carbone (2-3 nm), la valeur du composite atteint 10^{-3} S cm^{-1} .(Park, *et al.*, 2010; Ravet, *et al.*, 2001) L'application d'un revêtement de polymère conducteur à la surface des particules peut aussi exercer ce rôle, avec la même efficacité.(Lepage, *et al.*, 2013) La diffusion de l'ion Li^+ dans le solide est relativement lente (10^{-12} à 10^{-18} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Une stratégie adoptée pour

améliorer le transport de l'atome de Li^+ consiste à réduire la taille des particules à l'échelle nanométrique, ce qui réduit la distance à parcourir durant la réaction redox.(Bruce, *et al.*, 2008) Cependant, il faut noter que la diffusion de Li^+ demeure la même.

1.2.4 Modèle d'insertion/extraction de Li^+ dans le matériau actif

La plupart des matériaux comme le LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , NMC et NCA sont assujettis à un mécanisme de délithiation/relithiation par la formation d'une solution solide.(Ohzuku & Makimura, 2001; Reimers & Dahn, 1992; Thackeray, *et al.*, 1984) Pour le LiFePO_4 , le mécanisme à l'équilibre de l'insertion/extraction des ions de lithium est variable selon les conditions expérimentales.

Le modèle "*shrinking-core*" proposé en 2004 (Figure 1.4) consiste en la croissance d'une deuxième phase à la surface de la particule qui se propage vers le centre et forme des particules comportant deux phases cristallines.(Srinivasan & Newman, 2004) Ce modèle fut toutefois rejeté par une étude utilisant la spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) par microscopie électronique à transmission.(Laffont, *et al.*, 2006) Laffont *et al.* concluait que seul des particules complètement délithiées (FePO_4) ou lithiées (LiFePO_4) étaient recensées. Ces résultats concordent avec des résultats obtenus par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) par Delmas en 2008.(Delmas, *et al.*, 2008)

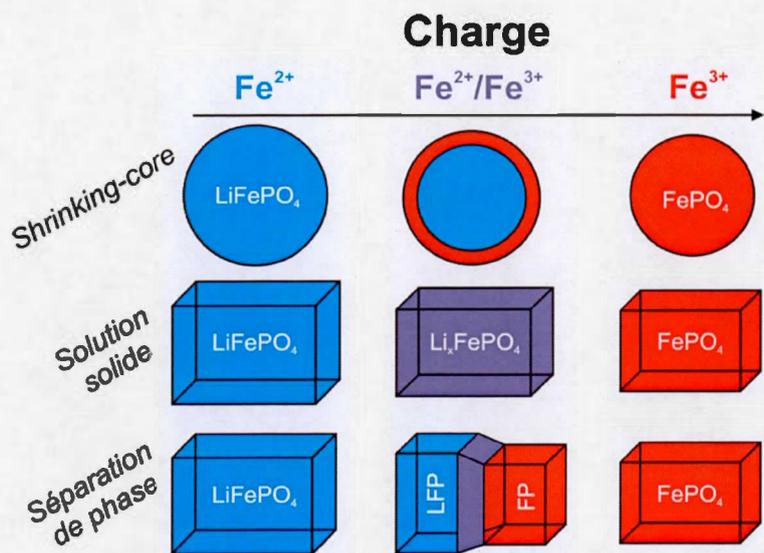


Figure 1.4. Schématisation des différents modèles de diffusion pour le LiFePO_4 selon le *shrinking-core*, la solution solide et la séparation de phase lors d'une charge. Les phases cristallines sont différenciées par couleurs. LiFePO_4 (bleu), Li_xFePO_4 (mauve) et FePO_4 (rouge).

Le modèle de la solution solide (Figure 1.4) est possible sous certaines conditions expérimentales pour le LiFePO_4 . Le processus non-thermodynamique a été démontré par calculs théoriques et résultats expérimentaux. (Bai, *et al.*, 2011; Malik, *et al.*, 2011) Le mécanisme de solution solide est favorisé pour l'amélioration de la cinétique de délithiation/re-lithiation. Les avantages sont en outre dû par une diffusion isotropique du Li^+ , ce qui diminue l'énergie de stress à l'interface présente pour une séparation de phase. De plus, l'énergie nécessaire à la formation de sites de nucléation de la deuxième phase n'est plus requise. (Bazant, 2013) Des travaux ont permis d'observer l'existence d'une solution solide sur l'ensemble du domaine de composition du Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) à une température supérieure à 520 K. (Delacourt, *et al.*, 2005) En dessous d'une certaine taille de particules, l'énergie

causée par les micro-contraintes des volumes est dispersée à la surface et permet la solution solide.(Wagemaker, *et al.*, 2009; Wagemaker, *et al.*, 2011) Le modèle Domino-cascade (Figure 1.4) consiste en un mécanisme de transformation à deux phases par lequel un mouvement transversal se propage selon la direction *a* et où les ions de lithium sont transportés par la direction *b* ou [010].(Brunetti, *et al.*, 2011; Delmas, *et al.*, 2008) La présence d'une région désordonnée, causée par la différence de volumes entre les deux phases, fournit l'élan nécessaire à la propagation de la réaction. C'est dans cette région spécifique que les ions de lithium et les électrons peuvent migrer et participer à la réaction de façon optimale.

Le diagramme de phase de Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$), à la Figure 1.5, montre une région gouvernée par une solution solide (SS), à chacun des extrémités de la composition en Li^+ et une région décrivant la coexistences de deux structures cristallines, soit une phase pauvre en lithium, *hétérosite* (H), et une riche en lithium, *olivine* (O), à température ambiante.(Chen, *et al.*, 2006; Dodd, *et al.*, 2006) La présence de ces deux phases cristallines est aisément observée par diffraction des rayons-X.

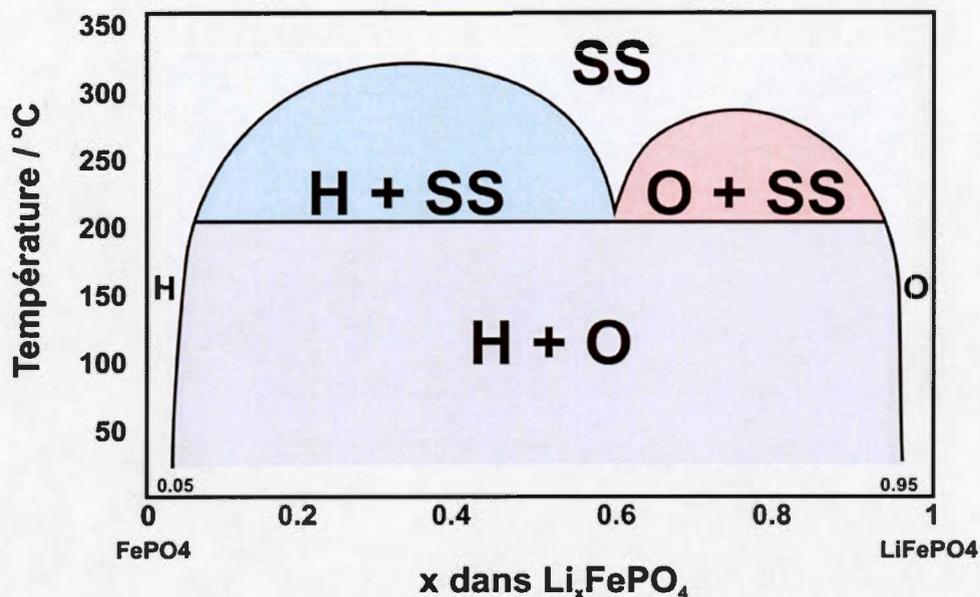


Figure 1.5. Diagramme de phase du LiFePO_4 . (Dodd, *et al.*, 2006)

1.2.5 Matériaux pour l'électrode négative

Pour le domaine de la recherche, le lithium métallique est encore utilisé pour les piles de type bouton due à sa facilité d'utilisation. (Xu, *et al.*, 2014) Il est cependant préférable d'utiliser des matériaux d'insertion pour mener des études de longévité. Une étude récente a toutefois démontré les conditions pour stabiliser le lithium métallique jusqu'à une cyclabilité de 10^4 cycles, en utilisant un électrolyte de concentration de 4M LiTFSI dans le 1,2-diméthoxyéthane (DME) qui inhibe la formation de dendrite. (Qian, *et al.*, 2015)

Commercialement, le graphite demeure l'électrode négative la plus souvent utilisée. (Kaskhedikar & Maier, 2009) Ce matériau d'insertion est composé de feuillets de carbone, appelé graphène, en formation sp^2 superposé. La capacité théorique du graphite est 372 mAh g^{-1} . Toutefois, il est à noter que le choix de l'électrolyte est

important, car le solvant peut s'intercaler entre les feuillets et provoquer l'exfoliation des feuillets de carbones.(Kaskhedikar & Maier, 2009)

Certaines propriétés structurales permettent de prédire l'efficacité du matériau d'insertion pour l'électrode négative. Un matériau qui subit une expansion volumique inférieure à 7 % lors de l'insertion présentera de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité électrochimique pendant le cyclage.(Zhang, 2011) Plus la dimensionnalité (1D, 2D ou 3D) des canaux de diffusion sont élevée, plus le transport des ions de Li^+ est facilité.

Par exemple, les composés de titane sont très étudiés et possèdent un potentiel standard avoisinant $\sim 1,6 \text{ V vs Li/Li}^+$.(Yi, *et al.*, 2010) Le composé de titane le plus connu est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui procure une capacité réversible est de 160 mAh g^{-1} , soit l'équivalent de 3 Li^+ par unité de structure.(Yi, *et al.*, 2010) Des études effectuées par Hydro-Québec ont démontré que le système $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ peut être cyclé pendant plus de 30 000 cycles avec une faible perte de la capacité, ce qui démontre sa grande stabilité à long terme.(Zaghib, *et al.*, 2011) Le seul inconvénient de ces matériaux d'intercalations est une capacité théorique plus faible comparativement au graphite et aux alliages métal-Li.

Des éléments comme le silicium (Si) et l'étain (Sn) sont étudiés pour leur capacité respective de 3579 mAh g^{-1} et 990 mAh g^{-1} .(Liang, *et al.*, 2014) Cependant, lors de l'insertion des ions Li^+ , le volume des particules subit une forte expansion (Si : 400%, Sn : 250%), ce qui introduit un énorme stress dans la structure et pouvant causer des fissures.(Obrovac & Chevrier, 2014) Cette conséquence est observée par la diminution de la capacité pendant le cyclage. Similaire au silicium et l'étain, le germanium (Ge) est très attrayant par une conductivité ionique supérieure et par un mécanisme de lithiation en phase cristalline jusqu'à la formation de $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$.(Park, *et*

al., 2010) De plus, la délithiation passe par la formation d'une phase amorphe poreuse, évitant ainsi la formation de fissure dans la structure. Néanmoins, le prix de ce matériau est très élevé et il demeure donc moins intéressant que le silicium.(Park, *et al.*, 2010)

1.2.6 Milieu électrolytique

Le milieu électrolytique assure la connexion ionique entre les deux électrodes. Le transport des ions de lithium d'une électrode à l'autre à l'intérieur de cette matrice permet de contrebalancer la migration des électrons qui s'effectue par le circuit externe.(Marcinek, *et al.*, 2015) Il y a trois grandes familles d'électrolyte: les électrolytes liquides, les liquides ioniques et les électrolytes solides.

Un électrolyte liquide pour une batterie lithium-ion est principalement composé d'un sel de lithium dissout dans un solvant organique. La sélection de l'électrolyte est basée en générale sur certaines propriétés comme par exemple (Aurbach, *et al.*, 2004):

- Une conductivité ionique élevée ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)
- Une large fenêtre de potentiel
- Une constante diélectrique élevée
- Une stabilité thermique
- Sécuritaire, non-toxique et abordable

Un bon compromis entre ces critères est le choix des sels dissous dans les carbonates organiques possédant une fenêtre de potentiel élevée (1.0-4.7 V vs Li/Li⁺). (Xu, 2004) Parmi les plus communs des électrolytes liquides est le mélange 1:1 du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate de diméthyle (DMC) avec une concentration de 1M LiPF₆. La majorité des mélanges sont composés de carbonate d'éthylène qui

augmente la conductivité ionique aux températures en deçà de la température de fusion de celui-ci.(Marcinek, *et al.*, 2015)

Les liquides ioniques à température ambiante, qui sont des sels fondus, sont considérés comme une approche alternative aux carbonates pour les batteries lithium-ion.(Buzzeo, *et al.*, 2004) Les liquides ioniques sont composés de cations, par exemple des imidazolium, avec un anion comme le BF_4^- , PF_6^- ou les halogénures. Puisqu'il s'agit d'un sel, il est possible de modifier cet électrolyte en variant le cation ou l'anion.(Galiński, *et al.*, 2006) Les avantages de ce type d'électrolyte est un potentiel oxydatif plus élevé (4.5-6.0 V vs Li/Li^+), une meilleure stabilité thermique, une faible toxicité, une température d'ébullition élevée et une grande solubilité pour les sels de lithium.(Buzzeo, *et al.*, 2004) Cependant, la viscosité des liquides ioniques a un effet important sur le transport de masse et va dépendre de la composition du liquide ionique.(Lewandowski & Świdarska-Mocek, 2009)

Les électrolytes solides peuvent être classés en deux catégories: les solides polymériques et inorganiques.(Fergus, 2010) Dans le premier cas, la batterie lithium métal polymère utilise un électrolyte solide en polymère et une électrode négative en lithium métallique. Les électrolytes polymériques offrent plusieurs avantages incluant le procédé de fabrication (mise en forme), la flexibilité, la stabilité, la sécurité et la prévention de la formation de dendrites.(Fergus, 2010) Les électrolytes polymériques sont imbibés d'un sel de lithium. Par exemple, le polyoxyde d'éthylène (PEO) qui contient soit le LiPF_6 , LiCF_3SO_3 ou $(\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})$ possède la majorité des critères nécessaire pour un bon électrolyte, malgré une faible conductivité ionique à température ambiante ($> 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). (Fergus, 2010)

Les électrolytes solides inorganiques sont employés à cause de leur conductivité ionique relativement plus élevée ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), mais ils doivent être utilisés à

température élevée (50-80°C).(Marcinek, *et al.*, 2015) Cependant, il a été démontré que la structure tridimensionnelle $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ possède une conductivité ionique de 12 mS cm^{-1} à température ambiante, ce qui est la plus élevée parmi les électrolytes solides inorganiques et devançant certains électrolytes liquides.(Kamaya, *et al.*, 2011) En plus, plusieurs avantages sont liés à son utilisation notamment par le procédé de fabrication et la modulation de l'électrolyte solide pour des applications spécifiques.

Les composants principaux d'une batterie lithium-ion ont été présentés. La prochaine section sera consacrée à la description et à la fabrication d'une électrode composite. Les limitations liées à son utilisation en seront aussi discutées.

1.3 Électrode composite

1.3.1 Composantes

L'électrode composite, schématisée dans la Figure 1.6, est constitué du matériau actif, d'un agent liant polymérique, d'une source de carbone et le tout déposé sur un collecteur de courant.

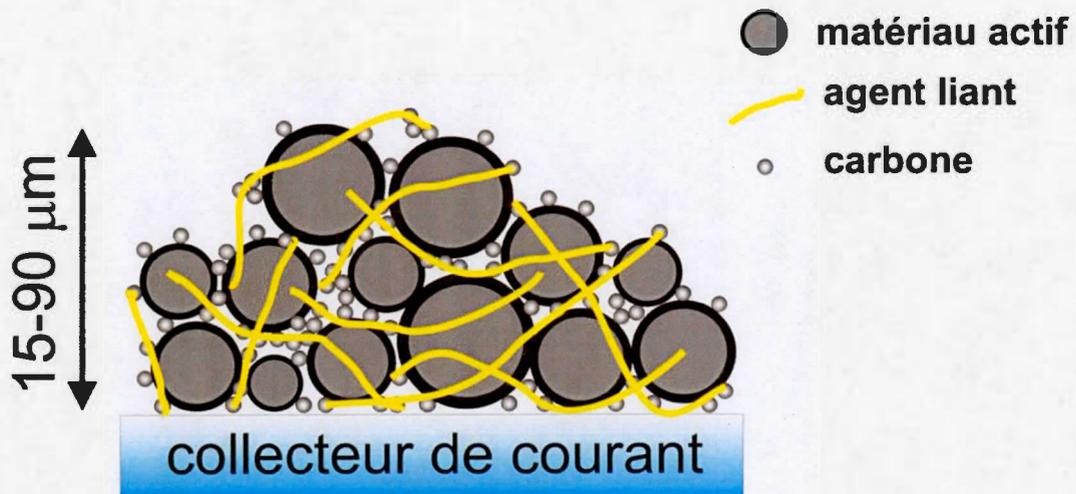


Figure 1.6. Illustration d'une électrode composite.

La présence d'un additif de carbone assure une conductivité électronique efficace. L'agent liant permet de maintenir les différentes composantes ensemble. (Marks, et al., 2011) Les éléments non-électroactifs (additif de carbone, agent liant, collecteur de courant) sont nécessaires au bon fonctionnement de l'électrode composite. Cependant, leur masse non-négligeable entraîne irrémédiablement la diminution de la densité énergétique. Le Tableau 1.1 présente les ratios massiques des composants d'une batterie lithium-ion de haute énergie. L'électrode positive est fractionnée en deux parties distinctes, soit une proportion de 6 % de la masse totale de la batterie provenant du collecteur de courant en aluminium, de l'agent liant et de la source de carbone et 41 % de la masse totale provenant du matériau actif. (Gaines & Cuenca, 2000)

Tableau 1.1 Contribution massique d'une batterie lithium-ion.

1. Électrode positive	
Collecteur de courant, Agent liant, Additif de carbone	6 %
Matériau actif	41 %
2. Électrode négative	
23 %	
3. Contenant, Séparateur, Électrolyte liquide	
30 %	
Masse totale	100 %

Par ces valeurs, la densité énergétique de la batterie peut être améliorée en diminuant ou éliminant la masse du collecteur de courant, de l'agent liant et de la source de carbone. L'alternative proposée pour améliorer cette partie de la batterie est d'utiliser un polymère conducteur qui exercera la fonction des éléments d'une électrode composite standard (section 1.4.1).

1.3.2 Limitations de l'électrode composite

Le transfert de charge est assuré par une connexion électronique entre le collecteur de courant et le réseau de carbone. La diffusion de Li^+ de l'électrolyte à la surface des particules doit aussi être efficace, ce qui est facilité, entre autre, par une porosité élevée de l'électrode composite. Conséquemment, il y a une résistance électronique et ionique non-négligeable de la batterie qui est associé exclusivement à la structure de l'électrode composite. Les paramètres de l'électrode composite comme la structure et la composition influencent la réponse électrochimique.

La tortuosité τ est un paramètre géométrique qui décrit le transport de masse dans une électrode composite.(Thorat, et al., 2009) Ce paramètre dépend de la complexité du réseau des pores, de la nature et de la distribution de la taille des particules de l'ensemble des éléments composant l'électrode. En général, la tortuosité d'une matrice poreuse permet d'obtenir les propriétés du transport effectif et de la diffusivité par la relation suivante:

$$D_{eff} = \frac{D\epsilon}{\tau} \quad [\text{Éq. 5}]$$

où D_{eff} et D sont la diffusivité effective et intrinsèque, ϵ est la porosité et τ est la tortuosité. Une valeur de la tortuosité $\tau = 1$ représente un chemin composé de canaux uniformes et parallèles à la direction du transport. Pour $\tau > 1$, la diffusivité effective est plus faible que la diffusivité intrinsèque de la phase.(Thorat, *et al.*, 2009)

Les paramètres de l'électrode composite influencent les valeurs de la capacité lors de la charge/décharge à des régimes pratiques. En outre, l'épaisseur, la densité et le ratio de carbone sont des paramètres à considérer lors du traitement des résultats.(Yu, et al., 2006) En fait, la réponse électrochimique est la combinaison de plusieurs phénomènes à l'électrode, ce qui la rend difficile à analyser. Le développement d'une nouvelle approche pour la compréhension de ces matériaux permettant de bien dissocier les différentes contributions de l'électrode composite est donc souhaitable. Il en sera discuté en détail à la section 1.5.1.

La prochaine section résume les concepts et approches utilisés pour l'amélioration de la densité d'énergie.

1.4 Amélioration de la densité énergétique

La stratégie qui a été optée pour atteindre cet objectif est de travailler sur deux aspects distincts de l'électrode positive, soit:

- La structure de l'électrode composite
- Les particules de matériau actif

Les prochaines sections concerneront les principaux concepts qui permettront d'améliorer la structure de l'électrode composite et d'étudier les propriétés intrinsèques d'un matériau actif possédant une densité énergétique élevée.

1.4.1 La structure de l'électrode

Comme présenté à la Figure 1.6, l'électrode composite est constituée du matériau actif, d'un agent liant, d'un additif de carbone et d'un collecteur de courant. La préparation d'un support possédant les fonctions de maintien mécanique du matériau actif et de conducteur électronique permettrait d'éliminer la masse des éléments non-électroactifs. L'approche qui a été privilégiée est l'utilisation d'un polymère conducteur.(Lepage, *et al.*, 2013)

1.4.1.1 Polymères conducteurs

La découverte de ces matériaux conducteurs ont permis aux chercheurs Heeger, MacDiarmid et Shirakawa d'obtenir conjointement le prix Nobel de chimie en 2001.(Shirakawa, *et al.*, 1977) Les polymères conducteurs se distinguent par une délocalisation électronique en travers des liaisons moléculaires conjuguées. La Figure 1.7 montre les contributions des orbitales liantes et anti-liantes de chaque monomère du polymère conducteur, qui résultent en la formation des bandes de valence (VB) et de conduction (CB). L'intervalle entre la limite supérieure de la bande de valence et la limite inférieure de la bande de conduction est nommé bande interdite E_g .

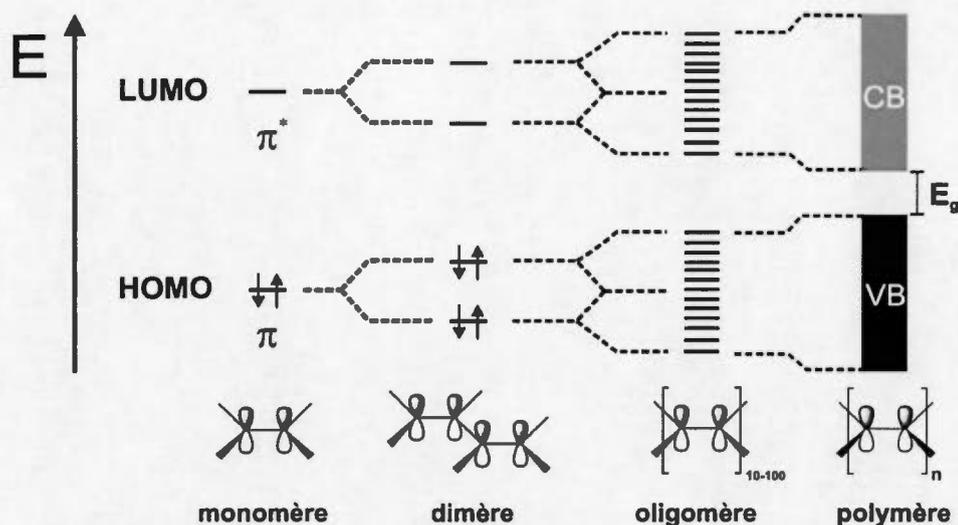


Figure 1.7. Formation des bandes de valence et de conduction d'un polymère conducteur pour l'exemple du polyéthylène.

Les avantages liés à l'utilisation des polymères conducteurs sont nombreux. On peut citer en particulier une grande conductivité, des propriétés mécaniques et des propriétés thermiques élevées.(Shi, *et al.*, 2015) De plus, l'habilité de pouvoir moduler la structure moléculaire du monomère et la possibilité de synthétiser des copolymères démontre clairement la versatilité de ces matériaux. Plusieurs secteurs technologiques mettent à profit les polymères conducteurs, notamment les cellules photovoltaïques, les transistors, les diodes électroluminescentes et les systèmes de stockage d'énergie.(Shi, *et al.*, 2015)

Les polymères conducteurs possèdent une conductivité électronique variant entre 10^{-10} - 10^{-5} S cm^{-1} . L'activation de la conductivité électronique des polymères conducteurs se fait par le dopage et permet d'atteindre jusqu'à 10^4 S cm^{-1} .(Shi, *et al.*, 2015) Deux types de dopage sont possibles: le type *n* et le type *p*. Le dopage de type *n* (réduction) cause un excès d'électrons dans la structure du polymère conducteur,

contrairement au type p (oxydation), qui lui cause une déficience en électrons. Dépendamment du dopage, des charges s'insèrent dans la structure du polymère pour apporter l'électroneutralité du composé. L'exemple du dopage de type p pour le polythiophène est présenté à la Figure 1.8. (Zhan, et al., 2008)

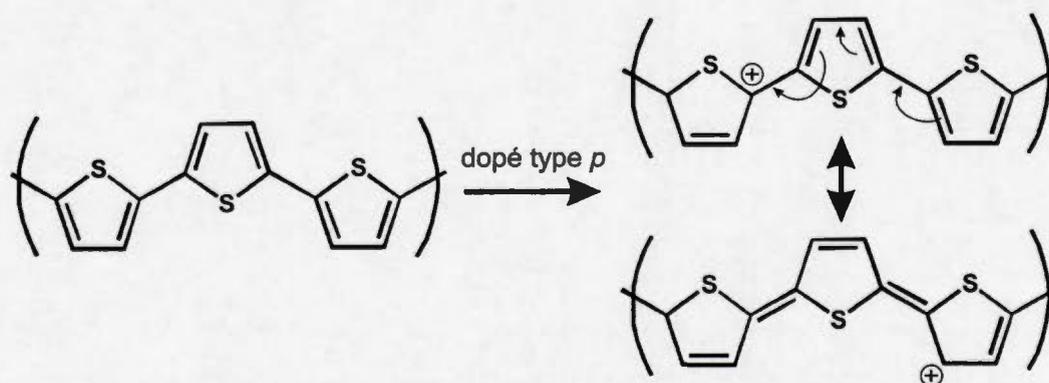


Figure 1.8. Polymère sous sa forme neutre et lors du dopage de type p du polythiophène.

La compatibilité et la stabilité des polymères conducteurs dans les batteries lithium-ion ont été démontrée, autant comme matériaux actifs pour l'électrode positive que pour la formation d'une électrode composite polymère conducteur et d'un matériau d'insertion. (Lepage, *et al.*, 2013)

L'un des objectifs de cette thèse est de synthétiser une électrode positive composite polymère conducteur avec un matériau d'insertion, pour application dans une batterie lithium-ion. Le polymère conducteur choisi est le poly-3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT), qui est l'un des polymères d'usage commun en stockage d'énergie. Le matériau d'insertion pour l'électrode positive utilisé comme preuve de concept est le phosphate de fer lithié, LiFePO_4 . Pour atteindre cet objectif, l'électropolymérisation interfaciale dynamique à trois phases (D3PIE) a été utilisée.

1.4.1.2 Électropolymérisation interfaciale dynamique à trois phases (D3PIE)

Cette méthode d'électropolymérisation est conçue pour la synthèse d'un film mince de polypyrrole (PPy) ou de poly-3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT). (Zhu, et al., 2011) La polymérisation est dirigée *via* une interface non-miscible entre un solvant organique (CH_2Cl_2) et aqueux (H_2O). Le monomère est solubilisé dans le solvant organique et le contre-ion (BF_4^-) dans la phase aqueuse. L'électropolymérisation oxydative s'effectue par un système à trois électrodes, où l'électrode de travail est immergée à travers l'interface séparant les deux phases. Les éléments nécessaires à l'électropolymérisation (monomère, contre-ion et électron) sont uniquement disponibles à l'interface. Lorsqu'un potentiel oxydatif est appliqué à l'électrode de travail, la formation d'un disque en polymère est observée autour l'électrode de travail selon l'interface. La croissance du polymère conducteur est contrôlée par le temps de réaction. La formation de l'électrode composite PEDOT/LiFePO₄ est obtenue en remplaçant la phase aqueuse par une suspension comprenant des particules de LiFePO₄. Les particules décantées à l'interface sont incorporées dans la structure lors de la croissance du polymère conducteur.

1.4.2 Le matériau actif

1.4.2.1 Matériau substitué en manganèse - $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$

La deuxième approche consiste à modifier le LiFePO₄ pour en augmenter la densité énergétique. En se basant sur la structure initiale du LiFePO₄, le moyen pour y parvenir est la substitution du centre redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (3.40 V) par un métal de transition 3d possédant un potentiel plus élevé comme le manganèse (4.10 V) et le cobalt (4.80 V). (Muraliganth & Manthiram, 2010; Osnis, *et al.*, 2013) Théoriquement, le LiMnPO₄ représente un candidat intéressant car le potentiel du couple redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ est de 4.10 V vs Li/Li⁺ et demeure dans l'intervalle de stabilité des électrolytes liquides. Cela représente une augmentation de 22 % (0.7 V)

comparativement au LiFePO_4 .(Aravindan, *et al.*, 2013) En réalité, les performances électrochimiques du LiMnPO_4 sont relativement modestes, surtout si l'on considère la nécessité de cycliser à températures élevées.(Delacourt, *et al.*, 2005) Ces faibles rendements sont dus à une énergie élevée à l'interface $\text{MnPO}_4/\text{LiMnPO}_4$, ainsi qu'à une conductivité électronique cinq fois plus faible que le LiFePO_4 .(Delacourt, *et al.*, 2005) De plus, l'ion Mn^{3+} de l'octaèdre MnO_6 qui est en conformation de haut spin, possède un électron libre sur l'une des orbitales e_g , ce qui induit la déformation de Jahn-Teller et rend la structure du produit oxydé instable.(Piper, *et al.*, 2013) Dans le but de minimiser la contribution de ces effets, l'approche privilégiée est la substitution à haute teneur de manganèse dans le $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$.(Bezza, *et al.*, 2015; Bramnik, *et al.*, 2005; Chen, *et al.*, 2009; Hong, *et al.*, 2011; Martha, *et al.*, 2009; Nam, *et al.*, 2009; Nedoseykina, *et al.*, 2010; Paoella, *et al.*, 2014; Perea, *et al.*, 2012^a; 2012^b; Ravnsbæk, *et al.*, 2014; Roberts, *et al.*, 2010; Saravanan, *et al.*, 2011; Sun, *et al.*, 2011; Wang, *et al.*, 2015; Yamada & Chung 2001; Yamada, *et al.*, 2001; 2001; Yamada, *et al.*, 2006)

1.4.2.2 Propriétés

Ce matériau substitué représente le compromis entre les performances électrochimiques élevées du LiFePO_4 et le potentiel redox supérieur du couple redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Le système cristallin et le groupe d'espace demeurent le même vs LiFePO_4 , soit *orthorhombique* avec le groupe d'espace *Pnma*.(Yao, *et al.*, 2006) Il existe néanmoins une variation dans la structure cristalline due à la présence de Mn^{2+} (0.84 Å), qui possède un rayon ionique plus élevé que Fe^{2+} (0.74 Å).(Yao, *et al.*, 2006) La comparaison des paramètres de maille du LiFePO_4 , LiMnPO_4 et matériaux substitués est présentée dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 Paramètres de maille a , b , c et volume pour le LiFePO_4 , le $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$, le $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ et le LiMnPO_4 pour une structure *orthorhombique* dans le groupe d'espace $Pnma$.(Yao, *et al.*, 2006)

Matériau actif	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Volume / Å^3
LiFePO_4	10.3256 (7)	6.0046 (4)	4.6891 (3)	290.73 (3)
$\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$	10.3548 (3)	6.0279 (2)	4.7031 (1)	293.56 (1)
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	10.3873 (1)	6.0513 (7)	4.7180 (6)	296.56 (6)
$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	10.4160 (2)	6.0733 (9)	4.7307 (8)	299.26 (8)
LiMnPO_4	10.4472 (9)	6.1028 (5)	4.7478 (5)	302.71 (5)

1.4.2.3 Diagramme de phases

Le mécanisme d'extraction/insertion des ions de lithium est particulièrement difficile à cerner pour le LiFePO_4 (section 1.2.4).(Malik, *et al.*, 2013) En tenant compte de la présence de deux différents centres redox, la tâche devient encore plus ardue. La recherche bibliographique permet de mieux comprendre la complexité de ce matériau actif, puisque de nombreuses études ont été réalisées pour différents ratios de Mn/Fe.

La Figure 1.9 présente les différentes transformations solides de la délithiation pour différentes compositions de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$. La majorité de ces résultats ont été obtenue par diffraction des rayons-X et une grande variation est observée dépendamment du ratio Mn/Fe. De plus, il apparaît que les résultats sont très dépendants de l'approche utilisée pour les obtenir, que ce soit à l'équilibre (*ex situ*) ou en mode dynamique (*in situ*). Il est possible d'observer pour les différents ratios Mn/Fe la présence de régions solution solide et biphasique, mais la délimitation entre

ces régions varie en fonction du ratio Mn/Fe. Par exemple, pour les matériaux de $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$, les régions associées aux mécanismes impliqués durant la délithiation sont très divergents. Ces différences sont causées par les méthodes de caractérisation physico-chimiques et analytique ainsi que le type de synthèse utilisé.

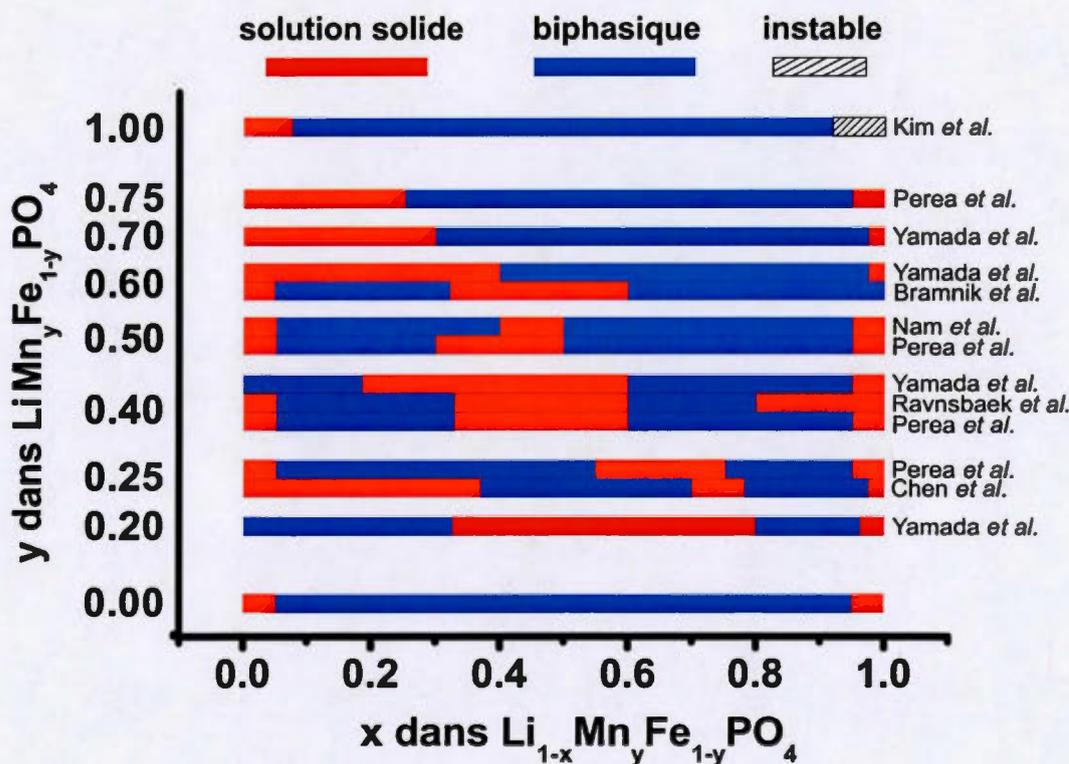


Figure 1.9. Transitions de phase impliquées pendant la délithiation pour différentes compositions de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$.

Pour le cadre de cette thèse, le matériau $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ a été choisi en raison de sa haute teneur en manganèse et de sa stabilité structurale lorsqu'il est complètement délithié. De plus, la délimitation de la transition de phase entre le mécanisme de solution solide et la séparation de phases est très variable. Pour ces raisons, les travaux étaient concentrés sur une étude systématique de la structure cristalline

obtenue par cyclage électrochimique et d'identifier avec précision la transition de phase. Ensuite, la cinétique de diffusion de Li^+ dans le solide a été étudiée par voie chimique.

De plus, la collaboration avec l'industriel Johnson Matthey Battery Materials permet d'obtenir des matériaux commerciaux et de recherche et développement (R&D). La compréhension du comportement structural et de la diffusion de Li^+ dans le matériau actif permettra d'améliorer en outre le procédé de fabrication et de comprendre les propriétés qui influencent les performances électrochimiques. La prochaine section portera sur l'approche utilisée pour l'étude de la cinétique de la réinsertion de Li^+ dans $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$.

1.5 Détermination de la cinétique d'une réaction redox

1.5.1 Approche électrochimique vs chimique

Les limitations de l'électrode composite ont été brièvement discutées à la section 1.3.2. La nécessité d'une conductivité électronique et ionique efficace est primordiale pour l'étude des propriétés intrinsèques d'un matériau actif d'électrode.

Par la voie électrochimique, illustrée à la Figure 1.10a, les électrons ne peuvent qu'utiliser le chemin fourni par les particules de carbone. L'uniformité de la matrice n'est pas toujours identique en tout point à la surface du matériau actif et le transfert des électrons est donc limité par le nombre de points de contact avec la surface des particules. Il est donc difficile par voie électrochimique de dissocier, hors de tout doute, les propriétés intrinsèques du matériau actif et les propriétés effectives qui dépendent de la morphologie de l'électrode. En particulier, ce phénomène est causé par un gradient de potentiel dans l'électrode composite due à la résistance électronique et ionique, discuté à la section 1.3.2.

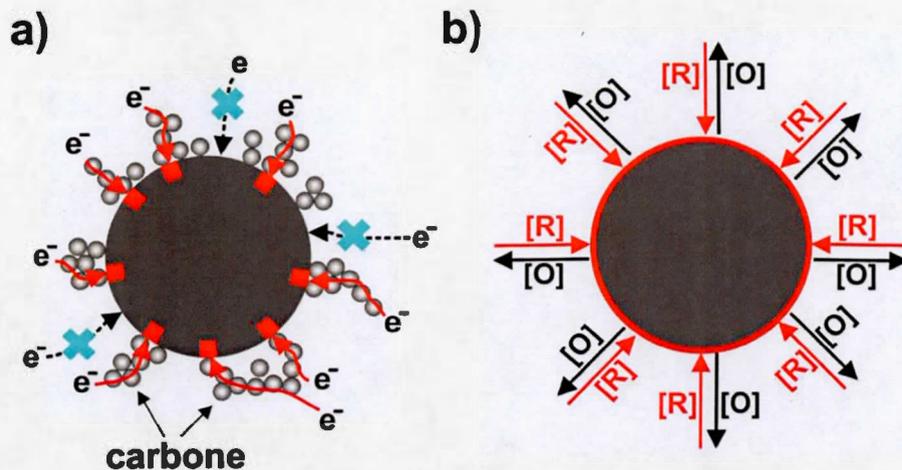
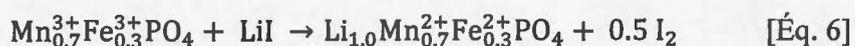


Figure 1.10. Comparaison démontrant le transfert de charge pour une réaction par a) voie électrochimique avec une électrode composite et b) voie chimique avec agent redox en solution.

Par la voie chimique, le transfert des électrons au centre redox des particules en suspension est assuré par un excès d'un agent oxydant ou réducteur. La surface rouge de la Figure 1.10b illustre que la particule est soumise à un potentiel chimique uniforme, due à une concentration en excès de l'agent redox à la surface et ce qui permet d'étudier la cinétique de délithiation/relithiation du matériau actif sans limitation. Le laboratoire du professeur Schougaard a mis au point plusieurs méthodes basées sur ce concept.(Kuss, *et al.*, 2014; Kuss, *et al.*, 2013; Lepage, *et al.*, 2014; Trinh, *et al.*, 2012)

Par exemple, la cinétique de la réduction de $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (produit délithié) peut être étudiée par une réduction avec l'iodure de lithium (3.0 V vs Li/Li^+). La formation d'iode I_2 produit par cette réaction est de couleur jaune et présente une forte absorbance à 362 nm.(Kuss, *et al.*, 2014) Pendant la réaction, la variation de l'intensité à 362 nm est enregistrée par un détecteur, ce qui permet de relier la

formation d'iode à la vitesse de la relithiation de $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. La réduction des centres redox Mn^{3+} et Fe^{3+} pour le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ par l'iodure de lithium est décrite comme suit :



L'avantage de cette approche est la possibilité d'utiliser des agents réducteurs pour étudier de façon sélective un centre redox comparativement à l'autre. Elle nécessite seulement un agent chimique pouvant réduire l'ion Mn^{3+} et qui génère un produit qui peut absorber dans le spectre UV-visible.

1.5.2 Modèle cinétique pour la transformation solide

1.5.2.1 Modèle de transformation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

L'approche chimique permet l'étude de la cinétique de la réinsertion du Li^+ dans la structure $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. L'interprétation des résultats expérimentaux requiert de choisir le modèle de transformation en phase solide approprié. Selon les études cinétiques qui ont été effectuées sur le LiFePO_4 , le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) permet d'interpréter les différentes transformations solides et conditions limitantes. (Khawam & Flanagan, 2006) Ce modèle permettra de comparer la cinétique de LiFePO_4 et celle de $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Les informations obtenues démontreront l'effet de la substitution avec le manganèse.

Le modèle JMAK prend en compte les transitions de phase à l'état solide, incluant la cinétique de la cristallisation et le changement de phase. (Khawam & Flanagan, 2006)
Le modèle suppose trois conditions préalables pour pouvoir être applicable:

- La germination (site de nucléation) est aléatoire et uniforme dans la phase α .
- La vitesse de progression de la phase β ne dépend pas du taux de conversion.
- La progression est uniforme dans toutes les directions, *i.e.* isotrope.

La transformation solide typique selon le modèle JMAK est décrite en trois étapes. Au début de la réaction, le taux de conversion est faible, limité par la présence de sites de nucléation dans la phase α . Une progression rapide de la phase β est observée lorsque le nombre de sites de nucléation a augmenté. Lorsque les fronts de croissance entre deux différentes phases β entrent en contact, il y a percolation et la croissance est arrêtée. Enfin, la progression est ralentit due à la diminution de la phase α , limitant l'insertion de nouveaux sites de nucléation, et ce jusqu'à la conversion totale en phase β . La transformation solide selon le modèle JMAK est exprimée par l'équation suivante:

$$-\ln(1 - x) = (k \cdot t)^n \quad [\text{Éq. 7}]$$

où x est la fraction convertie, t est le temps, k est la vitesse de réaction et n est l'exposant d'Avrami. Le type de la transformation est catégorisé en fonction de la valeur n de l'équation 8. L'expression de l'exposant d'Avrami est décrite par l'équation suivante:

$$n = a + b \cdot c \quad [\text{Éq. 8}]$$

où a est l'indice de nucléation, en référence à la dépendance du nombre de sites de nucléation par unité de volume de la phase α , b représente la dimensionnalité de la croissance et c est l'indice de croissance dépendant de l'étape déterminante de la

transformation.(Allen, *et al.*, 2007) Le Tableau 1.3 présente les différentes valeurs possibles pour les indices de l'exposant d'Avrami. L'expression reliée à chacune des valeurs y est aussi décrite.

Tableau 1.3 Signification de l'expression pour différentes valeurs d'indices décrivant l'exposant d'Avrami lors d'une transformation solide.

Indice	Expression
$a = 0$	Vitesse de nucléation nulle
$a = 1$	Vitesse de nucléation constante
$0 < a < 1$	Diminution de la vitesse du taux de nucléation
$1 < a$	Augmentation de la vitesse du taux de nucléation
$b = 1$	1 dimension
$b = 2$	2 dimensions
$b = 3$	3 dimensions
$c = 1/2$	Croissance par diffusion
$c = 1$	Croissance par mouvement d'une frontière

L'exposant d'Avrami est obtenu en traçant un graphique de $\ln [-\ln(1-x)]$ en fonction de $\ln(t)$. Par l'équation de la droite de régression, la pente équivaut à l'exposant d'Avrami. L'exponentiel du rapport entre l'intercept à l'ordonnée et de la pente détermine la constante de vitesse k . Comme discuté à la section 1.2.3.2, la diffusion de Li^+ dans le LiFePO_4 est unidimensionnelle, ce qui lui confère l'indice $b = 1$. Après avoir déterminé l'exposant d'Avrami, il reste donc à déduire a et c . Par exemple, si l'exposant d'Avrami est $n = 0.6$, puisque l'indice a est toujours supérieur ou égal à zéro, la seule solution possible est le couple ($c = 1/2, a = 0.1$).

Les concepts généraux utiles ont été décrits. Pour atteindre les objets fixés, la prochaine partie sera entièrement consacrée aux différentes techniques de caractérisation utilisées pendant la thèse.

1.6 Techniques de caractérisation

1.6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des micrographies de haute résolution de la morphologie du matériau actif. Les principaux composants du MEB sont illustrés à la Figure 1.11a. Cette technique consiste à utiliser un faisceau d'électron focalisé par un système de lentilles magnétiques afin de le bombarder sur un échantillon et à collecter les différents types d'électrons libérés lors de cette interaction. Ces électrons sont collectés par un détecteur (secondaire, rétrodiffusé, *etc*) et le signal électrique obtenu est amplifié.

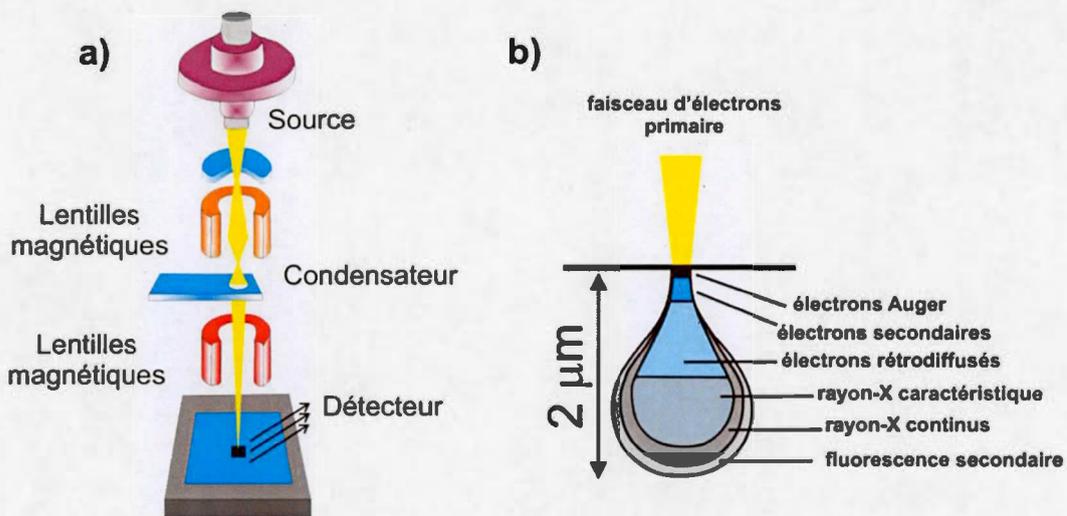


Figure 1.11. a) Composants et fonctionnement d'un MEB et b) interaction électron-matière générant différents types d'électrons et de rayonnements.

Les différents types d'électrons éjectés et/ou rayonnements en fonction de la pénétration du faisceau primaire sont présentés à la Figure 1.11b. En particulier, les électrons secondaires sont générés par le transfert d'énergie cinétique des électrons du faisceau aux électrons de la bande conduction de l'échantillon, ce qui est suffisant

pour éjecter ceux-ci. La topographie obtenue par la détection des électrons secondaires permet habituellement l'acquisition de la meilleure imagerie de l'échantillon accessible par un MEB. En balayant le faisceau sur la surface, la combinaison de la position de celui-ci et du signal collecté permet d'obtenir une image de la section analysée, qui dépend de la nature et/ou de la topographie de l'échantillon.

Il est parfois nécessaire de rendre l'échantillon conducteur. Dans le cas d'un échantillon isolant, comme par exemple les particules de LiFePO_4 , l'échantillon a une forte tendance à retenir les électrons, ce qui produit une accumulation de charges électroniques. Ce phénomène a pour conséquence d'illuminer de façon excessive l'échantillon. Pour contourner ce problème, la solution généralement utilisée est le dépôt d'une fine couche d'or à la surface par évaporation par effet Joule. Une autre option est de diminuer l'énergie cinétique des électrons du faisceau, combiné à un temps d'acquisition écourté, évitant ainsi l'accumulation de charges dans l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage a permis d'observer la morphologie du film de PEDOT synthétisé par la méthode D3PIE. L'homogénéité de la dispersion des particules de LiFePO_4 dans le film de PEDOT a également été caractérisée par cette méthode.

1.6.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Analogue au MEB, la microscopie électronique à transmission utilise aussi un faisceau d'électron focalisé par un système de lentilles magnétiques qui cette fois traverse l'échantillon. L'image est convertie des électrons en photons par un écran fluorescent. La Figure 1.12a illustre les principaux composants d'un MET.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère plusieurs types d'électrons et rayonnements, comme présenté à la Figure 1.12b.

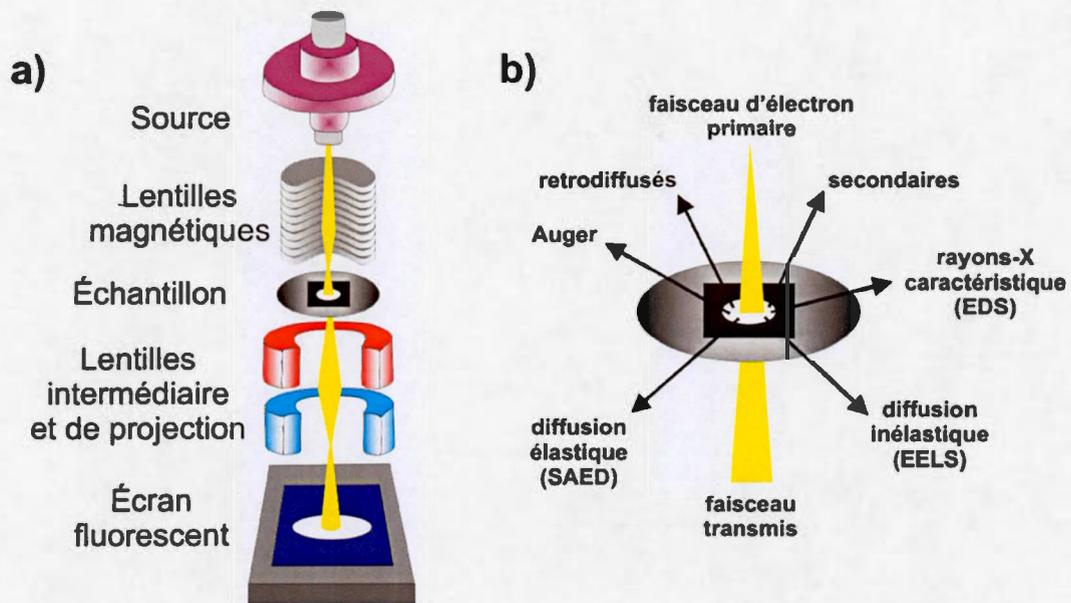


Figure 1.12. a) Composants et fonctionnement d'un MET et b) interaction électron-matière générant différents types d'électrons et rayonnements.

Cette technique est souvent couplée à différents détecteurs pour l'étude de phénomènes complémentaires. La spectroscopie dispersive en énergie des rayons-X (EDX), aussi disponible pour le MEB, identifie les éléments de l'échantillon par la détection de longueur d'onde propre à chaque atome. Le mode complémentaire de cette technique est la spectroscopie des pertes d'énergie (EELS), où la perte d'énergie cinétique du faisceau transmis à travers l'échantillon est détectée. Cette perte d'énergie inélastique est propre à chaque élément. La diffraction des électrons à aire sélective (SAED) est une technique qui utilise les électrons d'un faisceau comme ondes électromagnétiques. Lorsque le faisceau est transmis à travers l'échantillon, certains électrons sont diffractés et captés par un détecteur à fluorescence. Le patron

de diffraction est interprété de façon similaire à celui d'un monocristal, ce qui sera discuté dans la section 1.6.6.

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour la caractérisation des particules de LiFePO_4 et de $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ avant et après traitement chimique. Les micrographies à haute résolution permettent de caractériser les réseaux atomiques par les distances interplanaires. La surface des particules a aussi été caractérisée pour s'assurer de la stabilité, de l'épaisseur du revêtement de carbone et de l'absence d'éventuels défauts structuraux. La distribution de la taille des particules a également été obtenue par cette technique.

1.6.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par réflexion totale atténuée

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et par réflexion totale atténuée (ATR) permettent l'identification de bandes de vibration de différentes liaisons chimiques de l'échantillon. Cette méthode implique l'utilisation de la partie du spectre électromagnétique associée aux infrarouges. Lorsque l'énergie d'un photon infrarouge est égale à l'énergie d'un niveau vibrationnel de l'échantillon, ce photon est absorbé. Ainsi, la variation entre l'intensité incidente et l'intensité transmise, pour un balayage des fréquences du domaine de l'infrarouge, permet l'identification de vibrations associées à des liaisons spécifiques (Figure 1.13a).

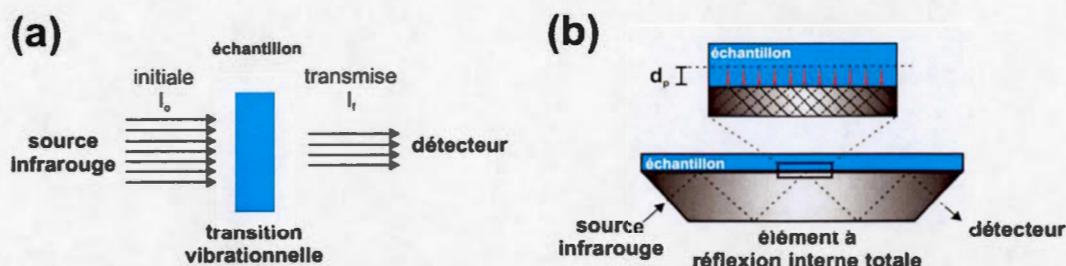


Figure 1.13. Principe de la spectroscopie infrarouge a) à transformée de Fourier et b) réflexion totale atténuée.

La spectroscopie infrarouge à réflexion atténuée totale utilise un mécanisme différent de propagation des infrarouges à l'échantillon (Figure 1.13b). Les rayons infrarouges sont dirigés vers un prisme qui provoque le phénomène de réflexion totale interne du faisceau. L'échantillon est comprimé entre le prisme et une pointe de diamant. L'onde qui résulte de l'interaction avec l'échantillon est redirigée vers un détecteur. L'avantage de cette technique est le temps de préparation et d'acquisition lors de l'expérience, qui sont très rapide. En contrepartie, la plage spectrale analysable est moins élevée qu'en mode transmission.

Le suivi de la progression de la délithiation ou relithiation des produits LiFePO_4 et $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ ainsi que l'absence d'impuretés a été vérifiée par spectroscopie FTIR. Par la spectroscopie FTIR-ATR, la présence des bandes de vibration associée au polymère conducteur PEDOT et aux particules de LiFePO_4 ont été observées lors de la formation de l'électrode composite par la polymérisation D3PIE.

1.6.4. Technique de spectroscopie

1.6.4.1. Spectroscopie d'émission atomique

L'échantillon à analyser est placé en solution. Celle-ci est injectée dans une flamme, ce qui a pour effet d'évaporer le solvant, d'ioniser l'échantillon et d'exciter les

atomes. En effet, lorsqu'un électron provenant d'un élément donné absorbe une énergie spécifique, une transition est permise de l'état fondamental à un état excité. Suite à ce processus, l'électron désire revenir à l'équilibre, c'est-à-dire à l'état fondamental. En ce faisant, ce mécanisme de relaxation génère une perte d'énergie sous forme d'émission lumineuse à une longueur d'onde donnée (Figure 1.14). Étant donné que la longueur d'onde de l'émission est caractéristique d'un élément, la détermination de celui-ci est possible. Un monochromateur laisse passer les longueurs d'onde sélectionnées, qui se rendent jusqu'au détecteur et qui permet d'obtenir l'intensité associée à cette longueur d'onde. Cette intensité est transformée en concentration à l'aide d'une courbe d'étalonnage, qui a été obtenue préalablement à partir de solutions contenant des concentrations connues de l'élément étudié.

Cette méthode a été utilisée pour la quantification des ions Li^+ dans les matériaux de départ et les mélanges composites. L'échantillon est tout d'abord complètement dissout dans une solution d'acide concentrée à ébullition. La solution est diluée afin d'atteindre une concentration dans l'intervalle de la courbe d'étalonnage. Dans certain cas, il est préférable d'utiliser la méthode des ajouts dosés, pour éviter les effets d'interférences provenant de la matrice. (Christian, 2004) Ceci est particulièrement important lorsqu'une électrode composite, qui contient de nombreux composants, est étudiée.

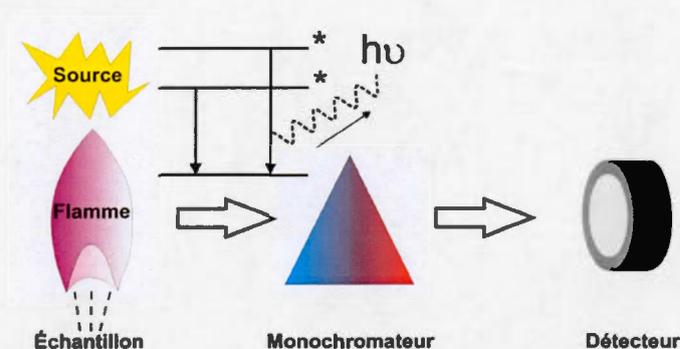


Figure 1.14. Principe de la spectroscopie d'émission atomique.

1.6.4.2 Spectroscopie par torche plasma inductive

Pour la quantification des autres éléments, la spectroscopie par torche plasma inductive (ICP) a été utilisée. Tout comme l'émission atomique, il s'agit d'une technique analytique qui permet le dosage des éléments atomiques dans une solution, mais qui se distingue par l'ionisation de la solution. Un échantillon liquide contenant les éléments est transformé en aérosol par un nébuliseur et transporté par un débit d'argon. L'échantillon est ensuite ionisé par une torche plasma Ar^+ composée d'une concentration significative de cation et d'électrons. Puisque la température de la torche plasma d' Ar^+ peut atteindre 10 000 K, les effets d'interférences sont grandement diminués. (Christian, 2004) L'un des avantages d'utiliser cette technique est que la quantification d'un ou de plusieurs éléments en simultané, ce qui accélère le temps d'acquisition nécessaire à chaque analyse.

Les éléments tels que le fer, le manganèse et le phosphore ont été analysés pour valider l'approche utilisée lors de l'oxydation et de la réduction par voie chimique. En particulier, les composés contenant du manganèse sont reconnus pour leur dissolution dans l'électrolyte des batteries. La démonstration de la stabilité des matériaux face aux réactions chimiques est établie par la rétention des ratios atomiques initiaux (Li/P, Fe/P et Mn/P).

1.6.4.3 Spectrométrie UV-visible moléculaire

La spectrométrie UV-visible est une technique qui utilise les longueurs d'onde de la partie du spectre électromagnétique associée au visible, à l'ultraviolet et partiellement au proche infrarouge (200 nm à 1000 nm), comme la spectroscopie d'émission atomique et par torche plasma inductive. Un faisceau contenant cette gamme de longueur d'onde est dirigé vers l'échantillon, où les molécules vont absorber certaines énergies. En effet, des transitions électroniques se produisent et l'absorbance est obtenue par la loi de Beer-Lambert. À une longueur d'onde donnée, l'absorbance de l'espèce étudiée est proportionnelle à la concentration et au chemin parcouru par la lumière dans l'échantillon. Lorsque le coefficient d'extinction est connu, une courbe d'étalonnage de l'absorbance à différentes concentration permet de doser l'espèce dans l'échantillon. La loi de Beer-Lambert est décrite par l'équation suivante:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad [\text{Éq. 9}]$$

Où ε est coefficient d'extinction molaire, c est la concentration de l'espèce et l est la largeur de la cellule. Cette technique est primordiale pour l'étude cinétique de la relithiation de $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$, effectuée par l'acquisition de la variation de l'intensité en absorbance d'un produit coloré en solution.

1.6.5 Analyse thermogravimétrique

La perte de masse en fonction de la température permet de quantifier la composition de l'échantillon d'une manière indirecte. L'échantillon est inséré dans une coupole en alumine, à proximité d'une cellule de référence. La coupole est installée sur une balance qui enregistre la variation de la masse. Les conditions expérimentales comme la rampe de température et la composition de l'atmosphère sont contrôlées selon l'analyse désirée. La stabilité thermique des matériaux actifs d'électrode peut être

étudiée par cette méthode en observant les variations de masse due à la formation de nouveaux composés.

Dans le cas du LiFePO_4 sous atmosphère ambiante, un gain de masse se produit à environ $400\text{ }^\circ\text{C}$, due à la formation d'oxyde de fer, Fe_2O_3 . En revanche, puisque la composition du PEDOT est organique, les produits générés à la combustion sont des gaz volatiles (CO , CO_2 , SO_2). Pour obtenir le ratio PEDOT/ LiFePO_4 dans l'électrode composite, une façon pour y parvenir est de calculer la différence entre la variation de la masse de LiFePO_4 seul et celle du composite.

1.6.6 Diffraction des rayons-X

1.6.6.1 Concepts fondamentaux

La diffraction des rayons-X permet la caractérisation de la structure cristalline d'un solide. Cette technique est basée sur l'interaction entre des rayons-X et un matériau. Puisqu'un rayon-X peut être considéré comme une onde électromagnétique, il peut interagir avec le nuage électronique des atomes qui composent le matériau étudié sans le transfert d'énergie *i.e.* une interaction élastique. Pour une structure cristalline, la variation de l'angle incident des rayons-X permet la formation d'interférences constructives et destructives des rayons diffractés. L'acquisition de ceux-ci permet d'observer un patron de diffraction.

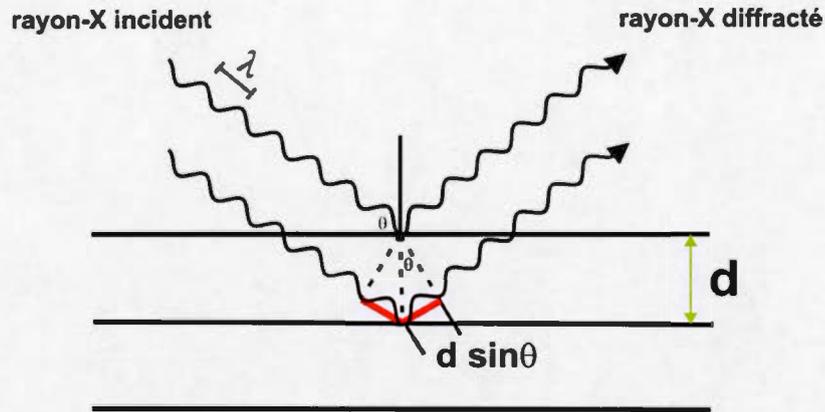


Figure 1.15. Schéma l'illustrant la loi de Bragg pour un plan de diffraction.

La loi de Bragg définit la relation entre l'angle de réflexion des ondes constructives et la distance interplanaire d'un plan de diffraction (Figure 1.15), pour un faisceau incident de la longueur d'onde donnée:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad [\text{Éq. 10}]$$

où n est l'ordre de diffraction qui est un nombre entier, λ est la longueur d'onde du faisceau, d est la distance interplanaire entre deux plans de même indice de Miller (voir section 1.6.6.2) les plus rapprochés et θ est l'angle de réflexion. Dans le cas d'une diffraction de poudre, les cristallites sont orientées aléatoirement. Pour un plan cristallographique particulier, la distance interplanaire est identique à celle obtenue dans un monocristal. Toutefois, puisque l'orientation de ce plan varie par un angle dans l'espace, son image réciproque dans l'espace a l'allure d'un anneau.

Le nombre de plan de diffraction dépend de la symétrie de la structure. La classification des mailles élémentaires des structures étendues est obtenue par la combinaison de l'un des 32 groupes ponctuels de symétrie et de l'un des 14 réseaux de Bravais. Le groupe ponctuel de symétrie constitue l'ensemble des opérations de

symétrie de la structure cristalline. Les réseaux de Bravais sont des mailles élémentaires correspondant à l'un des 7 systèmes cristallographiques possédant des nœuds uniquement au sommet (type P), un nœud supplémentaire au centre de la maille (type I) ou des nœuds à chaque sommet (type C) et au centre de chacune des six faces (type F) (Figure 1.16). Ainsi, le nombre de plans de réflexions dépend de la symétrie. Un solide qui présente un plus grand nombre d'opérations de symétries dans la maille élémentaire révélera moins de plans de diffraction distincts, mais les points de diffraction dans l'espace réciproque seront plus intenses. Les sections qui suivent vont s'attarder à décrire les informations à travers la position, l'intensité et la forme des réflexions contenues dans un diffractogramme.

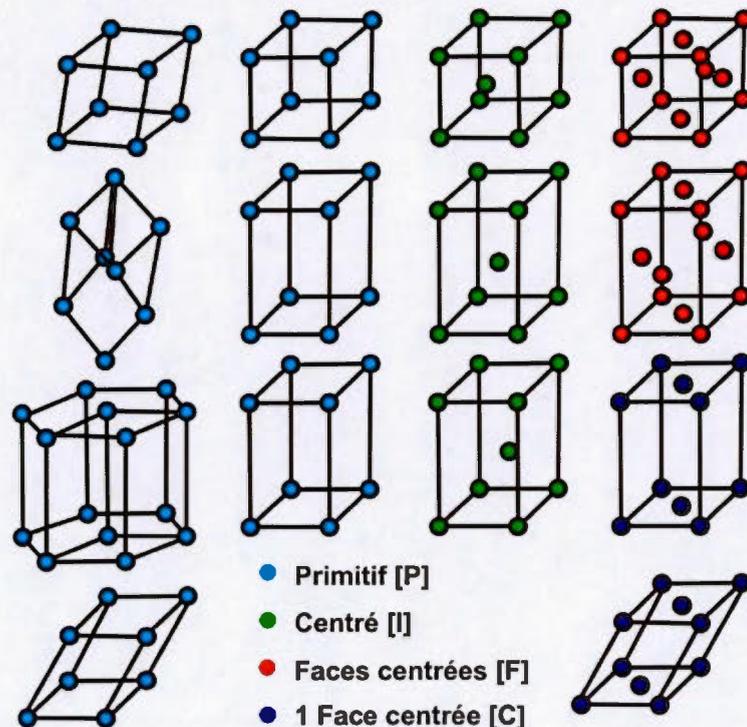


Figure 1.16. Illustration des 14 réseaux de Bravais.

1.6.6.2 Indices de Miller

L'identification de ces plans de diffraction se fait par les indices de Miller (hkl). Ces indices sont définis par les réciproques des distances d'intersection entre le plan et 3 vecteurs qui définissent la maille élémentaire. Ces valeurs sont divisées par le plus grand dénominateur commun pour obtenir les indices de Miller. Par exemple, si le plan est décrit par les indices de Miller (hkl), alors le plan intercepte les axes x , y et z à $1/h$, $1/k$ et $1/l$, respectivement. Pour un point d'interception à l'infini, l'indice est nul. La Figure 1.17 présente les plans de diffraction correspondant aux indices de Miller (100), (110) et (111).

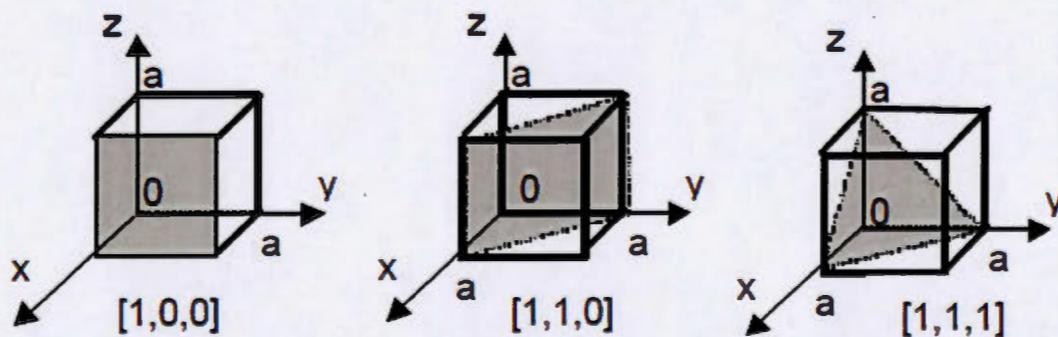


Figure 1.17. Les indices de Miller (100), (110) et (111) pour le système cristallin cubique.

Dépendamment du système cristallographique étudié, il existe des équations qui permettent de lier les indices de Miller, les paramètres de maille a , b , c et la distance interplanaire. Pour le cas spécifique d'une structure orthorhombique comme le LiFePO_4 , la relation est décrite par:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [\text{Éq. 11}]$$

En résolvant 3 équations de ce type, il est ainsi possible d'obtenir les paramètres de maille a , b et c .

1.6.6.3 Intensité des pics

Plusieurs facteurs contribuent à l'intensité des réflexions observées sur un patron de diffraction. L'intensité I_{hkl} d'une onde diffracté par le plan hkl est décrite par l'équation suivante:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 m \cdot f_A \cdot f_{LP} \cdot f_T \quad [\text{Éq. 12}]$$

où F_{hkl} est le facteur de structure, m représente la multiplicité *i.e.* les réflexions identiques due à la symétrie, f_A est le facteur d'absorption, f_{LP} est une entité comprenant les facteurs de Lorentz-polarisation et f_T est le facteur thermique atomique.

Le facteur de structure d'un plan de diffraction donné est calculé à partir du facteur de diffusion atomique et des coordonnées fractionnaires (x_j , y_j , z_j) des atomes de la maille élémentaire donné par l'équation (Atkins, 2000):

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + iz_j)} \quad [\text{Éq. 13}]$$

où h , k , l sont les indices de Miller, x_j , y_j , z_j sont les coordonnées fractionnaires de l'atome j dans la maille, f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j et la sommation se fait sur tous les atomes de la maille élémentaire.

Le facteur de diffusion atomique est une mesure de la capacité de diffusion d'une onde par un atome.(Atkins, 2000) Ce facteur est lié à la densité des électrons dans l'atome, $\rho(r)$. Une diffraction frontale est décrite par l'équation:

$$f_j = 4\pi \int_0^\infty \rho(r)r^2 dr \quad [\text{Éq. 14}]$$

Par conséquent, les rayons-X sont peu diffractés par les éléments légers (H, He, Li). En revanche, les éléments plus lourds ayant une densité électronique plus élevée augmentent l'intensité des pics de diffraction.

Le facteur d'absorption contribue à l'intensité des réflexions du diffractogramme et dépend du coefficient d'absorption massique. Son effet est élevé dans le cas d'un film mince, mais ne varie presque plus au-delà d'une valeur critique d'épaisseur. Le facteur Lorentz-polarisation est la combinaison de deux contributions qui influence l'intensité du faisceau diffracté. Le facteur Lorentz tient compte que la durée de temps que la condition de diffraction est remplie pour une réflexion donnée dépend de l'angle d'incidence. Le facteur de polarisation dépend de la source de rayons-X et de la géométrie de l'instrument et tient compte de la différence de polarisation entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. La contribution du facteur Lorentz-polarisation est décrite par:

$$f_{LP} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad [\text{Éq. 15}]$$

Pour une structure cristalline, les atomes sont liés et l'arrangement formé correspond à une énergie minimale. Mais lorsque la température augmente, l'amplitude de l'oscillation entre les atomes s'accroît. Ce mouvement entraîne une déformation temporaire de la densité d'énergie de l'atome, ce qui diminue l'intensité des rayons-X diffracté par la structure cristalline. Le facteur thermique, f_T , tient compte de cette contribution. Également appelé le facteur de Debye-Waller, le facteur thermique est un indicateur du mouvement vibrationnel relatif provenant de différentes parties de la structure. Un atome avec une faible valeur f_T appartient à une région bien ordonnée de la structure. Un atome avec un grand facteur f_T provient généralement d'une partie très flexible de structure.

1.6.6.4 Profil des pics

L'élargissement des pics est influencé par plusieurs facteurs tels que l'instrument, la taille des cristallites, les micro-contraintes et l'agitation thermique. Il est important de choisir une fonction de profil des pics qui représente de la meilleure façon le profil expérimental. Les fonctions Gaussienne (f_G) et Lorentzienne (f_L) sont les plus communes. L'intensité de ces fonctions est décrite par les équations suivantes:

$$I_G = I_{\max} e^{-\frac{4 \ln 2 (2\theta - 2\theta_0)^2}{B^2}} \quad [\text{Éq. 16}]$$

$$I_L = I_{\max} \frac{(B/2)^2}{(B/2)^2 + (2\theta - 2\theta_0)^2} \quad [\text{Éq. 17}]$$

où B est la largeur à mi-hauteur, θ et θ_0 sont les angles où l'intensité est à la moitié du maximum d'un plan de diffraction.

L'utilisation d'une seule fonction ne permet pas en général de décrire parfaitement la forme d'un pic. C'est ainsi que des fonctions de profil plus complexes ont été introduites. Entre autre, la fonction Pseudo-Voigt f_{PV} est l'une des fonctions de profil les plus couramment utilisées. La fonction Pseudo-Voigt est une moyenne pondérée de la fonction Gaussienne et Lorentzienne et décrite par l'équation suivante:

$$I_{PV} = n_L \cdot I_L + (1 - n_L) \cdot I_G \quad [\text{Éq. 18}]$$

où n_L est la valeur pondérée de la fonction Lorentzienne. La Figure 1.18 présente la forme d'un pic selon la fonction Gaussienne, Lorentzienne et Pseudo-Voigt pour $n_L = 0.5$. La fonction Gaussienne a une forme caractéristique d'une cloche. La largeur à mi-hauteur de la fonction Lorentzienne est plus étroite comparativement à la fonction Gaussienne.

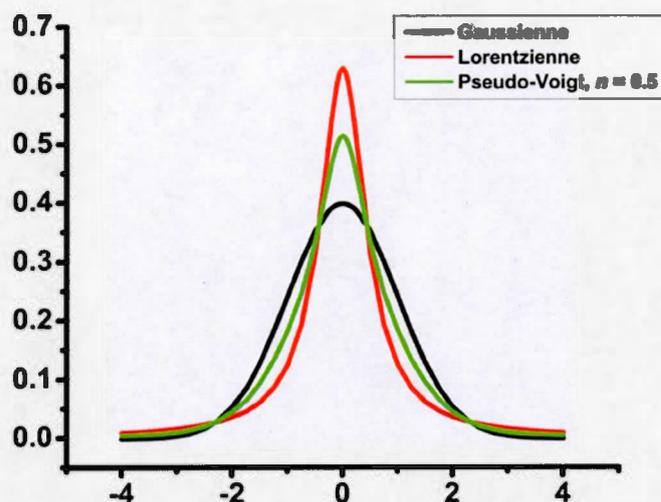


Figure 1.18. Profil des pics pour une fonction Gaussienne, Lorentzienne et Pseudo-Voigt pour $n_L = 0.5$.

Comme discuté auparavant, l'élargissement des pics est lié à de l'effet de l'instrument, à la taille des cristallites et à la présence de micro-contraintes.(Ungár, 2003) Pour soustraire la contribution d'élargissement causée par l'appareil, celle-ci est quantifiée en faisant l'acquisition d'un standard interne dont la taille des cristallites est supérieure à $5 \mu\text{m}$. Les standards communs sont le LaB_6 et le silicium. La loi de Debye-Scherrer permet d'estimer la taille des cristallites grâce à la largeur des pics à mi-hauteur. Elle est décrite par l'équation suivante:

$$L = \frac{K\lambda}{B_{hkl}^L \cos\theta} \quad [\text{Éq. 19}]$$

où L est la taille des cristallites, K est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde, B_{hkl}^L est la largeur à mi-hauteur pour un plan hkl et θ est l'angle de diffraction de Bragg. Le facteur de forme K prend habituellement une valeur de 0.9 pour les particules sphériques.(Atkins, 2000) Pour évaluer la taille des cristallites, il est

préférable d'utiliser au moins quatre réflexions pour obtenir une valeur moyenne statistiquement représentative. Il est important de noter que la taille des cristallites n'est pas une mesure de la taille des particules.

Les micro-contraintes sont dues à des imperfections dans la cristallinité du matériau comme des distorsions et des dislocations entre les différents domaines cristallins. Ce désordre crée un élargissement des pics. L'évaluation de cette contribution est obtenue par l'équation de Stokes (Waseda, *et al.*, 2011):

$$S = \frac{B_{hkl}^S}{4 \tan \theta} \quad [\text{Éq. 20}]$$

où S est la contribution des micro-contraintes et B_{hkl}^S est la largeur à mi-hauteur du plan hkl . Ainsi, si l'on considère que la largeur des pics à mi-hauteur B_{hkl} correspond à la somme de B_{hkl}^L et B_{hkl}^S , on obtient la formule suivante:

$$B_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{L} + 4S \sin \theta \quad [\text{Éq. 21}]$$

Le graphique de Hall-Williamson consiste à reporter sur l'axe des abscisse $B_{hkl} \cos \theta$ et $4S \sin \theta$ sur l'axe des ordonnées. (Williamson & Hall, 1953) La taille des cristallites L est estimée par l'ordonnée à l'origine et les micro-contraintes S par la pente de la régression linéaire des données.

Puisque la position, l'intensité et la forme des pics reflètent la nature du matériau étudié, cela signifie que reproduire le profil d'un diffractogramme est possible. Toutefois, ce profil calculé ne confirme pas le produit, puisque différentes structures peuvent avoir un même patron de diffraction. Cependant, l'élimination d'une structure erronée est possible.

1.6.6.5 Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld consiste à simuler le meilleur patron de diffraction à partir de valeurs initiales prédéterminées qui décrivent la structure étudiée (Rietveld, 1969):

- Le groupe d'espace
- Les paramètres de maille élémentaire
- La nature des atomes
- Les coordonnées fractionnaires des atomes dans la maille élémentaire

Les différents paramètres sont variés et la différence entre le profil calculé ainsi obtenu et expérimental est minimisée en utilisant l'équation des moindres carrée qui est décrite par:

$$R = \sum w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2 \quad [\text{Éq. 22}]$$

où w_i est l'inverse de la variance σ^2 associée à l'observation expérimentale i , I_i^{exp} est l'intensité du profil expérimental au point i et I_i^{calc} est l'intensité du profil calculé au point i .

Le bruit de fond provenant de l'instrument est affiné par une fonction polynômiale. Les autres paramètres à considérer sont le déplacement dû à la hauteur de l'échantillon et la transparence pour le cas des films minces. La position des réflexions est affinée par les paramètres de maille et l'intensité pour les différentes phases se fait en variant la position des atomes, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique. Pour la forme des pics, la sélection de la fonction se fait selon les différents profils qui ont été discutés dans la section 1.6.6.4.

Afin de déterminer si l'affinement est adéquat, ainsi que pour déterminer à quel moment il est terminé, des indices de la qualité du diffractogramme théorique sont utilisés. L'indice de profil R_{exp} est donné comme suit:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum w_i(I_i^{exp})}} \quad [\text{Éq. 23}]$$

où N est le nombre de point i et P est le nombre de paramètres affinés.

L'indice de profil pondéré R_{wp} donne plus d'importance aux points d'intensité plus élevée et moins d'importance aux points de faible intensité.

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i(I_i^{obs} - I_i^{calc})^{1/2}}{\sum w_i(I_i^{obs})} \quad [\text{Éq. 24}]$$

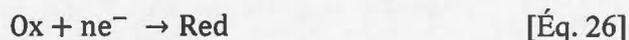
Finalement, le GoF (*Goodness of fit*) est un indicateur de la qualité de l'affinement est obtenu par le ratio entre le profil pondéré et le profil expérimental:

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad [\text{Éq. 25}]$$

où la valeur de GoF ne peut pas avoir une valeur inférieure à 1.0. Des valeurs en dessous de 1.0 indique un affinement non-significatif, i.e. le nombre de paramètres est supérieur au nombre de valeurs expérimentales. (Toby, 2006)

1.6.7 Techniques électrochimiques

Quelques concepts fondamentaux seront discutés concernant la thermodynamique et la cinétique des réactions d'oxydoréduction invoquées dans une cellule électrochimique. Ces réactions peuvent généralement être décritent comme suit:



L'équation de Nernst décrit le processus thermodynamique d'une réaction faradique:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad [\text{Éq. 27}]$$

où E représente le potentiel électrochimique, E° est le potentiel standard, R est la constante des gaz parfaits, T est la température en Kelvin, n est le nombre de mole d'électrons transféré par réaction, F est la constante de Faraday, a_{ox} et a_{red} sont respectivement l'activité des espèces oxydées et réduites de la réaction. (Bard & Faulkner, 2001) Le potentiel est dépendant de l'activité des espèces impliqués ainsi que la température. Pour qu'une réaction de réduction soit spontanée, le potentiel électrochimique requis par la réduction doit être plus faible que celui requis par l'oxydation. Pour le cas d'un solide, il est plus approprié d'utiliser directement l'équation:

$$\Delta G = -nFE \quad [\text{Éq. 28}]$$

où G est l'énergie libre de Gibbs et n est le nombre de mole d'électron transféré.

Un parallèle peut être fait pour l'électrode composite, où il y aura un transfert de charge et un transport des ions décrit par les deux prochaines équations. L'équation de Butler-Volmer décrit la vitesse d'une réaction activée par un surpotentiel (Bard & Faulkner, 2001):

$$I = I_0 \left(\exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right) \quad [\text{Éq. 29}]$$

où I est la densité de courant, I_0 est le courant d'échange, α est le coefficient de transfert, η est le surpotentiel, F est la constante de Faraday, R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

Comme la vitesse de réaction est influencée par le surpotentiel, une résistance électronique dans l'électrode positive fera décroître le courant. À partir d'une valeur seuil du surpotentiel, la vitesse de réaction devient limitée par la diffusion. À ce stade, la réaction est limitée par la diffusion. La diffusion est causée par un gradient de concentration et le courant, pour le cas d'une électrode composite, est régit par la 1^{ère} loi de Fick sur la diffusion:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad [\text{Éq. 30}]$$

où J est le flux, D est le coefficient de diffusion, c est la concentration et x est la position.

Les différentes techniques électrochimiques sondent la relation entre le courant, le potentiel et le temps. Les deux premiers peuvent être variés de plusieurs manières (constant, intermittent, *etc*) afin d'enregistrer la réponse désirée.

1.6.7.1 Galvanostatique

Dans le domaine des batteries, la technique la plus courante est le cyclage en mode galvanostatique, soit l'imposition d'un courant constant et l'enregistrement des variations du voltage, à l'intérieur d'un intervalle déterminé, en fonction du temps. La capacité est donnée par l'intégration du courant maintenu pendant une période de temps donné et par unité de masse (mAh g⁻¹). La courbe de charge/décharge est décrite par le potentiel en fonction de la capacité. Le concept de vitesse de cyclage est défini par rapport au courant d'imposition nécessaire pour effectuer une charge complète en une heure. Ainsi, la vitesse de cyclage lors d'une charge d'une heure est notée 1C. Une vitesse de cyclage de 10C nécessite alors un courant capable de charger le système électrochimique en un dixième d'heure, soit 6 minutes, et C/10 un courant capable de charger en 10 heures. La vitesse de cyclage dépend du type

d'expérience à effectuer. Plus celle-ci est faible, par exemple C/10, plus les conditions de l'expérience se rapproche de l'équilibre thermodynamique et plus il est envisageable d'obtenir la capacité maximale théorique du système. La puissance du matériau est normalement étudiée avec une vitesse de cyclage élevée.

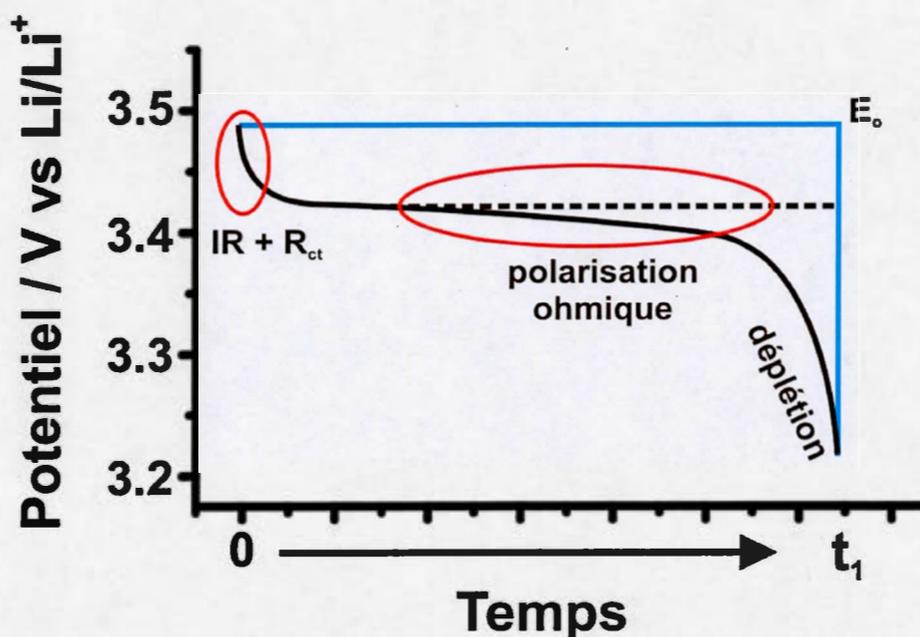


Figure 1.19. Profil du voltage expérimental décrivant les différentes contributions d'une électrode. La représentation idéale est représentée en bleue.

Une courbe de décharge expérimentale à courant constant peut être découpée en 3 régions distinctes (Figure 1.19). (Prosini, 2005) À partir du potentiel en circuit ouvert, une première diminution du voltage est observée lors de l'insertion des premiers ions Li⁺ dans le matériau. Cette diminution est causée par une sommation de la chute ohmique, c'est-à-dire par le passage d'un courant dans un milieu possédant une certaine résistivité comme l'électrolyte, et d'une résistance due au transfert de charge.

La seconde région est associée à la polarisation ohmique, c'est-à-dire la présence d'un gradient de concentration dans l'électrolyte ou le matériau actif (résistance). Cette contribution provient du coefficient de diffusion, à la taille des particules et au revêtement de carbone pour le matériau actif.(Bandaru, *et al.*, 2015) Enfin, la diminution du potentiel dans la 3^{ème} région advient par deux différents phénomènes, la consommation quasi-complète du matériau actif d'une part et par la limitation du transport de masse des ions Li^+ dans le matériau actif ou dans l'électrode en général, d'autre part.(Bandaru, *et al.*, 2015)

1.6.7.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui repose sur l'application d'un faible potentiel sinusoïdale ($< 5 \text{ mV}$) au tour de la valeur du potentiel à l'équilibre E_0 d'un système électrochimique (Figure 1.20). La réponse en courant sinusoïdale avec la même fréquence est analysée en fonction de l'amplitude et du déphasage par rapport au potentiel.(Bard & Faulner, 2001)

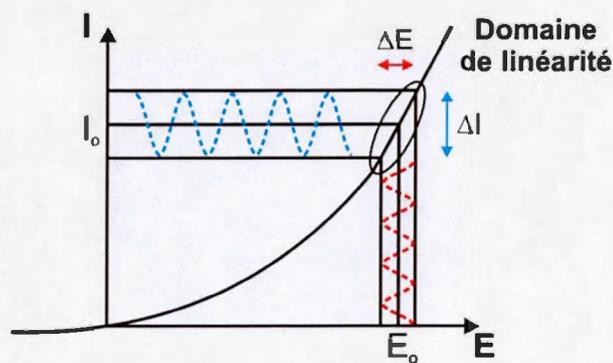


Figure 1.20. Représentation de la réponse en courant en fonction de la faible variation du voltage dans le domaine de linéarité.

Cette méthode procure plusieurs informations quant à l'électrode en utilisant un modèle de circuit équivalent de Randles illustré à la Figure 1.21. Dans le circuit

équivalent de Randles, R_s est attribuée à la résistance au milieu électrolytique, R_{ct} est liée à la résistance au transfert de charge, C_{dl} est la capacitance de la double couche et W est la diffusion de Warburg. Dans certains cas où la surface est non-homogène, la capacitance de la double couche peut être remplacée par l'élément appelé "*constante phase element*" (CPE), qui est plus représentative du système étudié.

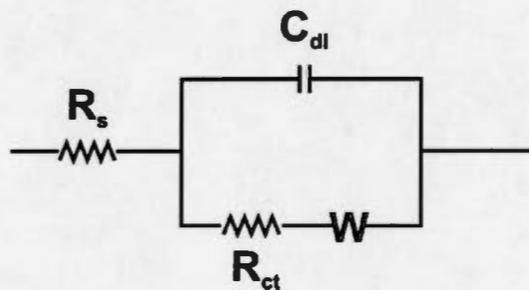


Figure 1.21. Circuit équivalent de Randles

Le déphasage situé entre le vecteur du courant et du potentiel est influencé par une contribution capacitive (Figure 1.22a). Le rapport des amplitudes potentiel/courant détermine le module de l'impédance $|Z|$. L'impédance est la généralisation de la notion de résistance:

$$Z = Z_{Re} + Z_{Im} = \sum R + j \sum X_c \quad [\text{Éq. 31}]$$

Dans le cas d'une résistance pure, $Z = R$ est une grandeur réelle. En revanche, dans le cas d'une capacitance pure, $Z = -jX_c = -j/(\omega C)$ est un nombre imaginaire (Figure 1.22b).

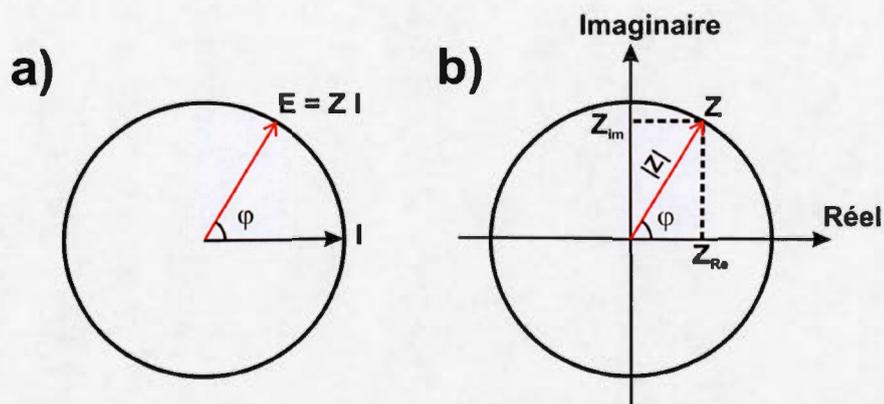


Figure 1.22. a) Représentation vectorielle de la relation entre le courant et le potentiel et b) l'impédance complexe.

Une façon de voir la contribution de la résistance imaginaire et réelle en fonction de la fréquence est par le diagramme de Nyquist. Le diagramme de Nyquist est formé par la résistance imaginaire $-Z_{im}$ sur l'axe des ordonnées en fonction de la résistance réelle Z_{Re} sur l'axe des abscisses. En général, en faisant varier la fréquence du potentiel sinusoïdale appliquée, le diagramme de Nyquist présente à de hautes fréquences un demi-cercle caractéristique suivi d'une remontée de la résistance imaginaire associée à la diffusion de Warburg (Figure 1.23). (Bard & Faulner, 2001)

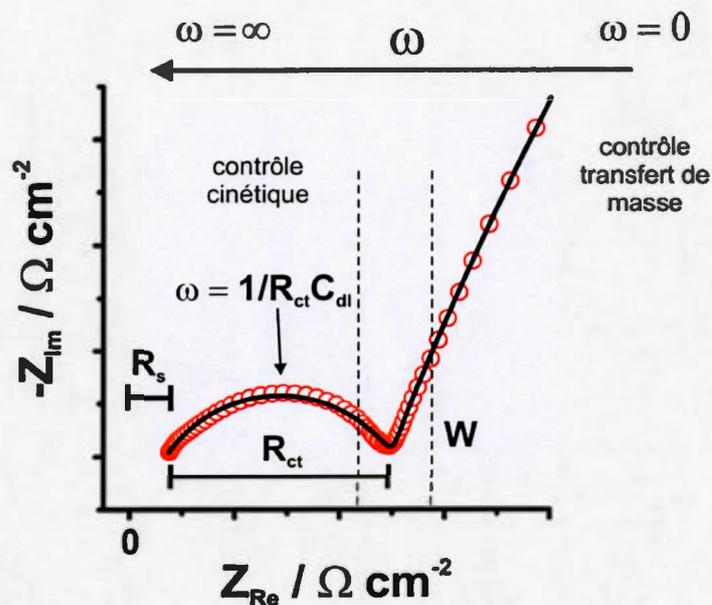


Figure 1.23. Représentation d'un diagramme de Nyquist.

La résistance liée à l'électrolyte R_s correspond à la valeur Z_{Re} initiale. La fréquence maximum du demi-cercle, *i.e.* à la plus haute valeur de $-Z_{Im}$, correspond à $1/R_{ct}C_{dl}$. Le demi-cercle correspond à la partie cinétique de la réaction électrochimique et permet de déduire la résistance au transfert de charge R_{ct} par la distance entre les deux minima. Par exemple, dans un système cinétiquement lent, une grande valeur de R_{ct} est observée et cette région est dominée par le transfert de masse. À l'opposé, si R_{ct} est négligeable comparativement à la résistance ohmique et à l'impédance de Warburg, la cinétique est plus rapide et le transport de masse est la limitation majeure.

La méthode d'impédance a été utilisée pour étudier l'intervalle de potentiel auquel le polymère conducteur est dédopé. Contrairement à un collecteur de courant en aluminium, la conductivité électronique d'un polymère conducteur dépend du voltage opérationnel. Pour un polymère conducteur de type p , un potentiel négatif dédope et

le rend neutre, ce qui le transforme en isolant. Cette propriété peut être étudiée en observant la variation de la résistance de transfert de charge R_{ct} à différents potentiels entre 2.2 V à 4.2 V vs Li/Li⁺.

1.7 Objectifs

Le but de cette thèse est de proposer des solutions pour améliorer la densité énergétique provenant d'une batterie lithium-ion. La première approche est la conception d'une nouvelle électrode composite, avec comme objectif final de diminuer la masse des composants non-électroactifs. Pour se faire, une électrode composite PEDOT/LiFePO₄ a été synthétisée par la méthode d'électropolymérisation D3PIE. En utilisant un polymère conducteur comme support pour les particules de LiFePO₄, la fonction d'agent liant et de collecteur de courant sont combinées. La caractérisation a été effectuée par microscopie électronique à balayage et par analyse thermogravimétrique. Les performances électrochimiques de l'électrode composite ont été étudiées par le cyclage dans une pile de type bouton et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La combinaison de ces analyses permettront de:

- Observer la morphologie et la qualité de l'homogénéité de la dispersion des particules à l'intérieur et à la surface du polymère conducteur.
- Quantifier le ratio du matériau actif LiFePO₄ dans l'électrode composite PEDOT/LiFePO₄.
- Connaître les performances électrochimiques *i.e.* la capacité et la stabilité de l'électrode composite.
- Connaître la dépendance du potentiel vs la conductivité électronique du PEDOT par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La deuxième approche consiste à étudier le matériau actif $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ afin de pouvoir l'améliorer par la suite. La substitution de 70% de manganèse procure une densité énergétique supérieure à 15% comparativement au LiFePO_4 . Toutefois, la substitution avec le manganèse a des répercussions sur le mécanisme de délithiation et relithiation. Le but est d'étudier l'évolution structurale du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ à différents stades de délithiation/relithiation. Par la suite, des études de cinétique pendant la décharge (relithiation) permettront d'identifier les mécanismes mise en jeu. Cette étape sera effectuée par une approche de relithiation chimique, en utilisant des agents réducteurs par opposition à la voie électrochimique sur une électrode composite. La voie chimique permet en effet d'étudier le matériau actif sans interférences des autres composants. Deux voies chimiques de réduction seront étudiées. La première façon sera l'étude sélective de la relithiation effectuée par spectroscopie UV-visible, qui est possible par le choix de l'agent réducteur. La deuxième réaction par voie chimique a été découverte pour la relithiation effectuée en utilisant l'hydrazine sous forme vapeur.

La combinaison de ces analyses permettra de:

- Comprendre la transformation structurale pendant la charge et la décharge.
- Obtenir la vitesse maximale de décharge d'un matériau hautement substitué en manganèse.
- Identifier la réduction sélective de Mn^{3+} et Fe^{3+} , ce qui procura des informations sur l'effet de la substitution comparativement au FePO_4 .
- Étudier la réaction gaz-solide, qui offre la possibilité d'effectuer des études à haute vitesse de décharge de façon dynamique.

Les résultats qui ont obtenus pendant cette thèse seront présentés sous forme d'articles scientifiques.

CHAPITRE I

CONDUCTIVE POLYMER FILM SUPPORTING LiFePO_4 AS COMPOSITE CATHODE FOR LITHIUM ION BATTERIES

RÉSUMÉ

Un composé hybride formé du PEDOT et d'un matériau actif, le phosphate de fer lithié (LiFePO_4), a été synthétisé et utilisé comme électrode composite pour les batteries lithium ion.

L'électrode composite PEDOT/ LiFePO_4 a été préparée par électropolymérisation interfaciale dynamique à trois phases. Un des avantages de cette technique est l'utilisation de l'électrode formée sans modification dans une batterie lithium-ion. La caractérisation de l'électrode composite PEDOT- LiFePO_4 a été effectuée par microscopie à balayage électronique et analyse thermogravimétrique. Les performances électrochimiques ont été étudiées par cyclage galvanostatiques et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats des travaux ont été publiés dans la revue scientifique *Journal of Power Sources*.

Trinh N.D., Saulnier M., Lepage D., Schougaard S.B. (2013). Conductive polymer film supporting LiFePO_4 as composite cathode for lithium ion batteries. Journal of Power Sources, 221, 284-289

Contribution des auteurs:

Ngoc Duc Trinh

L'auteur principal a écrit la première version du manuscrit, a corrigé et complété le texte, a dessiné les figures et a effectué la recherche bibliographique. Il a exécuté les analyses électrochimiques, la caractérisation des matériaux et le traitement des résultats.

Mathieu Saulnier

Le co-auteur a effectué les analyses de microscopie électronique à balayage et a participé à la discussion.

David Lepage

Le co-auteur a réalisé les premiers tests électrochimiques et a participé à la discussion.

Steen Brian Schougaard

Le co-auteur a effectué la supervision du projet, a participé à l'interprétation des résultats et a révisé le manuscrit.

Conductive Polymer Film Supporting LiFePO₄ as Composite Cathode for Lithium Ion Batteries

N.D. Trinh, M. Saulnier, D. Lepage, S.B. Schougaard*

Université du Québec à Montréal, Quebec Centre for Functional Materials, Case postale 8888 Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

* Corresponding author. Tel.: +1 514 987 3000; fax +1 514 987 4054.

E-mail address: schougaard.steen@uqam.ca (S.B. Schougaard).

Abstract

Free-standing Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-LiFePO₄ composite films were successfully prepared by dynamic three phase interline electropolymerization (D3PIE). These films were used without further modification as the positive electrode in standard lithium ion batteries. As such, this new process eliminates all electrochemically inactive materials (carbon, polymer binder and current collector) used in conventional composite cathodes. The PEDOT-LiFePO₄ composite film offers a discharge capacity of 75 mAh g⁻¹ at the C/10 rate and high capacity retention at the C/2 rate. When reporting this value to the relative amount of LiFePO₄ in the PEDOT-LiFePO₄ composite film, the discharge capacity reached 160 mAh g⁻¹, close to the theoretical maximum value (170 mAh g⁻¹). As such, this approach yield highly functional hybrid free-standing conductive polymer/active material composite cathode with controllable size and structure.

Keywords: Dynamic three phase interline electropolymerization, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), LiFePO₄, Composite film, Lithium ion batteries

1. Introduction

Lithium ion batteries are used in a wide range of applications from small portable electronic devices to hybrid electric vehicles (HEVs) or electric vehicles (EVs) (Karden, *et al.*, 2007; Li, *et al.*, 2009; Notter, *et al.*, 2010). Among several components in the lithium ion batteries, cathode materials have attracted much attention in recent years (Fergus, 2010). Introduced in 1997 by Padhi *et al.*, olivine structured LiFePO_4 has emerged as one of the most promising cathode materials for the next generation of lithium ion batteries (Padhi, *et al.*, 1997). LiFePO_4 is highly attractive as it is relatively inexpensive and environmentally benign (Wang, *et al.*, 2011). Further, great stability of this material is provided by the strong covalent bond between P-O (Padhi, *et al.*, 1997). However, this material exhibits low ionic and electronic conductivities and tremendous efforts have been made to overcome these problems (Park, *et al.*, 2010). One way to improve the intrinsic problem of low ion diffusivity is downsizing and controlling the morphology of the particle to decrease length of the lithium ion diffusion pathway inside the particle (Bruce, *et al.*, 2008; Wang, *et al.*, 2010). Moreover, several research groups have focused their works on applying a conductive coating such as carbon to the particle surface, so as to increase the electronic conductivity (Huang, *et al.*, 2006; Ravet, *et al.*, 2001; Shin, *et al.*, 2006). But still a considerable quantity of carbon has to be added to practical composite electrodes to improve their electronic conductivity (Dominko, *et al.*, 2003). This carbon is not electrochemically active, and thus entails a decrease of the practical storage capacity of the cathode.

An alternative way to improve the electronic conductivity is the use of conductive polymers, which show a positive effect on the performance of LiFePO_4 (Park, *et al.*, 2007; Wang, *et al.*, 2005). In particular, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is attracting a lot of attention for its conductivity, mechanical flexibility, thermal

stability and its ability to improve lithium ion accessibility and the diffusion pathway within a battery cathode (Dinh, *et al.*, 2011; Zhan, *et al.*, 2008). Previous works showed the preparation of a conductive coating by mixing LiFePO₄ nanorods in a PEDOT colloidal solution (Vadivel Murugan, *et al.*, 2008). One particular attractive way to form PEDOT coating consists of using the intrinsic oxidative power of Li_(1-x)FePO₄ as the driving force for the polymerization (Lepage, *et al.*, 2011). However, to render these particles functional in a battery require the use of a current collector, typically an aluminum foil and a binder, which serves to hold together the particles. Clearly, these components cannot store charge. It would therefore be highly desirable to remove the current collector by developing an ion and electron conductive matrix/electroactive particle composite that is self-contained *i.e.* free standing.

Recently, a new method showed the possibility of synthesizing free-standing PEDOT films by dynamic three phase interline electropolymerization (D3PIE) using a biphasic aqueous/organic system, where the electrode is immersed through the interface (Zhu, *et al.*, 2011). The organic dichloromethane phase and aqueous phase contains the monomer and the doping electrolyte (BF₄⁻, ClO₄⁻, *etc*), respectively. The electrode is subjected to an oxidative overpotential and the electron, ion and monomer transfer processes operate simultaneously around the electrode to form the polymer film at the aqueous/organic interface. The horizontal size of the polymer is controlled by the reaction time at constant potential. The corresponding PEDOT film shows excellent electronic conductivity and flexibility. Moreover, this method produces in short time (~0.1 cm² min⁻¹) PEDOT film with high porosity.

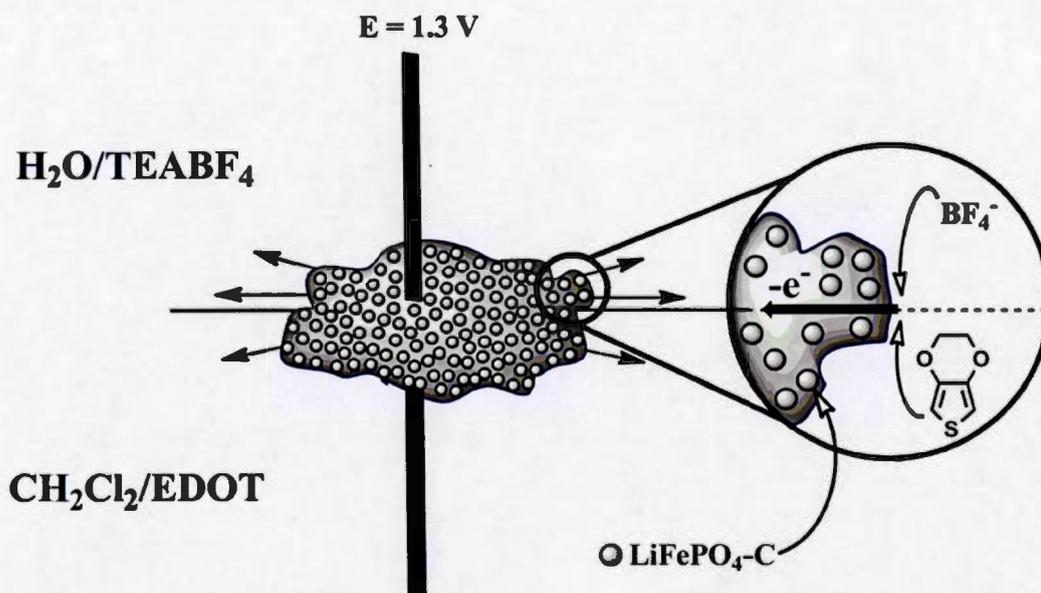


Figure 1. Scheme of the D3PIE method in dynamic growth with LiFePO_4 at the water/dichloromethane interface.

In this work, D3PIE method was used to prepare the conductive polymer to support LiFePO_4 particles. While the polymer is growing along the interface, it incorporates LiFePO_4 particles (density: 3.6 g cm^{-3}) suspended in the aqueous phase (Figure 1). The significant advantage of this one step technique is that the PEDOT- LiFePO_4 films are easily removed from the reactional media and can be used as obtained in standard coin cell batteries.

The PEDOT- LiFePO_4 composite films produced in this work were characterized by scanning electron microscopy (SEM) to examine the morphology, thermogravimetric analysis (TGA) to determine the PEDOT/ LiFePO_4 ratio, while electrochemical performance of PEDOT- LiFePO_4 films were examined using chronopotentiometry.

2. Material and methods

3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) (AK Scientific 99 %), dichloromethane (CH_2Cl_2) (EMD Chemical grade ACS) and tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF_4) (Alfa Aesar 99 %) were used as received. Commercial grade $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ was generously donated by Phostech Lithium Inc. (St-Bruno-de-Montarville, Canada). The LiFePO_4 sample was dried at 60 °C under vacuum overnight before analysis.

Electropolymerization at constant potential was performed using a Bio-Logic VMP3 potentiostat. The reference electrode was Ag/AgCl (3 M NaCl) (Basi) and the counter electrode consisted of reticulated vitreous carbon (RVC) foam, 3 % density (ERG Materials and Aerospace Corp.) with a porosity of 30 PPI connected to a platinum wire. A 0.9 mm diameter graphite rod served as working electrode and was vertically immersed into the water/dichloromethane solution. The reference and counter electrode were immersed only in the aqueous phase. An aqueous solution of 0.1 M TEABF_4 and a 0.1 M EDOT in dichloromethane solution were used to prepare PEDOT films. For the PEDOT- LiFePO_4 films, a 5 m/m-% $\text{LiFePO}_4/0.1$ M TEABF_4 in H_2O suspension solution was prepared and sonicated during 10 minutes to eliminate aggregates. The solution was poured on the organic phase and the LiFePO_4 particles slowly decanted to cover the entire water/dichloromethane interface. The reaction lasted 30 minutes at a constant potential of 1.3 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl) to obtain a disk shaped film with an approximate diameter of 1 cm. The PEDOT- LiFePO_4 films were washed by deionised water (5 x 10 mL) followed by acetonitrile (5 x 10 mL). The films were dried at 60 °C under vacuum overnight, before further use.

The morphology of the PEDOT- LiFePO_4 films was determined by a JEOL JSM840 scanning electron microscopy using a SEI detector and 5.0 kV acceleration voltage.

Thermogravimetric analyses were performed under air using a Seiki Instrument Inc. TG/DTA6200, (temperature profile: 30-600 °C (3 °C min⁻¹); 600 °C (60 min); 600 °C-30 °C (6 °C min⁻¹)). The conductivity measurement was performed by the Van der Pauw method using a homemade measuring station (Keithley system: 7001 switch system, 6220 precision current source and 2000 multimeter). The thickness of the composite film was measured by a Mitutoyo 7326S thickness gage. The electrochemical performances of PEDOT-LiFePO₄ films were determined with CR2032-type coin cells using metallic lithium (Alfa Aesar 99.9 %) as the anode. The electrolyte was 1 M LiPF₆ in a 1:1 ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) mixture (Novolyte Technologies) and Celgard 2500 was used as the separator. The cells were assembled in an argon atmosphere glove box (H₂O < 1 ppm, O₂ < 1 ppm).

Electrochemical testing was performed by galvanostatic cycling with the voltage range of 2.2-4.2 V vs. Li/Li⁺ at room temperature using a BST8-MA 8 channels battery analyzer. An open circuit rest period was imposed during one hour after every charge/discharge process. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed using a Bio-Logic VMP3 potentiostat on PEDOT-LiFePO₄ composite film at a series of fixed potentials between 2.2-4.2 V vs. Li/Li⁺. The coin cell battery was charged at constant current of C/5 until reaching the desired potential. Then, the voltage was kept constant until the current fluctuation was lower than 0.01 mA (~4 hours). AC amplitude of 5 and 10 mV was applied in a frequency range of 100 kHz-0.01 Hz. Spectra collected with 5 vs. 10 mV were identical within the experimental error (< 1 %).

3. Results and discussion

3.1 Electropolymerization of PEDOT and PEDOT-LiFePO₄ films by potentiostatic mode

Figure 2 shows the current-time profiles of the electropolymerization of PEDOT and PEDOT-LiFePO₄ films by chronoamperometry. As the polymer grows, the charge transfer occurs at the circumference of the formed PEDOT film. The PEDOT-LiFePO₄ sample shows higher current compared to pure PEDOT for the duration of the polymerization. This is expected as LiFePO₄ particles included in the conductive polymer will undergo at least partial oxidation, and thus contribute to the current profile. When the polymerization last for more than 30 minutes, the film thickness starts to increase while diameter cease to augment. At this point, the polymer has vertical preferential growth. It is supposed that this phenomenon is caused by the ohmic drop between the electrode and the radial point of the film. The typical PEDOT film conductivity was 5.8 S cm⁻¹, as obtained by the 4-point probe technique.

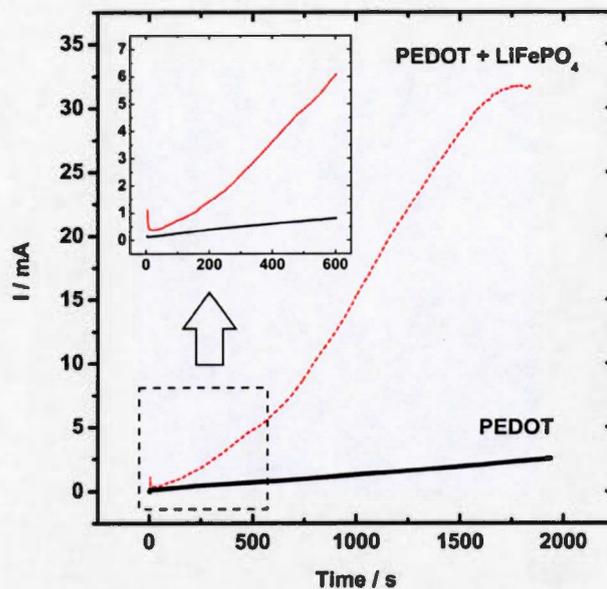


Figure 2. Current-time profiles of PEDOT in 0.1 M TEABF₄ in H₂O/0.1 M EDOT in CH₂Cl₂ (—) and PEDOT-LiFePO₄ films in 5 wt.% LiFePO₄ in 0.1 M TEABF₄ in H₂O/0.1 M EDOT in CH₂Cl₂ (---) during 30 minutes at constant potential of 1.3 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl) by D3PIE method. In inset, the current-time profiles for the first 10 minutes.

3.2 Morphology of the PEDOT and PEDOT-LiFePO₄ films

The choice of electrolyte is important, as it influences the morphology strongly (Zhu, *et al.*, 2011). Utilization of ClO₄⁻ anion inverses the morphology compared to BF₄⁻ anion, *i.e.* for ClO₄⁻ the organic phase side showed great porosity while the aqueous phase showed a smooth/dense morphology.

SEM micrographs of PEDOT and PEDOT-LiFePO₄ films doped with BF₄⁻ anion (Figure 3) reveal the microstructure, of the side toward the organic phase, to be a dense microglobular film with low porosity. Inversely, for the side toward the aqueous phase, a highly porous morphology with many cavities present throughout

the surface. This morphology of the polymer structure is ideal for polymerizing PEDOT in presence of LiFePO_4 particles. A highly porous polymer allows more LiFePO_4 particles to be included in the film, which confers to an increase of the energy density. Moreover, the high porosity facilitates the accessibility for the electrolyte.

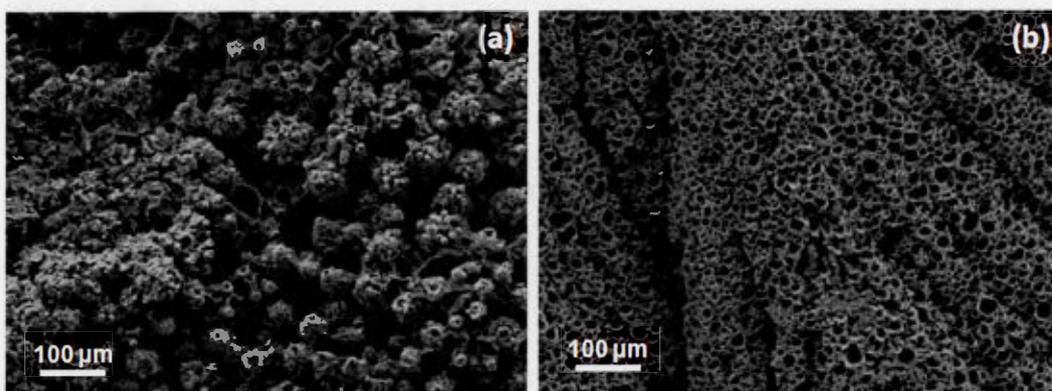


Figure 3. SEM micrographs at 150X of PEDOT film of the side toward the (a) organic phase and (b) aqueous phase prepared at constant potential.

In Figure 4 (a), the polymer clearly demonstrates the porosity of the aqueous phase. The pores size varies between less than a micron to $\sim 5 \mu\text{m}$ of diameter. Well-dispersed individual LiFePO_4 are clearly visible around the micropores in Figure 4 (b). Figure 4 (c) shows the side toward the organic phase and demonstrates smooth edges of the pores. Importantly, LiFePO_4 particles were included differently on this side compared to the aqueous side of the PEDOT film (Figure 4 (d)). In this case, the LiFePO_4 particles were attached to the smooth edges without incorporation into the polymer. The average thickness of the composite film was $\sim 350 \mu\text{m}$ and the total weight per area is 2.3 mg cm^{-2} .

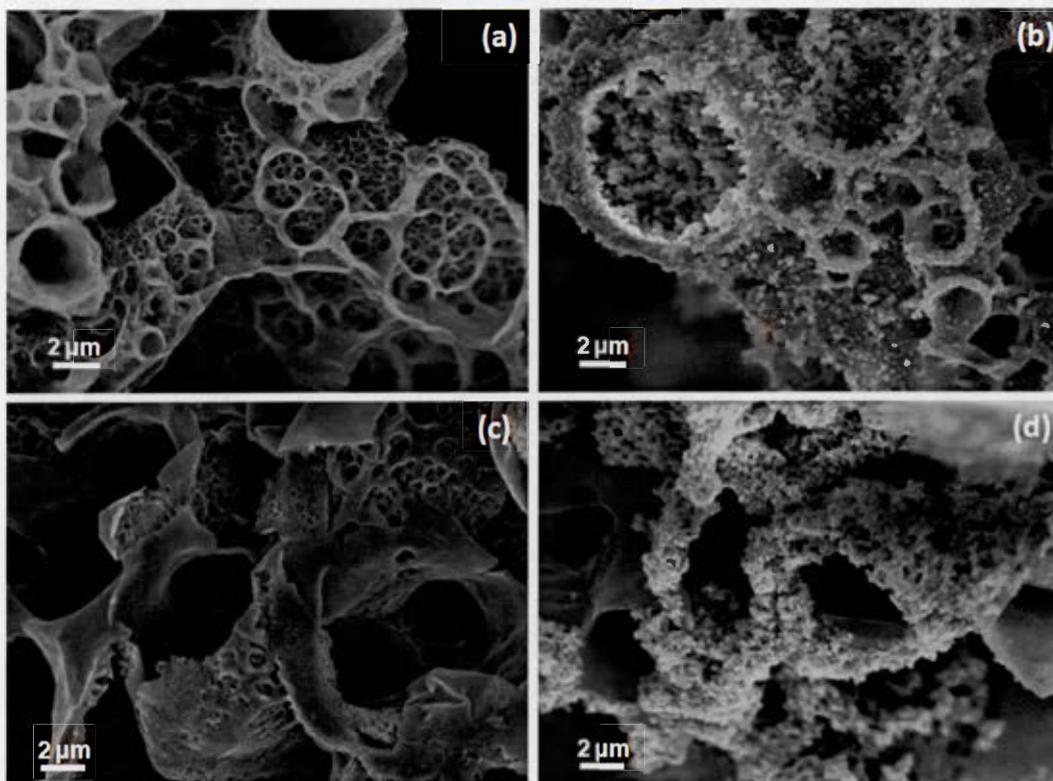


Figure 4. SEM micrographs of side toward the aqueous and organic phases of PEDOT (a-c) and PEDOT-LiFePO₄ (b-d) films prepared at constant potential of 1.3 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl).

3.3 Thermogravimetric analyses

To quantify the amount of LiFePO₄ in PEDOT-LiFePO₄ composite film, thermogravimetric analyses were undertaken for PEDOT, LiFePO₄ particles and PEDOT-LiFePO₄ under oxidizing (air) condition. The 1.5 % gain of weight for LiFePO₄ is due to the oxidation of LiFePO₄. In comparison, PEDOT suffers a 100 % mass loss due to its reaction into volatile molecules. The amount of LiFePO₄ in PEDOT-LiFePO₄ composite film is therefore directly related to the difference

between these samples. As such, the 35 wt.% residual mass for the PEDOT-LiFePO₄ sample corresponds to a LiFePO₄ mass fraction of 33.5 wt.%.

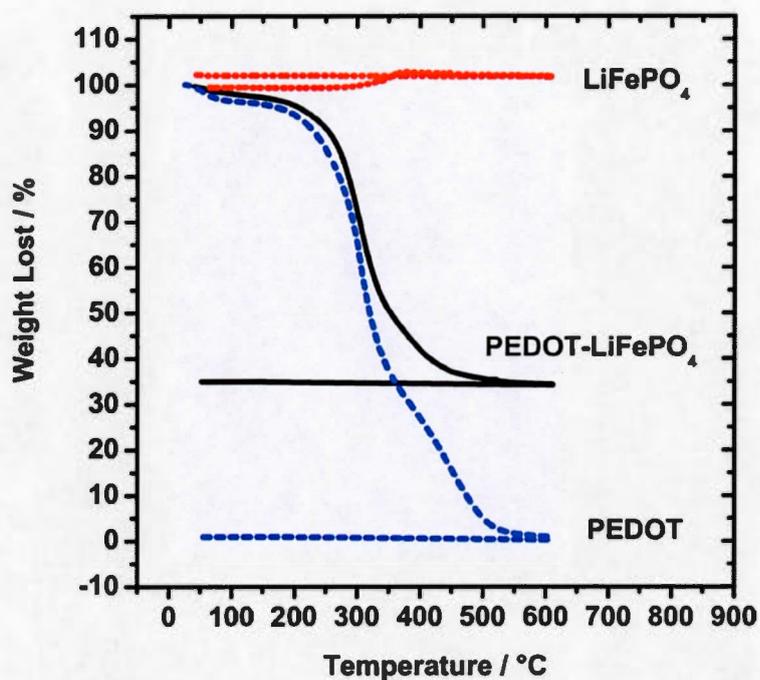


Figure 5. Thermograms of PEDOT (---), LiFePO₄ (---) and PEDOT-LiFePO₄ (—). Analysis parameters: 30-600 °C (3 °C min⁻¹); 600 °C (60 min); 600 °C-30 °C (6 °C min⁻¹).

3.4 Electrochemical performance of PEDOT and PEDOT-LiFePO₄ films

Electrochemical performances were evaluated using standard coin cells. PEDOT and PEDOT-LiFePO₄ films were used directly as the cathode without aluminum current collector, binder or carbon additive. Figure 6 (a) shows the charge/discharge profile of PEDOT film at a C/5 constant current rate in the 2.2-4.0 V vs. Li/Li⁺ voltage range. A cathode discharge capacity of 16 mAh g⁻¹ was obtained, which remained

constant ($\pm 7\%$) during more than 75 cycles (Figure 6 (b)); this confirms the stability of the polymer in the battery environment.

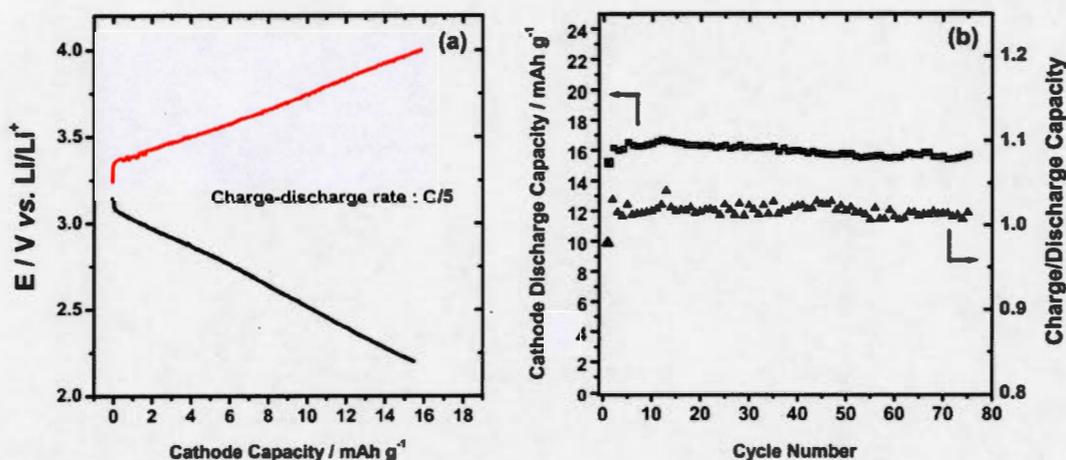


Figure 6. (a) Charge-discharge profiles at C/5 rate and (b) cyclability of PEDOT film.

Figure 7 (a) compares the voltage profile of PEDOT-LiFePO₄ film at different discharge rate of C/10 to 5C, using a fixed charge rate of C/10. As expected, the electrode capacity is improved by incorporating LiFePO₄ particles into the PEDOT film. The PEDOT-LiFePO₄ film exhibits a cathode discharge capacity of 75 mAh g⁻¹ with little difference between the charge and discharge curve at C/10 rate in the voltage range of 2.2-4.2 V vs. Li/Li⁺. By reporting this value to the amount of LiFePO₄ in the PEDOT-LiFePO₄ composite film, the discharge capacity reached ~ 160 mAh g⁻¹, close to the theoretical maximum value of 170 mAh g⁻¹. To compare the practicality of the PEDOT-LiFePO₄ composite film, we compare the capacity to conventional thin-film composite electrodes deposited onto aluminum current collectors. The coating composition includes binder and carbon additive, as well as the active material, in relative ratios, which depend on the application. However,

typically the active material constitutes 80-90 % of the mass (Yu, *et al.*, 2006). The thickness and the density of the coatings also vary according to application; yet, typical loadings are in the 10.8-13.2 mg cm⁻² range for a 60 μm LiFePO₄ electrode. Assuming a typical aluminum current collector thickness of 30 μm (Yu, *et al.*, 2006) this means that the active material constitutes 31-48 % of the total electrode mass depending on the coating thickness (30-60 μm). These values are equivalent to our PEDOT-LiFePO₄ composites, without having completed any optimization of the process.

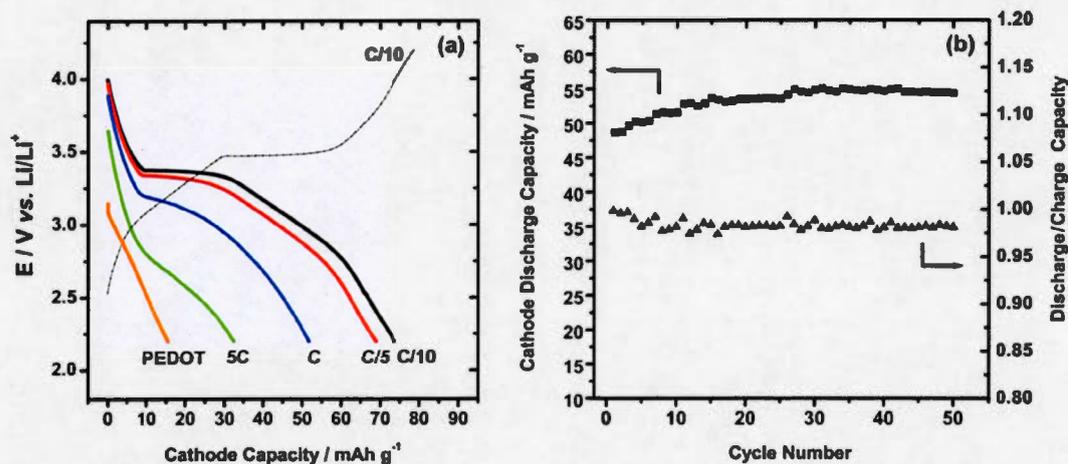


Figure 7. (a) Comparison of different rate capabilities and (b) cyclability at C/2 rate of PEDOT-LiFePO₄.

The discharge curve (C/10) at Figure 7 (a) clearly shows a plateau at 3.4 V vs. Li/Li⁺, as is found for the reinsertion of Li⁺ into Li_(1-x)FePO₄ (Delmas, *et al.*, 2008). After the apparent plateau, the curve slowly decreases, similar to the voltage profile curve of the PEDOT during lithium ions reinsertion. Interestingly, at constant current rate of discharge of one hour (C), the PEDOT-LiFePO₄ film still exhibits a 69 % discharge capacity retention compared to the value at the C/10 rate. Importantly, the

electrochemical tests were performed without adding carbon or binder to the electrode. For faster discharge rates (C and 5C), the plateau slowly disappears most likely due to transport limitation (Yu, *et al.*, 2006). Figure 7 (b) shows the cyclability of the PEDOT-LiFePO₄ film at C/2 rate. The cathode discharge capacity remained virtually unchanged after 50 cycles, revealing a good stability of the material.

Unlike the standard carbon particle/polymer binder matrix, the electronic conductivity of PEDOT is dependent on the electrochemical potential (Ahonen, *et al.*, 2000). Specifically, the undoping of the polymer at reducing potentials will lead to an insulating behaviour. We therefore studied the electronic conductivity at different potentials by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for PEDOT-LiFePO₄ composite film. Importantly, since the electrochemical reaction takes place throughout the thickness of the electrodes, the electronic conductivity of the polymer has profound effect on R_{ct} . Importantly, R_{ct} is only marginally affected by the electrochemistry of LiFePO₄ at potentials above and below the standard potential for the LiFePO₄ insertion/desinsertion reaction (3.4 V vs. Li/Li⁺) (Delmas, *et al.*, 2008). Instead, R_{ct} is dominated by the oxidation/reduction of the polymer. The simplified contact-Randles-film circuit (SCRF) shown in the inset of Figure 8 (a) was used to analyze the impedance spectra of the PEDOT-LiFePO₄ (Atebamba, *et al.*, 2010). The model proposes significance for the selected circuit parameters and is experimentally verified using carefully modeled experiments of LiFePO₄ material. Qualitatively, Figure 8 (a) shows a semicircle for impedance measured at the high frequencies, commonly associated with the charge transfer resistance (R_{ct}). At lower frequencies, the typical diffusion limited Warburg behaviour is observed. The equivalent circuit simulated electrochemical parameters are in good agreement with the experimental results. The Figure 8 (b) shows the charge transfer resistance values obtained at different potentials. The R_{ct} values between 4.2 and 3.0 V vs. Li/Li⁺ remain relatively constant between 200 and 330 $\Omega \text{ cm}^{-1}$, revealing that the conductive polymer

efficiently transport charge in his voltage range. Below 3.0 V vs. Li/Li⁺, R_{ct} drastically increases by a factor of 5. We explain this behaviour by a reduction/undoping of the polymer PEDOT, which leads to a poorly conducting polymer below 3.0 V (Ahonen, *et al.*, 2000). Importantly, this potential threshold is well below the operating voltage of LiFePO₄ and should therefore not affect performance.

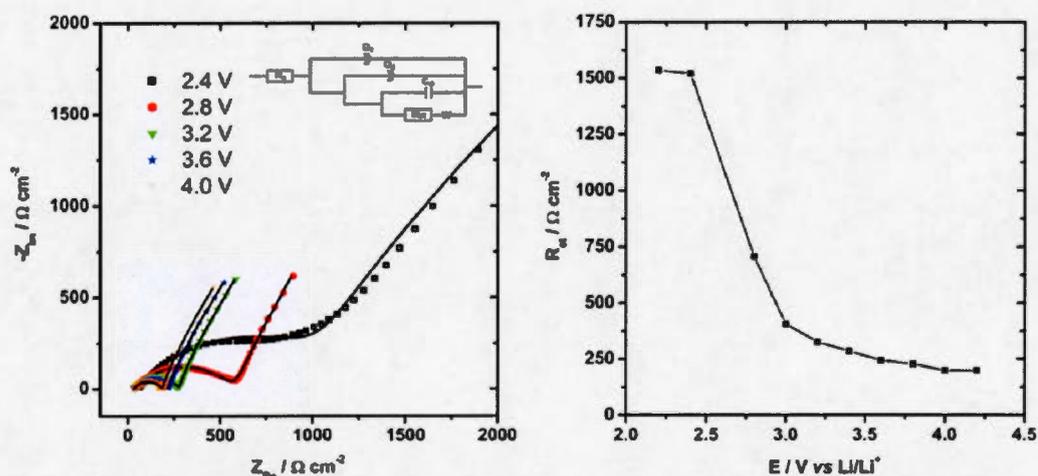


Figure 8. (a) Impedance spectra for the PEDOT-LiFePO₄ film at different potentials (solid line: simulated data). In inset, the equivalent circuit for the electrode and (b) charge transfer resistance at different potentials.

4. Conclusion

In this work, free-standing PEDOT-LiFePO₄ films were successfully prepared by D3PIE method. The PEDOT provides mechanical support for the incorporated LiFePO₄ particles. This technique is interesting as the composite films are easily removed from the reactional medium and can be used directly as the cathode in lithium ions batteries. Moreover, the electrochemical inactive materials required in

conventional composite cathodes have been eliminated. The electrochemical measurements demonstrate that the PEDOT-LiFePO₄ film achieves a discharge capacity of 75 mAh g⁻¹ at the C/10 rate and exhibits excellent cyclability in lithium cells. The high discharge capacity of ~160 mAh g⁻¹ is preserved when referring to the relative amount of LiFePO₄ in PEDOT-LiFePO₄ film. The preliminary results reported here open a new avenue to explore for the development of ionic/electronic conducting support structures for LiFePO₄ particles.

CHAPITRE II

STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL CYCLING

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude est d'identifier et de comprendre les différents mécanismes de transition de phase impliqués lors de délithiation/relithiation du matériau d'un point de vue thermodynamique. Des électrodes composites de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ ont été cyclées afin d'obtenir différentes concentrations de Li^+ dans le solide. La poudre provenant des électrodes composites a été caractérisée par diffraction des rayons-X et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les diffractogrammes ont été traités par l'affinement de Rietveld pour suivre l'évolution des paramètres de la maille et de quantifier les fractions des phases *olivine* et *hétérosite* à différentes compositions de Li^+ . La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons-X. La combinaison de ces deux techniques a permis de proposer un mécanisme de délithiation/relithiation. Les résultats de ce projet seront présentés sous forme d'un article scientifique qui est en préparation.

Trinh N.D., Ai Z.W., Liang G., Schougaard S.B. (2015). Structural phase transition in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained by electrochemical cycling.

Contributions des auteurs:

Ngoc Duc Trinh

L'auteur principal a écrit la première version du manuscrit, a corrigé et complété le texte, a dessiné les figures et a effectué la recherche bibliographique. Il a exécuté les analyses électrochimiques, la caractérisation des matériaux et le traitement des résultats.

Zhen Wei Ai

Le co-auteur a effectué la caractérisation des matériaux par diffraction des rayons-X et la quantification des ions Li^+ par spectroscopie d'émission atomique.

Guoxian Liang

Le co-auteur a fourni les échantillons et a participé à l'interprétation des résultats.

Steen Brian Schougaard

Le co-auteur a effectué la supervision du projet, a participé à l'interprétation des résultats et a révisé le manuscrit.

Structural phase transition in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained by electrochemical cycling

N.D. Trinh ^a, Z.W. Ai ^a, G. Liang ^b, S.B. Schougaard ^{a*}

^aUniversité du Québec à Montréal, Quebec Centre for Functional Materials, Case postale 8888 Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

^bJohnson Matthey Battery Materials Ltd, 280 ave. Liberté, Candiac, Québec J5R 6X1, Canada

*Corresponding author. Tel.: +1 514 987 3000, ext. 3911.

E-mail address: schougaard.steen@uqam.ca (S.B. Schougaard)

Abstract

$\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 1.0$) samples obtained by electrochemical cycling were investigated by powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The purpose of this work is to map phase transition information for samples at quasi equilibrium *i.e.* after a long relaxation time. The required high precision solid Li^+ content was determined by atomic emission using the standard addition method. From XRD analysis of the charging cycle samples, the phase diagram was shown to exhibit a solid solution ($0 \leq x \leq 0.42$), followed by a two phases system exhibiting both *olivine* and *heterosite* structures ($0.42 < x \leq \sim 0.91$) and finally above $x \sim 0.91$ the *olivine* phase is no longer detectable. The same basic pattern was found during the discharge process. Combined analysis of FTIR spectra and XRD data showed a strong correlation, where vibration bands at 690 and 600 cm^{-1} could be uniquely attributed to the *heterosite* structure.

1. Introduction

The electric vehicles demand is constantly growing, leading to a reduction of greenhouse gas emissions as a positive consequence.(Graham-Rowe, *et al.*, 2012) However, to become even more attractive, this technology needs to be further improved. One of the main issues that remain is the autonomy *i.e.* the distance that the electric vehicle can reach with a fully charged battery. To overcome this challenge, intensive efforts are made to increase the energy density for the next generation of positive electrode materials.(Poullikkas, 2015) As an example, lithium iron phosphate, LiFePO_4 , provides a theoretical energy density of $\sim 586 \text{ Wh kg}^{-1}$ vs a lithium anode.(Padhi, *et al.*, 1997) Since the energy density provided by LiFePO_4 may be insufficient for the long range transportation demand, one approach to consider is the partial substitution of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox couple by another 3d transition metal with a higher redox potential (Mn, Co and Ni) thereby providing a higher energy density.(Nam, *et al.*, 2009; Wang, *et al.*, 2008) Substituted $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ represents a promising candidate for positive electrode material because of the combination of the high rate electrochemical performance of LiFePO_4 and the higher operational voltage from the $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ redox couple ($4.10 \text{ V vs Li/Li}^+$).(Martha, *et al.*, 2009) However, substituted materials necessary imply modifications in the intrinsic properties, which leads to different phase transformation mechanisms compared to pure LiFePO_4 .(Malik, *et al.*, 2009)

The equilibrium mechanism of delithiation/lithiation of LiFePO_4 occurs *via* a two phase mechanism. The two phases are described as a Li-rich (*olivine*) and Li-poor (*heterosite*) regions, respectively, with a solid solution at both end members of the Li_xFePO_4 phase diagram.(Dodd, *et al.*, 2006; Laffont, *et al.*, 2006)According to the Domino-cascade model, the Li^+ diffusion only occurs along the *b* axis of the unit cell, while the boundary moves along the *a* axis.(Delmas, *et al.*, 2008) In contrast to this

model, a non-equilibrium solid solution mechanism is possible, demonstrated by both theoretical calculations and experimental observations.(Delacourt, *et al.*, 2005; Gibot, *et al.*, 2008; Malik, *et al.*, 2011) This latter mechanism is kinetically favorable because the lithium ion is free to move inside the structure, avoiding both lattice strain at the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ interface and the formation of nucleation sites.(Khawam & Flanagan, 2006) Many studies have been performed to examine and understand the phase transition mechanisms in the solid under dynamic conditions and at the equilibrium for LiFePO_4 , which has allowed for many interesting observations, and comparable studies should be considered in the case of a substituted system such as $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ (Liu, *et al.*, 2014; Liu, *et al.*, 2013; Orikasa, *et al.*, 2013; 2013; Wang, *et al.*, 2011; Yu, *et al.*, 2012). Ideally, a uniform dispersion of the Mn^{2+} and Fe^{2+} redox centers should be found in the material so that properties can be estimated by inter or extrapolation. However, it may be not the case since Huang *et al.* demonstrated by X-ray absorption spectroscopy, first-principles calculations and energy dispersive X-ray spectroscopy that their $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ samples were actually composed of individual domains of LiFePO_4 and LiMnPO_4 .(Huang, *et al.*, 2014)

To examine the structural evolution, both dynamic and equilibrium measurements need to be carefully carried out. An overview of the literature demonstrated a strong dependence of the different proposed mechanisms on Mn/Fe ratio in $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$.(Bezza, *et al.*, 2015; Hong, *et al.*, 2011; Huang, *et al.*, 2014; Wang, *et al.*, 2015) The majority of these studies were performed under dynamic conditions, which provides useful information about *in situ* phase transformation.(Bramnik, *et al.*, 2005; Nam, *et al.*, 2009; Perea, *et al.*, 2012; 2012; Ravnsbæk, *et al.*, 2014) Another important factor to consider is the structural relaxation after the electrochemical polarization. Recent works points to important structural rearrangements that occur during the relaxation after imposing high and low current.(Satou, *et al.*, 2014; Satou, *et al.*, 2015) Conversely, *ex situ* X-ray diffraction (XRD) is an interesting technique

to observe the material at a close to equilibrium state *i.e.* after a long time relaxation period. Yamada *et al.* performed an exhaustive structural analysis using chemical delithiation on different $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ compositions. (Yamada, *et al.*, 2001; 2001) But still few studies based on systematic investigations of numerous samples of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ at different Li^+ content obtained by electrochemical cycling. To understand the phase transition mechanism, the aim of this work is to study the structural behaviour of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ at different stage of charge/discharge using *ex situ* XRD and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The particularity of this work is the approach to quantify the Li^+ concentration in the solid, which is systematically obtained by atomic emission spectroscopy using the standard addition method rather than assuming 100% coulombic efficiency for the Li^+ insertion/extraction reaction. Moreover, the delithiation (charge) or relithiation (discharge) are performed *via* electrochemical cycling using a composite electrode in a typical battery system.

2. Experimental section

2.1. Material characterization

Carbon coated $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (LMFP) powder was provided by Johnson Matthey Battery Materials Ltd (Candiac). The ratio of carbon was determined by CHNS elemental analysis by an EAS1108 from Fisons Instruments. Transmission electron microscopy (TEM) was performed with a JEOL JEM-2100F with an acceleration voltage of 200 keV. The powder has been previously suspended in methanol by using an ultrasonic bath and a carbon grid was immersed in the solution. The methanol was evaporated to obtain a particle deposition on the grid. The powder was characterized by *ex situ* X-ray diffraction using a Phillips X'Pert Pro diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation (1.5418 Å). The current and voltage were 40 mA and 50 kV respectively with a step size of $0.015^\circ \text{ s}^{-1}$ in the 2θ range of $15\text{-}75^\circ$. All the diffractograms

obtained were analyzed by Rietveld refinement using Fullprof 3.2 software.(Rietveld, 1969) Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed on a Nexus 670 FTIR Nicolet. A mixture of ~1 mg of the material and 300 mg of KBr (Fischer Scientific) was grinded to obtain a homogeneous powder. A hydraulic press was used to form a pellet of ~1 mm thickness. The acquisition was performed in the spectral range of 1500-300 cm^{-1} with a total of 32 scans combined for each spectrum. The lithium content in the solid samples was obtained by dissolving 8-10 mg of the electrode powder in 20 mL of boiling concentrated nitric acid (Caledon). The mixture was allowed to react for one hour or until complete dissolution. The solution was filtered with a syringe equipped with a 20 μm filter. The sample was diluted to fit within a calibration curve spanning concentrations between 0.1 to 0.6 ppm of Li^+ (Alfa Aesar standard solution). The acquisition was performed using a Varian SpectrAA 220 FS at 670.8 nm wavelength. Standard addition method was used to quantify the lithium concentration in the sample mainly to avoid possible interference from the electrode matrix. The Li^+ concentration of the sample was then calculated by extrapolating the linear curve of the intensity obtained by a minimum of four solutions. Inductive coupled plasma spectroscopy (ICP, Thermo 6500 Dual View) is used to quantify the iron, manganese and phosphorous contents of the starting material at 259.9, 257.6 and 177.4 nm respectively. The sample was diluted to fit in the calibration curve of the respective element spanning from 0.5 to 5 ppm for the Fe, Mn and P elements, in a 5 % HNO_3 medium (SpectraPure, Fisher Alfa Aesar and standard solutions respectively).

2.2. Electrochemistry procedure

The electrodes were made by preparing a slurry composed of 80 % of active material, 12 % of acetylene black (MTI Corp.) and 8 % of PVDF (Kynar KF Polymer W#1100) in N-methylpyrrolidone (NMP, Alfa Aesar 99.5 %). The mixture was

stirred using a roller mill for 24 hours to obtain a uniform suspension. The slurry was casted into an aluminum current collector (MTI Corp.) with a film applicator (BYK-Gardner USA) adjusted to 90 μm . The composite electrode was dried at 60°C at atmospheric pressure for two hours and then under vacuum at 60°C for 24 hours. From the obtained electrode, rectangles of specific dimension (6 cm \times 3.5 cm) were cut. The upper portion of the composite was scratched from the electrode (2 cm), freeing space for electrical connection. The geometric area electrodes immersed in the electrolyte was estimated at 14 cm². The average thickness (\sim 70 μm) of the electrodes was measured by a Mitutoyo 7326S thickness gage, for an active material loading of 1.1 to 1.4 mg cm⁻².

The electrochemical delithiation/relithiation was performed in a home made three electrode cell using a Bio-Logic VMP3 potentiostat. The electrochemical cell was composed of an inner fritted container accommodating the reference and working electrodes in the electrolyte solution composed of 0.5M LiClO₄ (Alfa Aesar 99.8%) in propylene carbonate (Sigma Aldrich 99.9%). The reference electrode was a piece of Li foil (Alfa Aesar 99.95%) in a glass tube with a Vycor frit containing the electrolyte solution. The counter electrode was a piece of Li foil (1.5 cm \times 6 cm), placed directly underneath the fritted inner container in the outer beaker. All the experiments were performed in an argon filled glove box.

For the charging process, the working electrode was subjected to a constant current at C/10 with an upper cut-off at 4.35 V vs Li/Li⁺. Charging was carried out for times varying between 30 minutes to 10 hours, in order to obtain various Li⁺ contents in Li_(1-x)Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ (0.00 < x \leq 1.0). To completely delithiate some of the samples, a second step was added consisting in imposing a constant potential at 4.35 V vs Li/Li⁺ for 48 hours. A similar procedure was performed for the discharge process, while the cathodic current was imposed during different reaction times. Finally, the working

electrode was removed from the reactional media and rinsed with anhydrous acetonitrile (Sigma Alrich 99.9%) in the glove box. The electrodes were dried at 60°C under vacuum for 24 hours before further use. The electrode composition was scratched off from the current collector and grinded to obtain a uniform powder.

To verify the validity of the active material, CR2032-type coin cells were assembled using metallic lithium (Alfa Aesar 99.9%) as the negative electrode., A disk electrode (d = 14 mm) was cut from one of the rectangle electrodes prepared for the electrochemical cycling and used as the positive electrode. The electrolyte was 1M LiPF₆ in a 1:1 v/v ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) mixture (Novolyte Technologies) and polypropylene (Celgard 2500) was used as the separator. The cells were assembled in an argon atmosphere glove box. Electrochemical testing was performed by galvanostatic cycling at a current rate of C/20 within the voltage range of 2.2-4.3 V vs Li/Li⁺ at room temperature, using a BST8-MA 8 channels battery analyzer. An open circuit rest period was imposed during one hour after every charge/discharge process.

3. Results and discussion

3.1. Starting material LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄

TEM micrograph showed the samples to be composed of agglomerates with semi-spherical particle shape of 105 ± 20 nm (Fig. 1a). High resolution TEM micrograph (Fig. 1b) demonstrated the well defined lattice plans inside the particle and a carbon coating layer of ~3-4 nm. The estimated carbon content ratio in the material was evaluated at 1.2 % by the CHNS elemental analysis.

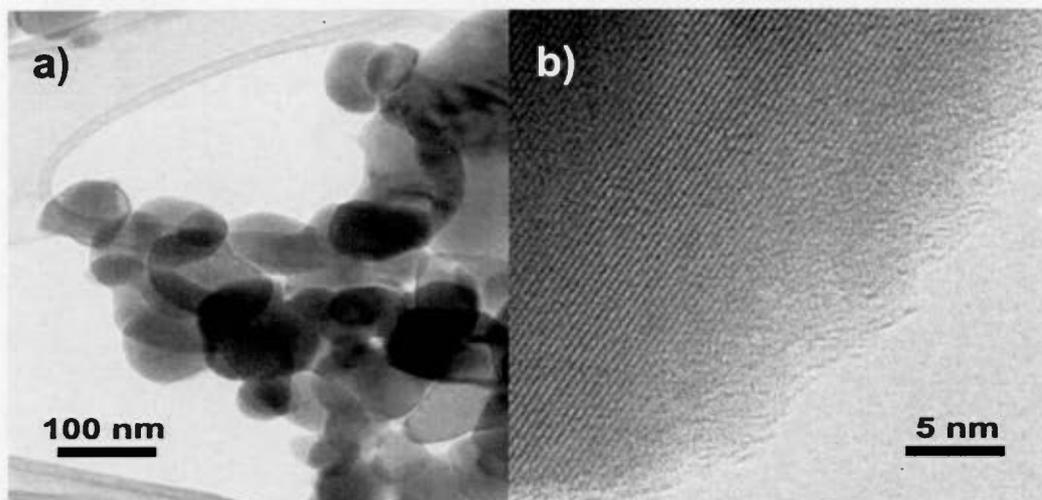


Figure 1. a) TEM micrograph showing the morphology and particle size and b) HRTEM micrograph of a single particle showing the thickness of the carbon layer and the lattice fringes.

The crystalline structure was confirmed by powder X-ray diffraction (Fig. 2). The reflection are indexed in the *orthorhombic* crystal system with space group *Pnma*.(Yao, *et al.*, 2006) From the Rietveld refinement, the calculated lattice parameters were $a = 10.4116 (3) \text{ \AA}$, $b = 6.0717 (2) \text{ \AA}$, $c = 4.7268 (1) \text{ \AA}$ with a unit cell volume of $298.81 (2) \text{ \AA}^3$, which is similar to previously published results.(Yao, *et al.*, 2006) More importantly, there were no unassigned peaks, thus confirming the absence of crystalline impurities in the starting material. Finally, the composition ratios of Li/P (1.00 ± 0.03), Fe/P (0.31 ± 0.01) and Mn/P (0.69 ± 0.02) obtained by atomic emission and inductive coupled plasma spectroscopy, were consistent with the $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ stoichiometry.

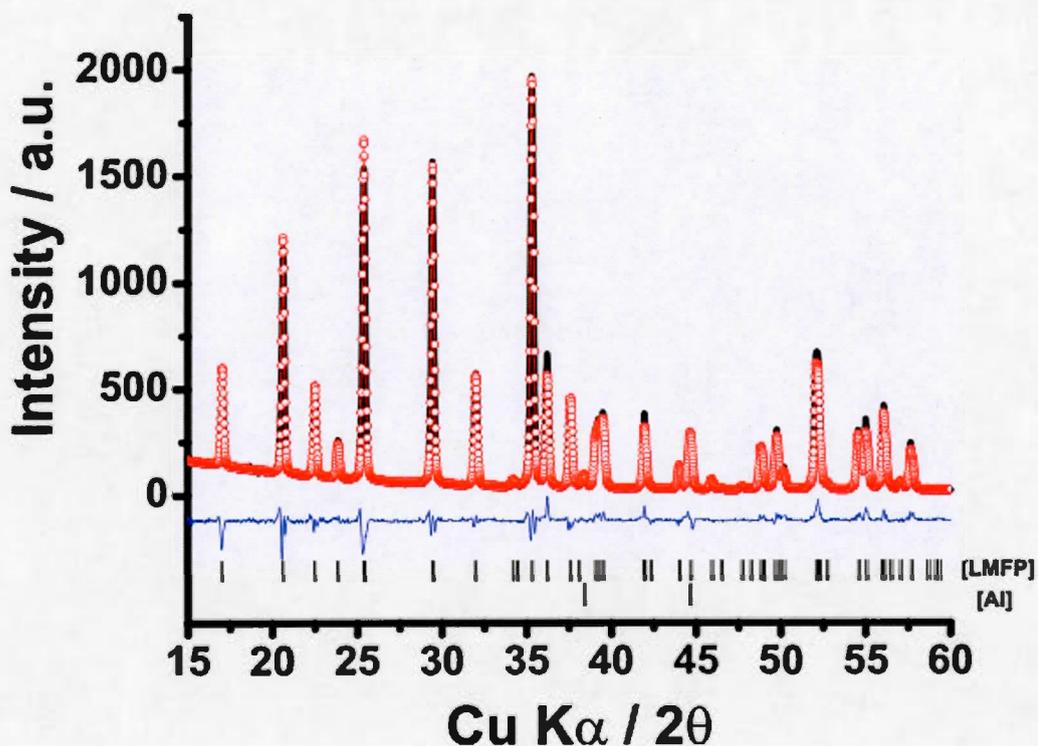


Figure 2. Diffractogramm of the starting material $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ with the Bragg positions of the lattices planes of $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ according to reference (Yao, *et al.*, 2006).

In order to study the electrochemical performance, standard coin cell testing was performed. In Fig. 3a, the charge and the discharge curves showed two plateaus; the first appears at 3.56 V vs Li/Li^+ and is attributed to the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox couple and the second at 4.15 V vs Li/Li^+ is attributed to $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. (Kobayashi, *et al.*, 2009) The discharge capacity yielded a value of 139 mAh g^{-1} at a current rate of $C/20$ and the coulombic efficiency values were above 99 %, remaining approximately constant during 30 cycles at room temperature (Fig. 3b). There are no changes observed in the voltage profiles as the electrochemical cycling progressed.

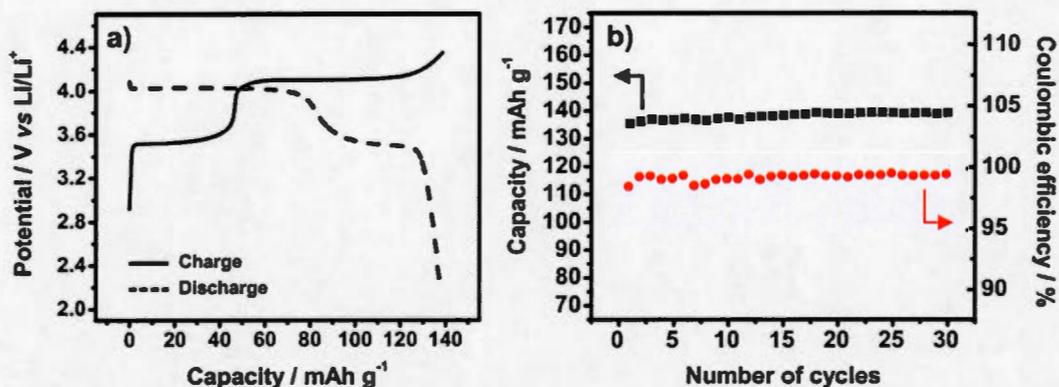


Figure 3. a) Voltage profile for galvanostatic charge and discharge at C/20 current rate demonstrating plateaus for the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ redox couples and b) discharge capacity (black square) and coulombic efficiency (red circle) at C/20 current rate of the C-LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ at room temperature.

3.2. Structural characterization

Several samples of $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) were prepared and systematically characterized by powder X-ray diffraction. The peak position of the reflection planes defining the diffractograms were calibrated with the Si (111) reflection peak at 28.4° as the internal standard. In Fig. 4, the diffractograms at different Li^+ content for both charge and discharge processes are shown for the first cycle.

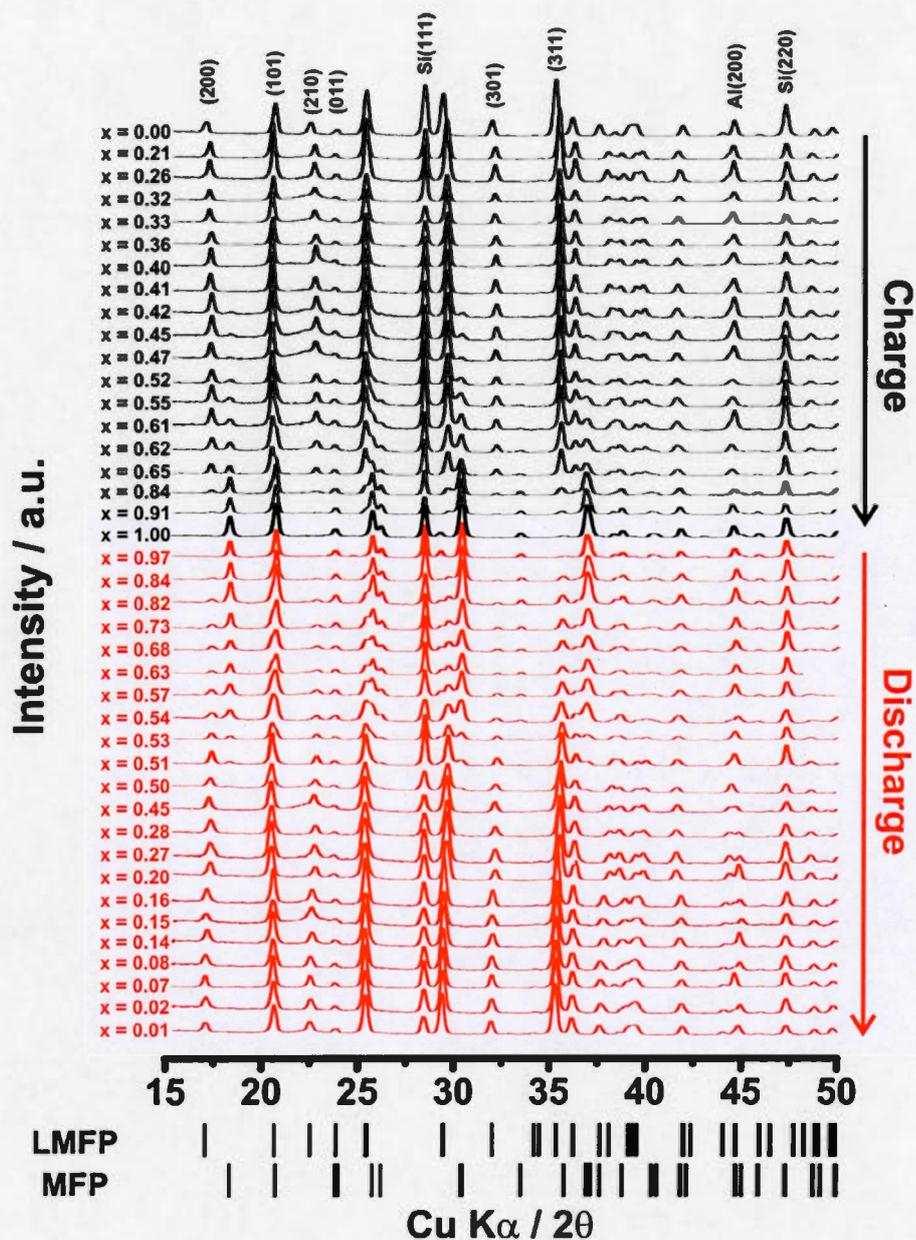


Figure 4. XRD patterns collected at different x values in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained after electrochemical charge (black) and discharge (red) process. LMFP and MFP reference peak positions are derived from (Yao, *et al.*, 2006).

As observed in Fig. 4, the starting material *olivine* structure is delithiated to form $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (Li-rich phase) *via* a solid solution mechanism. Indeed, a visible peak shift is observed for the lattice plane (200) and no evidence of a second crystalline phase appears until $x \sim 0.42$. Further delithiation is dominated by an *olivine* and *heterosite* two phase mechanism. The transformation can be observed from the area of the peak (200) of the *olivine* (17.3°) which decreases while the *heterosite* (18.3°) increases proportionally until a single *heterosite* $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ phase is observed at $x = 1.0$. During the discharge, the first diffractogram only shows the *heterosite* phase at $x = 0.97$, indicating the presence of a narrow solid solution region, similar to LiFePO_4 at the end member of the phase diagram. (Dodd, *et al.*, 2006) From our experimental values, it was not possible to accurately distinguish the transition from a solid solution to a two phase reaction. Following the relithiation, structures below $x = 0.86$ are composed of two phases where the area of the reflection plane (200) of the Li-rich phase continuously increases at the expense of the Li-poor phase until $x \sim 0.50$. As the relithiation progresses from $x = 0.50$ to 0.00, the diffractograms only show the *olivine* structure and the reflection planes shift to their initial values at $x = 0.00$.

In order to further quantify the respective crystalline phases involved, the phase fractions obtained by Rietveld refinement for different Li^+ content are shown (Fig. 5). The *olivine* structure is the only phase present during the charging process until $x = 0.42$ where upon coexistence with the second crystalline *heterosite* structure is observed. As the reaction progresses, the *heterosite* fraction increases at the expense of the *olivine* fraction, until it can no longer be observed at complete delithiation ($x = 1.0$). For the discharge process, the *heterosite* fraction decreases as the relithiation occurs at the expense of the *olivine* phase. Interestingly, further relithiation revealed a sharp increase of the *olivine* fraction until $x = 0.50$. This hysteresis is probably caused

by a residual structural strain in the crystal *i.e.* equilibrium has not fully reached. The remaining Li^+ reinsertion occurs by a solid solution single phase *olivine* structure.

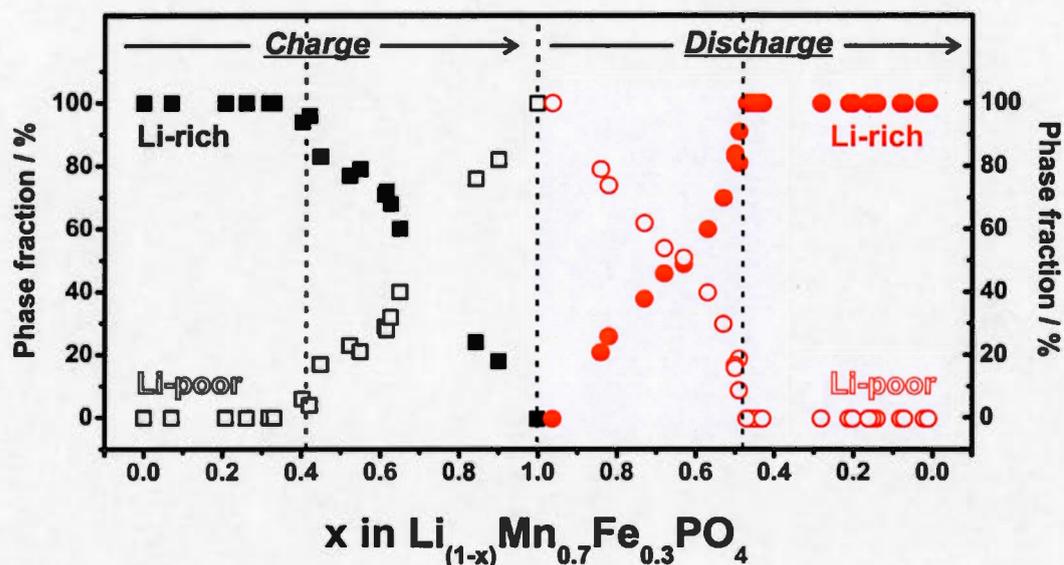


Figure 5. Variation of the phase fraction of the Li-rich (charge-black square, discharge-red circle) and Li-poor (charge-unfilled black square, discharge-unfilled red circle).

The unit cell lattice parameters of the *olivine* structure as a function of Li^+ content indicates that as delithiation occurs, the a axis contracts while the c axis expands until reaching $x = 0.42$ in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (Fig. 6). Both remain stable upon further delithiation ($0.42 < x \leq 1.00$) However, the lattice parameter b continuously decreases throughout the delithiation. The change in b axis is unexpected and does not correlate with LiFePO_4 . The source of this deviation is not clear yet, but residual strain is a possibility. The unit cell volume of the *olivine* decreases during the delithiation ($0.0 \leq x \leq 0.42$) following Vegard's law because of the smaller ionic radius of both oxidized Fe^{3+} (0.65 \AA) and Mn^{3+} (0.65 \AA) compared to Fe^{3+} (0.75 \AA) and Mn^{2+} (0.83 \AA) as

well as introduction of Li vacancies. (Shannon, 1976) Unfortunately, the scatter of the data does not allow commenting on the volume. The lattice parameters for the *heterosite* structure remain stable throughout the reaction. The lattice parameters of $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ are $a = 9.6876(4) \text{ \AA}$, $b = 5.8764(2) \text{ \AA}$, $c = 4.7852(2) \text{ \AA}$ and the unit cell volume is $272.41(2) \text{ \AA}^3$, all of which are in concordance with previously published results. (Kopeć, *et al.*, 2009) Upon completion of the discharge, the lattice parameters have returned to their initial values.

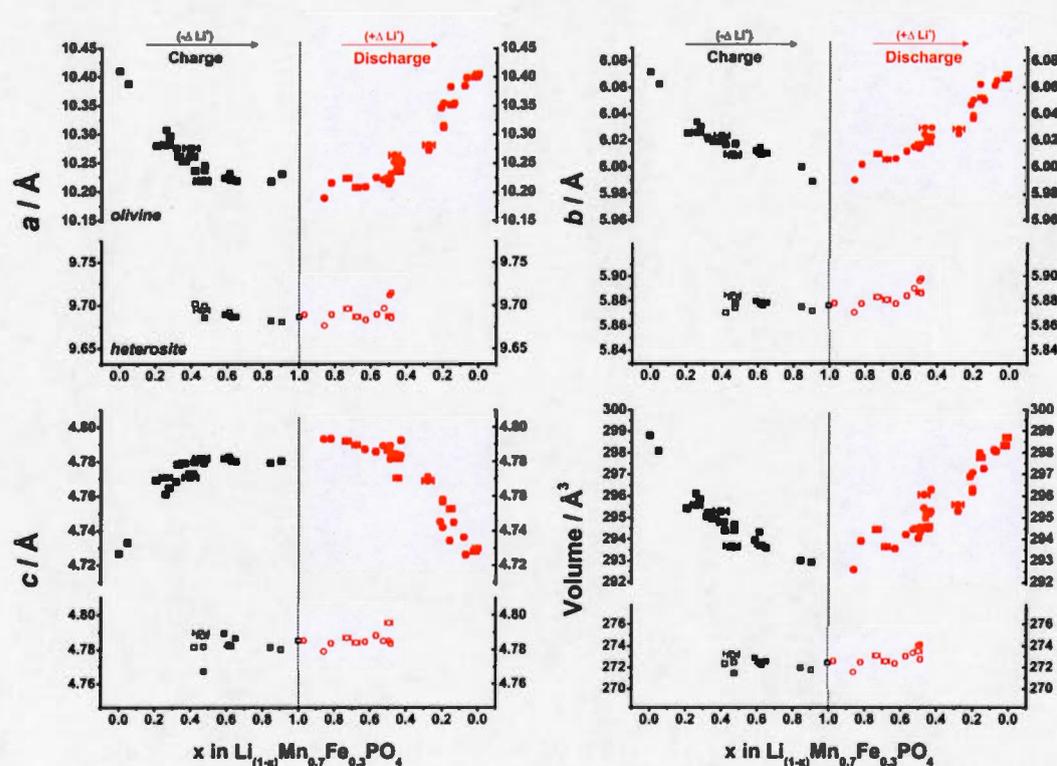


Figure 6. Evolution of the unit cell parameters of the *orthorhombic* space group *Pnma* (a , b , c and volume) obtained at different x values in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ after electrochemical charge and/or discharge.

3.3. Local characterization with FTIR

The FTIR spectroscopy was used to locally probe the chemical bonds of both crystalline and amorphous phases. The FTIR spectra are reported for the charge and discharge process for $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ in Fig. 7. Firstly, the spectrum of the starting material $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ is discussed. The vibration bands for the wavenumber range from 1300 to 450 cm^{-1} are comparable to pure LiFePO_4 and LiMnPO_4 . (Burba & Frech, 2004; Norberg & Kostecki, 2011) Despite a high manganese content in the structure, the strong P-O bond internal vibration modes of the PO_4^{3-} units remain unaffected. The domain at higher wavenumbers (1300-800 cm^{-1}) is described by two regions related to bands of the phosphate group: the ν_3 antisymmetric (1100-1000 cm^{-1}) and the ν_1 symmetric (950 cm^{-1}) stretching. The lower wavenumbers region (750-450 cm^{-1}) is governed by a mixture of symmetric and antisymmetric bending mode at 700-600 cm^{-1} , in addition to some mixing of lattice modes. (Norberg & Kostecki, 2011)

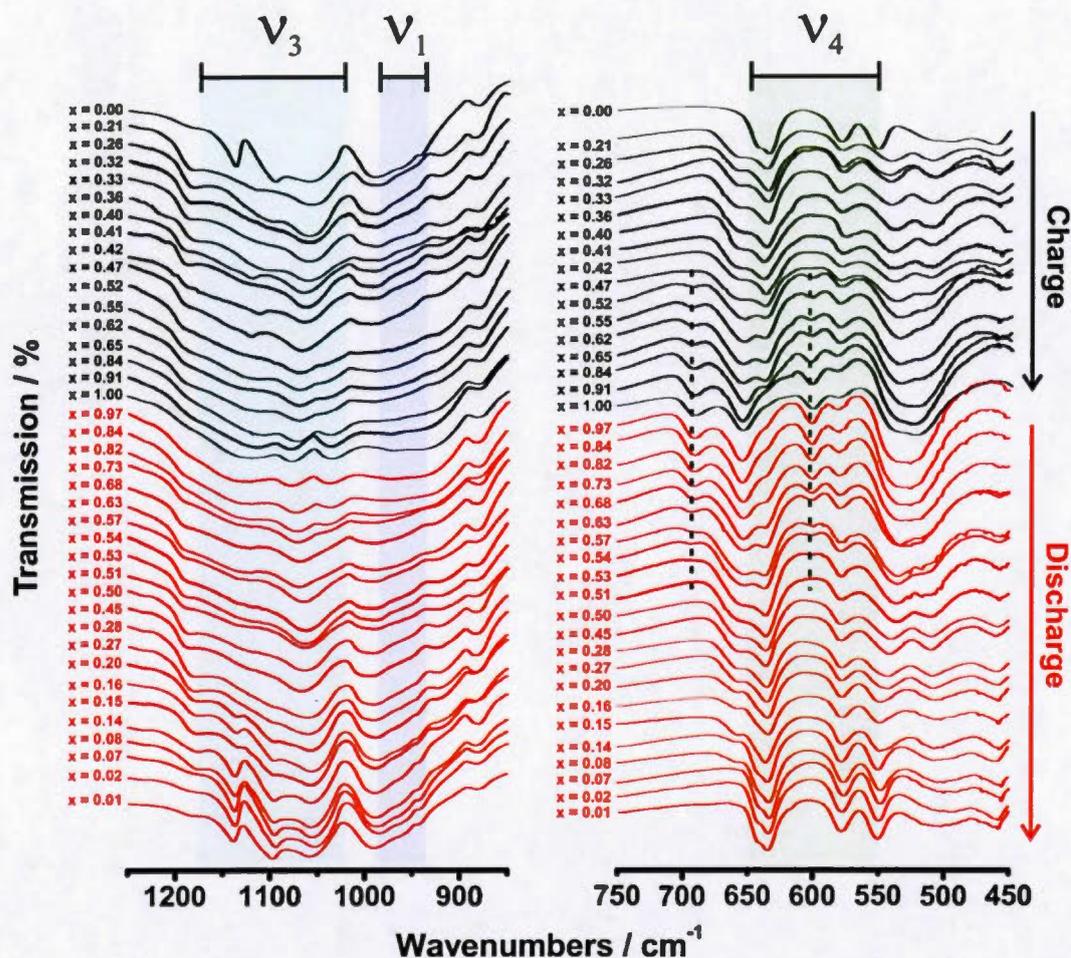


Figure 7. FTIR spectra at different x values in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained after electrochemical charge and/or discharge process from 1250 to 850 cm^{-1} (left) and 750 to 450 cm^{-1} (right).

The spectrum of the starting material demonstrates sharp and well defined peaks in the stretching vibration mode (ν_3 and ν_1), until extraction of Li^+ occurred. During the delithiation, the peaks appeared smeared which underlines many distinct local

environments and/or disorder. As a consequence, no clear diagnostic information can be extracted from this range.

At lower wavenumbers, a new peak appears at 660 cm^{-1} attributed to phosphate close to a M^{3+} ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) and associated with Li vacancy site, unlike the peak at 640 cm^{-1} , which is attributed to the phosphate close to M^{2+} and filled Li sites. The intensity trend of these peaks does not appear to be affected by the transition from a single phase to a two phase system and from the transition from Fe to Mn oxidation at $x = 0.30$, which could have been expected due to the smaller radius of the oxidized form of $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (28%) compared to $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (20%). The peak at 575 cm^{-1} is unaffected by Li^+ composition, and therefore have no diagnostic value. The two peaks at 550 and 500 cm^{-1} converge to form a single broad peak at 525 cm^{-1} , but the trend is unaffected at both $x = 0.30$ (Fe to Mn transition) and $x = 0.42$ (phase separation). However, two new peaks at 690 and 600 cm^{-1} appeared specifically with the phase separation *i.e.* $0.42 \leq x \leq 1.0$. The peaks increase with the delithiation and can be attributed to the *heterosite* phases. The discharge process yields a reversible evolution of the vibration peaks which reach back to their initial wavenumber values, without any indication of new peaks. The FTIR spectra did not show any clear evidence of the transfer from Fe to Mn during the oxidation. Moreover, no observations in the infrared data that are inconsistent with the X-ray diffraction data *i.e.* bands that are unique to the *heterosite* structure were found.

3.4 Phase transition mechanisms

3.4.1 Comparison with previous studies

Several studies concerning the structural behavior have been performed on similar materials. Perea *et al.* performed *in situ* XRD on $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ and observed similar structural behaviour as our experiments in term of crystalline

structures.(Perea, *et al.*, 2012) The delimitations for the mechanism transition are nevertheless significantly different from our results, as they stated the appearance of the second phase occurs at exactly $x = 0.25$. However, it must be pointed out that the way they quantified the Li^+ content in the solid is different to our approach, since they extrapolated their values from the electrochemical measurements required 100% coulombic efficiency. In contrast to our results, the $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ structure needs a non negligible amount of Mn^{3+} (up to 17%) before the phase separation is initiated. They claim that phase separation takes place as soon as Mn oxidation is initiated. The most comparable *ex situ* study is the work from Yamada *et al.*(Yamada, *et al.*, 2001) Chemical delithiation and relithiation was performed using respectively NO_2BF_4 and LiI . The phase diagram derived from their results stated that $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ phase separation occurs at $x = 0.30$, which is different from our results that establish an extended solid solution domain of $0.00 < x \leq 0.42$ for the charge and $0.00 < x \leq 0.50$ for the discharge. Thus our study points out to an asymmetric phase transition mechanism in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$, probably due to a residual strain structural.

3.4.2 Extended solid solution

From the experimental data, the phase transition of $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ is mainly described by two distinct domains. The first domain is described as an extended solid solution and a peak shifting of lattice plane for $0.00 < x \leq 0.42$ is observed (Fig. 4). Interestingly, the solid solution region is larger compared to pure LiFePO_4 or LiMnPO_4 structures ($0.00 < x \leq \sim 0.05$). During the delithiation, the oxidation of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox centers occurs first because of their lower redox potential. Since, the Fe sites are distributed throughout the structure, the oxidation of the former sites leads to a solid solution due to the cost of Li^+ rearrangement required for phase separation. Indeed the lithium ions must remain in close proximity to the M^{2+} sites due to electrostatic energy considerations. Therefore to obtain a significant Li

concentration gradient, *i.e.* a phase separation, requires that lithium be transferred from a site close to a Mn^{2+} to a site in proximity to Fe^{3+} , which is only possible if an electron follows. The net effect would therefore be a Mn^{2+} to Mn^{3+} and Fe^{2+} to Fe^{3+} redox process, which comes at a $0.7 \text{ V} \approx 67.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ penalty.

Upon further delithiation ($0.30 \leq x$) Mn^{3+} is formed, however 17% of Mn^{2+} must oxidized before phase separation takes place. This lack of correlation between the transition for Fe to Mn oxidation and the formation of the second phase, stem from the fact that phase separation requires that the entropy difference between the *olivine* Li-rich phase and the *heterosite* Li-poor phase is sufficient to overcome the entropy cost of forming the phase barrier, as well as, the entropy difference between the solid solution and the two phase system.

4. Conclusions

In this paper, we report a detailed study of the structure and the phase transitions in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ from a near thermodynamic equilibrium point of view, *i.e.* after a long period of relaxation. A systematic structural investigation at different Li^+ content was performed from samples obtained during the first electrochemical cycle. From the crystallographic data, it was possible to highlight a transformation mechanism based on the phase fraction evolution, the unit cell parameters variation and the peak shifting of the lattice plan. Two main regions are involved; the initial release of Li^+ is governed by a solid solution until $x = 0.42$ in $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ during the charge. The second region involves a two phase mechanism until $x \sim 0.95$ and the complete delithiation occurs *via* a solid solution. During the discharge, reinsertion of Li^+ occurs *via* a narrow solid solution to a two phase mechanism until reaching $x = 0.50$. From the FTIR spectra, the P-O vibration bands are influenced by the Li^+ content in the solid. An interesting new set of vibration bands at 600 and 690 cm^{-1} appears while the Li-poor phase crystallizes in the crystallographic data.

CHAPITRE III

SELECTIVE RELITHIATION KINETICS OF THE REDOX CENTERS IN $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$

RÉSUMÉ

L'étude de la cinétique de réinsertion de Li^+ dans le $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ a été effectuée par l'utilisation d'iodure de lithium (LiI) et le 10-méthylphénothiazine (MPT) comme agents réducteurs. La spectroscopie UV-visible en mode dynamique a été utilisée pour enregistrer de manière indirecte la progression de la réaction. Analogue aux mesures électrochimiques à potentiel constant, cette approche facilite les interprétations des résultats expérimentaux en éliminant du signal qui provient de l'électrode composite.

La sélectivité de la réduction de Mn^{3+} ou Fe^{3+} est possible par l'utilisation appropriée de l'agent réducteur. Trois différentes réactions de relithiation a été étudiées : une relithiation directe (LiI), sélective au Mn^{3+} (MPT) et sélective au Fe^{3+} (MPT-LiI). Par les courbes cinétiques et le traitement de ces valeurs par deux différents modèles de transformation solide, deux mécanismes distincts ont été observés, soit une solution solide et une séparation de phase pour le cas du LiI. Indépendamment des mécanismes impliqués, l'énergie d'activation est de $59 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui représente une valeur supérieure de 20 % comparativement au LiFePO_4 . Les résultats de ce projet sont présentés sous la forme d'un article scientifique qui est en préparation.

Trinh N.D., Savignac L., Kuss C., Liang G., Schougaard S.B. (2015). Selective relithiation kinetics of the redox centers in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Journal of Physical Chemistry C.

Contributions des auteurs:

Ngoc Duc Trinh

L'auteur principal a écrit la première version du manuscrit, a corrigé et complété le texte, a dessiné les figures et a effectué la recherche bibliographique. Il a exécuté les analyses électrochimiques, la caractérisation des matériaux et le traitement des résultats.

Laurence Savignac

La co-auteure a effectué les analyses cinétiques et le traitement des résultats.

Christian Kuss

Le co-auteur a contribué à l'interprétation des résultats de la cinétique et a développé un script pour le traitement des résultats.

Guoxian Liang

Le co-auteur a fourni les échantillons et a participé à l'interprétation des résultats.

Steen Brian Schougaard

Le co-auteur a effectué la supervision du projet, a participé à l'interprétation des résultats et a révisé le manuscrit.

Selective relithiation kinetics of the redox centers in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$

N.D. Trinh ^a, L. Savignac ^a, C. Kuss ^a, G. Liang ^b, S.B. Schougaard ^{a*}

^aUniversité du Québec à Montréal, Quebec Centre for Functional Materials, Case postale 8888 Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

^bJohnson Matthey Battery Materials Ltd, 280 Ave. Liberté, Candiac, Québec J5R 6X1, Canada

E-mail address: schougaard.steen@uqam.ca (S.B. Schougaard).

Abstract

The kinetic of Li^+ reinsertion in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ ($x = 0.0, 0.7$) was investigated using the chemical reducers lithium iodide (LiI) and 10-methylphenothiazine (MPT). *In situ* UV-visible spectrometry was used to record indirectly the reaction progress. Similar to electrochemical potential step measurements, this approach facilitates the interpretation of the experimental data by avoiding the response related to the composite electrode matrix. In addition to the one-step relithiation, selective reduction of Mn^{3+} and Fe^{3+} was performed. The kinetic data was analyzed using the solid state Johnson-Mehl-Avrami-Kohnogorov (JMAK) model and the statistical phase field Bai model. From the Avrami exponent n two distinct mechanisms were found. Mainly, the direct relithiation was revealed to proceed through a one dimensional phase boundary controlled reaction ($n = 1.0$) followed by transition to a diffusion limiting reaction ($n = 0.6$ to 0.8) with a decreasing nucleation rate. Regardless of the mechanisms involved, the activation energy was $\sim 58 \text{ kJ mol}^{-1}$, which is superior to LiFePO_4 relithiation. These results reveal information on the intrinsic reaction properties of the binary $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ system, relevant for next generation high energy density Li-ion battery materials.

1. Introduction

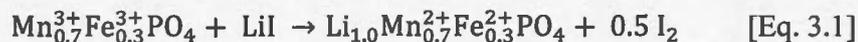
Recent works on Li-ion batteries aim at developing new materials for transportation such as electric or hybrid vehicles.(Park, *et al.*, 2011; Thackeray, *et al.*, 2012) Particularly, new developments on positive electrode materials target specific criteria including high energy density, high power density, thermal/structural stability, low cost production and environmental benignity.(Goodenough & Kim, 2009) The introduction of positive electrode material LiFePO₄ by Padhi *et al.* corresponds to most of these criteria.(Padhi, *et al.*, 1997) However, because of its redox potential (3.4 V vs Li/Li⁺), LiFePO₄ may encounter difficulty in providing sufficient energy density to systems for long range electric vehicles.(Yuan, *et al.*, 2011) Theoretically, LiMnPO₄ would be a more suitable candidate because of its redox potential (4.1 V vs Li/Li⁺), which entails a higher energy density.(Aravindan, *et al.*, 2013) In reality, LiMnPO₄ shows much lower effective practical capacity and consequently lower energy density compared to LiFePO₄. Moreover, practical charge and discharge rates are much lower possibly due to a lower intrinsic electronic conductivity.(Delacourt, *et al.*, 2005; Yonemura, *et al.*, 2004) Furthermore, the Jahn-Teller effect caused by an unpaired electron in the e_g orbitals from high spin Mn³⁺ combined with a volume mismatch between MnPO₄ and LiMnPO₄ induce large strains during delithiation.(Piper, *et al.*, 2013) A compromise between LiFePO₄ and LiMnPO₄ is the partially substituted LiMn_yFe_{1-y}PO₄, which provides a combination of the excellent electrochemical rate performance of LiFePO₄ with the higher electrochemical potential of the manganese in order to enhance the energy density.(Bramnik, *et al.*, 2005; Hong, *et al.*, 2011; Nam, *et al.*, 2009; Nedoseykina, *et al.*, 2010; Perea, *et al.*, 2012; Ravnsbæk, *et al.*, 2014; Saravanan, *et al.*, 2011; Sun, *et al.*, 2011; Yamada, *et al.*, 2006)

In this sense, Yamada *et al.* studied several $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ composition, suggesting that $y = 0.6$ exhibits the best electrochemical rate performances.(Yamada, *et al.*, 2001) Martha *et al.* presented interesting results for $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$, demonstrating that high manganese content can be used as a high performance positive electrode material.(Martha, *et al.*, 2009) More recently, Huang *et al.* demonstrated by XAS, first-principles calculations and EDS that nominal $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ can be composed of individual domains of LiFePO_4 and LiMnPO_4 .(Huang, *et al.*, 2014) They also stated that $\text{LiMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ would provide the best electrochemical rate performance. Paoletta *et al.* showed that platelet-shaped uncoated $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ with a homogeneous distributed transition metal in the lattice leads to a single redox peak, but after applying carbon coating, lattice rearrangement into Mn-rich and Fe-rich domains occurred, leading to the typical two redox peak oxidation.(Paoletta, *et al.*, 2014)

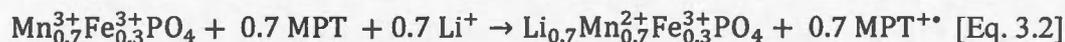
To compete with other commercial products, $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ has to demonstrate similar electrochemical performances. Despite intensive studies on binary substituted phases, the transformation mechanism is not well understood. Indeed, the mechanism is dependent on the Mn/Fe ratio, leading to a single phase solid solution or two phase moving boundary reaction. Important questions concerning the kinetic transformation on binary system are still to be answer.(Kobayashi, *et al.*, 2009) Several electrochemical methods can be used to investigate this, however, the composition and structure of the required composite electrode strongly affects the response of the electrochemical cell.(Allen, *et al.*, 2007; Back, *et al.*, 2013; Hashambhoy & Whitacre, 2011; Oyama, *et al.*, 2012; Zhu & Wang, 2010) This is due to the tortuous path of the liquid electrolyte and the electrons in the complex matrix composed of active material, polymer binder, carbon additives cast onto aluminum current collector.(Thorat, *et al.*, 2009) These conditions make it difficult to confirm the absence of mass and electron transports limitation originating from the composite

electrode during measurements. For these reasons our group recently reported kinetic studies of the release and reinsertion of Li^+ in Li_xFePO_4 ($x = 0.0, 1.0$) using chemical reactions. (Kuss, *et al.*, 2014; Kuss, *et al.*, 2013; Lepage, *et al.*, 2014) Similar to electrochemical potential step measurement, this approach allows for the study of the intrinsic properties of the active material Li^+ uptake and release without any limitations due to the composite electrode matrix. While the particles are in suspension, the utilization of chemical oxidant or reducing agent provides a uniform thermodynamic driven force, avoiding the strong lithium ion concentration gradients found in standard electrodes.

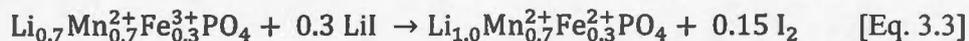
In this paper, we study the kinetic of Li^+ reinsertion in $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. In the first series of experiments for the direct relithiation, LiI (3.0 V *vs* Li/Li^+) is used as the reducing agent *via* the following reaction (Kuss, *et al.*, 2014):



The formation of iodine, I_2 , presents yellowish color with a strong absorption band at 362 nm. By following the evolution of the intensity at this wavelength, the transformation kinetic of $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ to $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ can be measured. This method is versatile because the variety of redox species with different redox potentials allows selective reduction. *E.g.* in here the Mn^{3+} reduction was studied using the redox mediator 10-methylphenothiazine (MPT - 3.64 V *vs* Li/Li^+) *via* the following reaction (Trinh, *et al.*, 2012):



The radical cation $\text{MPT}^{+\bullet}$ is associated with an absorbance peak at 515 nm. Finally, kinetic of Li^+ reinsertion attributed to Fe^{3+} can be obtained by reducing first the Mn^{3+} with MPT followed by the reaction with LiI *via* the following reaction:



Understanding the synergetic effects between Mn^{3+} and Fe^{3+} , but also their separate contribution to the Li^+ reinsertion kinetics will be crucial information for the development of new substituted *olivine* materials for the next generation of electric cars.

2. Experimental section

2.1. Samples characterization

Carbon coated $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (LMFP) powder was obtained by Johnson Matthey Battery Materials Ltd. The delithiated product was obtained by using NO_2 gas (Air Liquide) as oxidant (5.1 V vs Li/Li^+ (Kuss, *et al.*, 2013)) : in a Schlenk flask with 100 mg of $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$, NO_2 gas was transferred *via* the side arm until the atmosphere is saturated. The reagents were allowed to react for 24 h at room temperature under stirring. The color of the final product was dark purple; a change from light grey.

Complete relithiated $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ was obtained by mixing the oxidized material with LiI (Alfa Aesar 99 %) solution as described in equation 3.1. In a round flask, 25 mL of 20 mM LiI in acetonitrile (ACN - Aldrich 99.9 %) was stirred and 100 mg of $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ was added. A one hour reaction time was necessary to complete the relithiation. Partially relithiated sample $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ described in equation 3.2, was obtained by reducing selectively the Mn^{3+} by using 20 mL of 20 mM 10-methylphenothiazine (MPT - Strem Chemical 98 %) with 0.1 M LiClO_4 (Alfa Aesar 99 %) in acetonitrile. In the solution was added 100 mg of $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ and allowed to react for one hour. For the relithiation of $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ described in equation 3.3, the same procedure was used as in equation 3.1 to confirm the complete the two-steps relithiation product. Materials with different Li^+ contents were obtained by the reaction with LiI and MPT. Specific stoichiometric values from $x = 0.3$ to 0.8 in

$\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ were made to quantify the phase fraction. All the samples obtained by the different reactions stated above were filtered and washed with 50 mL of anhydrous acetonitrile. The products were dried under vacuum at 60°C during overnight.

2.2. Characterization of materials

All the samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) on a Philips X'Pert Pro diffractometer using a Cu K_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) with an acceleration voltage of 50 kV and current of 40 mA. The data were recorded with a step size of 0.015° in the 2θ range of 15° - 75° . The lattice parameters for all the samples were calculated by Le Bail refinement.(Rodríguez-Carvajal, 1993) The phase fraction quantification for different samples at various Li^+ content was obtained by Rietveld refinement using the Fullprof 2.05 software.(Rodríguez-Carvajal, 1993) Transmission electronic microscopy micrographs (TEM) were obtained by a JEOL JEM-2100F with an acceleration voltage of 200 keV. The samples were previously suspended in methanol using an ultrasonic bath and a Ni grid was immersed in the solution for 10 seconds, before the methanol was dried to obtain a particle deposition on the grid. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was performed using a Thermo Scientific Nicolet 6700 coupled with a Smart iTR. 32 scans in a wavenumbers range of 2000 - 550 cm^{-1} were combined for each spectrum.

Lithium concentration in the solids was obtained by atomic emission spectrometry. The powder was added to boiling concentrated nitric acid (Anachemia ACS) and allowed to react for approximately one hour or until complete dissolution. The carbon residual was removed with a $20 \text{ }\mu\text{m}$ pore filter. The sample was diluted to fit within a calibration curve spanning concentrations between 0.1 to 0.6 ppm of Li^+ (Alfa Aesar). The acquisition was performed using a Varian SpectrAA 220 FS at 670.8 nm. Inductive coupled plasma spectroscopy (ICP, Thermo 6500 Dual View) was used to

quantify the iron, manganese and phosphorous concentration at 259.9 nm, 257.6 nm and 177.4 nm respectively. The samples were diluted to fit in the calibration curve of the respective element spanning 0.5 to 5 ppm for the Fe, Mn, P in 4 % HNO₃ medium (SpectraPure, Fisher and Alfa Aesar standard solutions respectively).

2.3 UV-visible spectrometry procedure

To follow the reaction described in equation 3.1, *in situ* UV-visible spectrometry was used to record the absorbance peak of I₂ formation at 362 nm. A second wavelength at 650 nm, which is unaffected by the reaction, was also recorded and used as internal standard to eliminate possible absorbance from H₂O condensation on the quartz cuvette. A solution of 14 mM LiI/ACN was used for the relithiation described in equation 3.1. The initial absorbance of 1.8 mL of LiI was recorded for the first 15 seconds in the cuvette, followed by with the addition of 0.2 mL of 0.2 mM Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ suspension under stirring. The variation of absorbance was monitored until the end of the reaction (from 10 to 120 minutes, depending of the temperature). For the selective reduction of Mn³⁺ described in equation 3.2, a solution of 20 mM MPT in 0.1 M LiClO₄/ACN was used. *In situ* photometry was performed at 515 and 600 nm wavelengths respectively attributed to the formation of MPT^{•+} and the internal standard. The same procedure of acquisition was used as stated before, except a 0.4 mM Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ suspension was used. For the selective reinsertion of Li⁺ in Li_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ described in equation 3.3, experimental procedure was the same as for the equation 3.1, except of the utilization of a 0.7 mM Li_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ suspension solution. All suspensions were tempered in a controlled temperature bath, before addition to the reaction medium and the cuvette holder connected to the temperature controlled bath was maintained at desired temperature during the reaction. Both calibrated alcohol and infrared gun thermometers were used to confirm the cuvette temperature. All the experiments at different temperatures were performed

at least in triplicate. To normalize the stage of relithiation in the material, the reaction was left until the intensity remained stable (plateau) which indicates the end of the relithiation *i.e.* formation of $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ as confirmed by atomic emission spectroscopy. The initial intensity was standardized to $x = 0.0$. The ratio of the intensity during the reaction progress divided by the final intensity provides the values of x in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ in the material.

Side reactions of iodide with oxygen and particle light scattering contribution were eliminated by performing a blank reaction using the same procedure except with a fully lithiated $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ suspension. To correlate the stoichiometry reaction between relithiation and I_2 formation, several photometry measures were performed on various ratio of known $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ suspension solution with the same concentration of LiI allowed to react to completion. The solutions were filtered and analyzed to confirm a linear plot of the absorbance *vs* concentration of $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. To confirm that the mass transport of the redox species is not limited at the particle surface, the same procedure was performed with LiI or MPT solution diluted to half the initial concentration. As expected, no change was observed compared to the previous results. Finally, the treatment of the photometry curves to fit the Bai model was performed by MatLab 2013a.(Bai & Tian, 2013)

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the relithiation products

The powder was characterized by X-ray diffraction. The diffractograms of the starting material and products of the different reactions are presented (Fig. 1a). The oxidized material ($x = 0.0$) lattice planes match with the published Bragg positions.(Yao, *et al.*, 2006) The completely relithiated samples obtained by both pathways (LiI and MPT-LiI) are similar to the starting material and fit within an error

lower than 0.2 % with the Bragg position of *olivine* LMFP.(Kopeć, *et al.*, 2009; Yao, *et al.*, 2006) Similarly partial relithiated, $\text{Li}_{10.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$, exhibits the same *olivine* structure with slightly (1.1 %) reduced unit cell parameters, consistent with a solid solution phase (Table 1 in the supporting information). No unassigned peaks were observed, confirming the absence of crystalline impurities. The ATR-FTIR spectra (Fig. 1b) present peaks located from $1150\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ attributed to the P-O symmetric and antisymmetric stretching vibration.(Norberg & Kostecki, 2011) After oxidation with NO_2 , these vibration bands became larger, consistent with a locally disordered environment. Moreover, the product shows the emergence of two vibration bands at 690 and 600 cm^{-1} , assigned to the delithiated phase.(Kopeć, *et al.*, 2009; Norberg & Kostecki, 2011) Upon relithiation, the FTIR spectra become indistinguishable from the starting material.

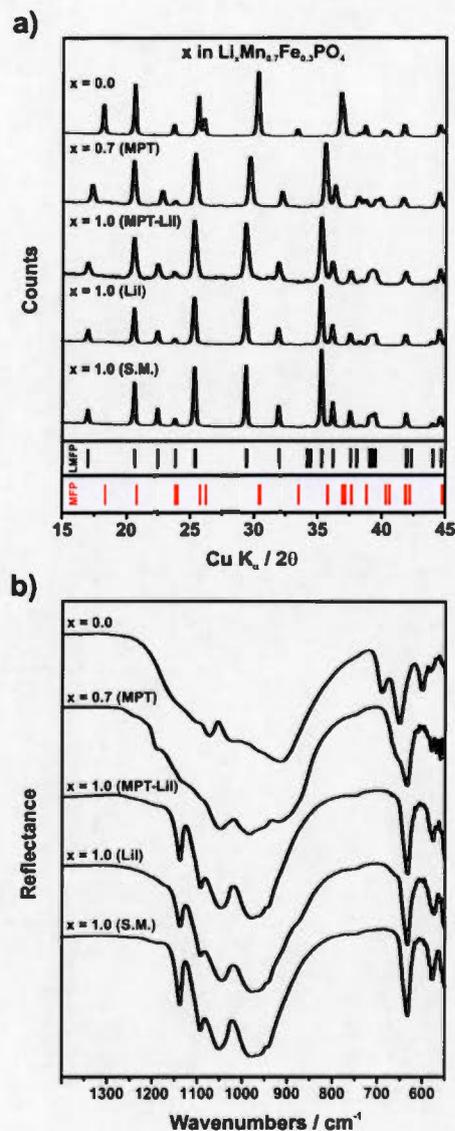


Figure 1. a) XRD patterns and b) ATR-IR spectra of the delithiated sample ($x = 0.0$), partially relithiated by MPT ($x = 0.7$), relithiation with MPT followed by LiI ($x = 1.0$), direct relithiation with LiI ($x = 1.0$) and the starting material (S.M.) of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Bragg positions of the lattices in $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (LMFP-black) and $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (MFP-red) are shown in a) from reference 37 (Yao, *et al.*, 2006).

TEM micrographs present well defined lattice plane for the delithiated and relithiated samples (Fig. 2). The surfaces of the relithiated particles show no evidence of new defects, confirming the chemical treatment did not alter the crystallinity of these materials. Finally, the composition ratios of Li/P, Fe/P and Mn/P were obtained by atomic emission and inductive coupled plasma spectroscopy. For all samples the measured ratios are in concordance with the stoichiometric values (supporting information in Table 2). The combination of the characterization techniques confirms that the relithiation performed by the different reactions studied can be considered as an analogue to the electrochemical potential step discharge process.

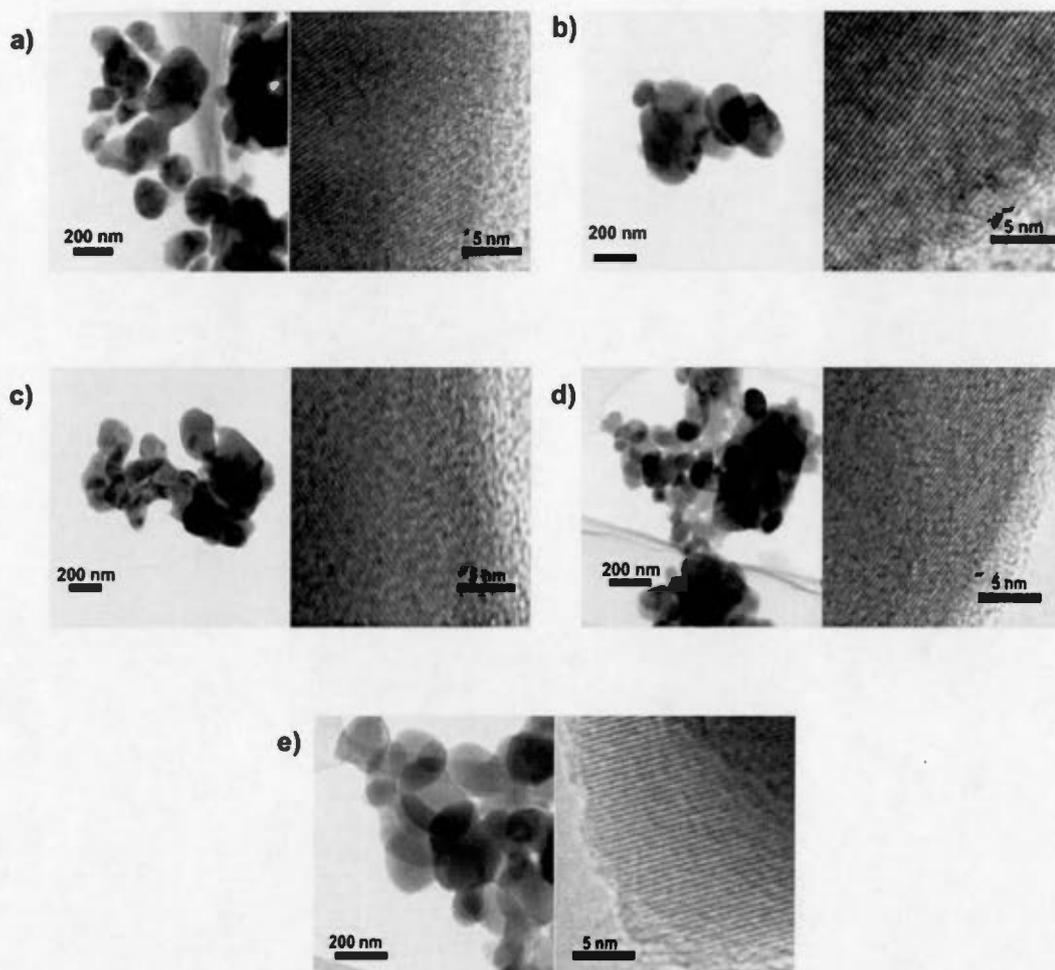


Figure 2. TEM micrographs of the a) delithiated sample ($x = 0.0$), b) partially relithiated by MPT ($x = 0.7$), c) relithiation with MPT followed by LiI ($x = 1.0$), d) direct relithiation with LiI ($x = 1.0$) and e) starting material ($x = 1.0$) in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$.

3.2. Kinetic analysis by *in situ* UV-visible spectrometry

To obtain insight into the transformation of $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ to $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$, *in situ* UV-visible spectrometry was used to monitor the formation of iodine produced during the reinsertion of Li^+ (Fig. 3a). Subsequently, the specific reduction properties of Mn^{3+} in $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ were studied with the redox mediator MPT leading to $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. This is possible because MPT provides the underpotential necessary to reduce Mn^{3+} , while being insufficient for the reduction of Fe^{3+} . The transformation curves from $x = 0.0$ to 0.7 in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ are presented (Fig. 3b). Finally, complete relithiation was obtained by the reduction of Fe^{3+} with LiI solution after the reaction with MPT (Fig. 3c). The kinetic photometry curves were obtained at various temperatures from 8°C to 56°C .

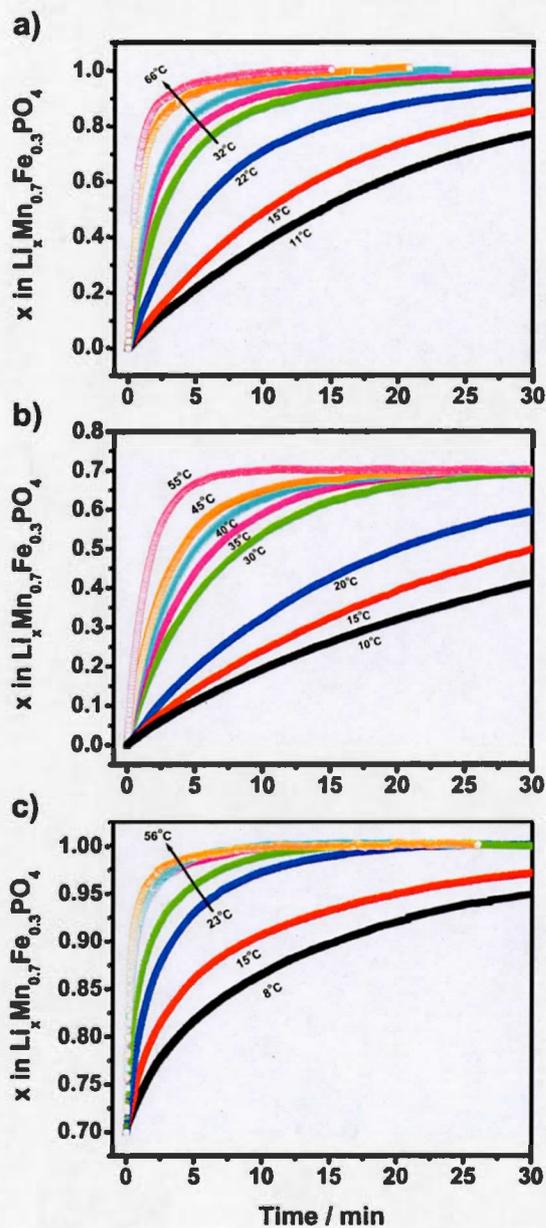


Figure 3. *In situ* photometry curves of a) direct relithiation with LiI ($x = 0.0$ to 1.0), b) partial relithiation with MPT ($x = 0.0$ to 0.7) and c) relithiation with MPT followed by LiI ($x = 0.7$ to 1.0) of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ at different temperatures reaction.

From these photometry curves, two different models were used to interpret the results: the Johnson-Mehl-Avrami-Kohnogorov (JMAK) phase transformation model and the statistical phase field Bai model.(Bai & Tian, 2013; Khawam & Flanagan, 2006) The JMAK theory is a widely accepted model applied to the kinetics of phase transitions in materials. The Bai model consists in a phase field method *i.e.* all particles are not phase transforming similarly under standard working electrode behavior and deviate from a single particles dynamics interpretations. The statistical model is able to predict the experimentally observed transient current responds based on empty, transforming and full particles in a composite electrode.

The solid state Johnson-Mehl-Avrami-Kohnogorov model was applied to evaluate the reaction rate. This model was used in several studies concerning LiFePO_4 which allow for comparison with the experimental data of $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$.(Allen, *et al.*, 2007; Kuss, *et al.*, 2014; Oyama, *et al.*, 2012) For the one-step relithiation with LiI (Fig. 4a), as the temperature increases, the Avrami curves deviate from a linear fit and two different trends are distinguishable; initially a stronger slope is apparent, which decreases as the reaction proceeds. The deviation from linearity in the Avrami curves probably indicates the implication of two different Li^+ reinsertion mechanisms. A different appearance is observed for the partial relithiation with MPT solution, where the Avrami curves are approximately linear suggesting a single mechanism (Fig. 4b). The Avrami fits of the relithiation of $\text{Li}_{10.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ with LiI (Fig. 4c) demonstrate two trends; however the initial larger slope is only extended during a very limited Li^+ concentration range at the beginning of the reaction *i.e.* the majority of the curves behave as having only one trend.

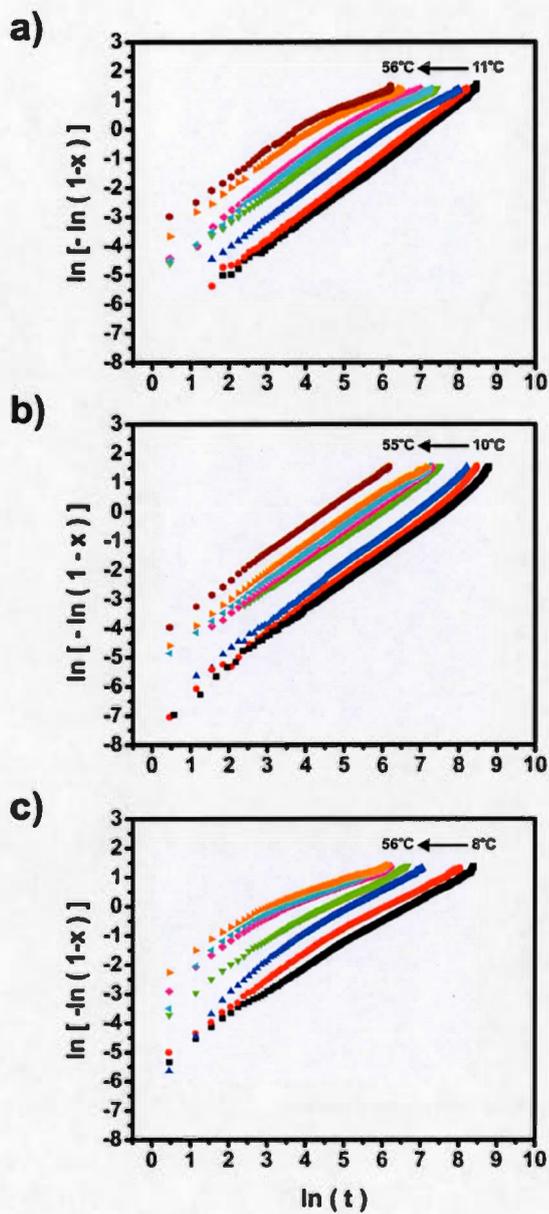


Figure 4. Fits obtained by the Avrami model of a) direct relithiation with LiI, b) partial relithiation with MPT and c) relithiation with MPT followed by LiI of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ at different temperatures reaction.

The determination of the Avrami exponent, n , provides information on the mechanism type regarding the dimensionality of the growth and the rate determining step (from 1D to 3D diffusion controlled, two phases with a boundary movement, *etc.*) consistent with the kinetic behavior. In the case of several apparent slopes in the Avrami curves (Fig. 4a), a more refined interpretation can be obtained by dividing the curves into sections.

The local Avrami exponent and local activation energy attributed to different Li^+ content ranges are presented for the different reactions in Fig. 5a-d. While the approach of dividing the curves into sections generally yields confidence intervals which allow for clear model assignment, the values obtained at the end member of the Li^+ composition fluctuate greatly, mainly due to the local depletion of the reacting phase. Consequently, the data for these specific regions needs to be interpreted with care.

Examining the reduction with LiI, the initial value of the local Avrami exponent $n \sim 0.98-1.0$ remains stable until $x \sim 0.55$ (Fig. 5a). Further relithiation demonstrates two different trends depending on the temperature. At low temperatures ($\leq 15^\circ\text{C}$), the local Avrami exponent remains close to 1.0 throughout the complete relithiation reaction. In opposition, at high temperatures ($\geq 23^\circ\text{C}$), relithiation from $x \sim 0.55$ to 1.0 leads to a gradual decrease, reaching a local Avrami exponent of $n \sim 0.60$, consistent with a change in the reaction mechanism.

Such a disparity may suggest different relithiation pathways that are mainly attributed to the structural thermodynamic behavior of the material. The interpretation of Avrami exponent is based on previous computational and experimental data demonstrating that lithium ion transport occurred most favorably along the b -axis chains of edge-sharing LiO_6 octahedral. Consequently, a one dimensional growth can

be assumed. Thus, an Avrami exponent equal to 1.0 suggests that the rate determining step must be a phase boundary controlled reaction, *i.e.* the rearrangement of the bonds at the reaction interface. Similarly, an Avrami exponent $n = 0.60-0.80$ implies a diffusion controlled growth with decreasing nucleation rates. The data of Fig. 5a are therefore consistent with a mechanism where initial reduction until ~ 0.55 leads to formation of a second phase. Further relithiation ($x > 0.55$) at high temperatures is governed by the transformation from a pure two phases mechanism to a solid solution mechanism where Li^+ diffusion in the structure becomes the rate limiting step, *i.e.* the Li^+ concentration gradient, which was a step function at $x < \sim 0.55$ becomes increasingly diffuse. The results therefore suggest that despite the large potential step provides by the iodide, complete nonequilibrium solid solution pathway is not accessible under these conditions. However, the phase transition is not longer detectable at low temperatures *i.e.* the relithiation occurs *via* a phase boundary movement and behave similarly compared to the selective reduction of Mn^{3+} . Indeed, the selective reduction of Mn^{3+} by MPT solution (Fig. 5b), yields a local Avrami exponent $n \sim 0.90-1.0$, consistent with the two phase data from the LiI reduction ($x = 0.0$ to ~ 0.55 , Fig. 5a). The subsequent reduction of Fe^{3+} yields a local Avrami exponent that continuously decreases to reach $n \sim 0.60$ for all the studied temperatures (Fig. 5c), which is contrary to the one-step LiI relithiation for temperatures $\leq 15^\circ\text{C}$. A hypothesis is the poor reactivity of Mn^{3+} at low temperature, which extends the two phases mechanism domain during the complete Li^+ relithiation with LiI (Fig. 5a). This hypothesis is consistent with previous works revealing that high temperatures are indeed necessary to obtain good electrochemical performance for pure LiMnPO_4 . Therefore, the reduction mechanism derived from first reducing Mn and then Fe, is similar to the direct LiI reduction reaction where the underpotential is in principle sufficient to reduce both species simultaneously.

Surprisingly, the activation energy remains relatively constant around $\sim 58 \text{ kJ mol}^{-1}$ in spite of the changes in reaction mechanism (Fig. 5d). This value is significantly different from $\sim 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ measured for the Mn and Fe redox processes respectively in $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ by Hoshina *et al.* using electrochemistry. A possible explanation for the discrepancy is that the electrochemical analysis is based on early stages of (de)lithiation, *i.e.* reaction times shorter than 5 min. Similarly, a very low level of defects, as identified in the Hoshina *et al.* sample may play an important role.

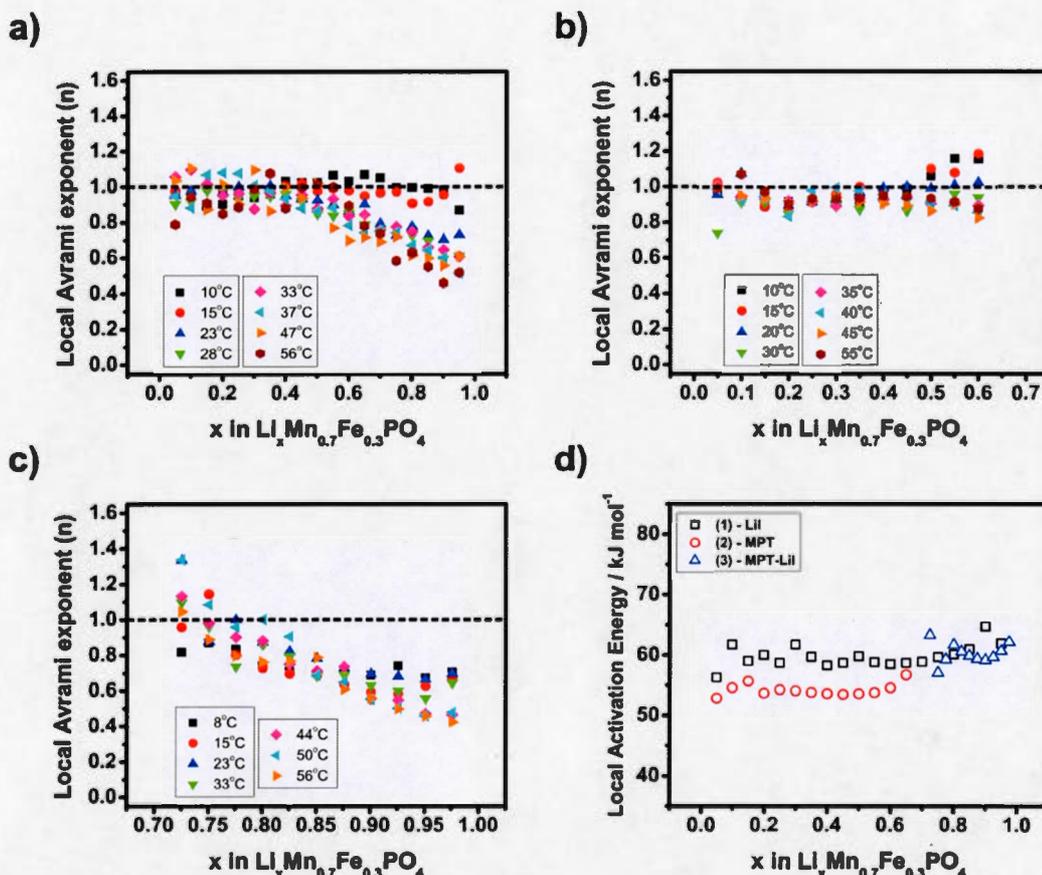


Figure 5. Localized treatment of the Avrami exponent of a) direct relithiation with LiI, b) partial relithiation with MPT, c) relithiation with MPT followed by LiI and d) local activation energy in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained by dividing different Li^+ content ranges ($x = 0.05$ per section for a and b, $x = 0.025$ for c) during the transformation.

X-ray diffraction was used to confirm the kinetic Avrami exponent interpretation (Fig. 6). The two phases reaction mechanism $x < 0.6$, which is governed by the large radii mismatch between Mn^{+3} (0.65 \AA) and Fe^{+3} (0.65 \AA) compared Mn^{+2} (0.83 \AA) is clearly identifiable in the diffractograms as the transition between the

crystallographically distinct *heterosite* and *olivine* phases. (Shannon, 1976) For $x > 0.6$, only a single phase is detectable, consistent with a diffuse Li^+ concentration front.

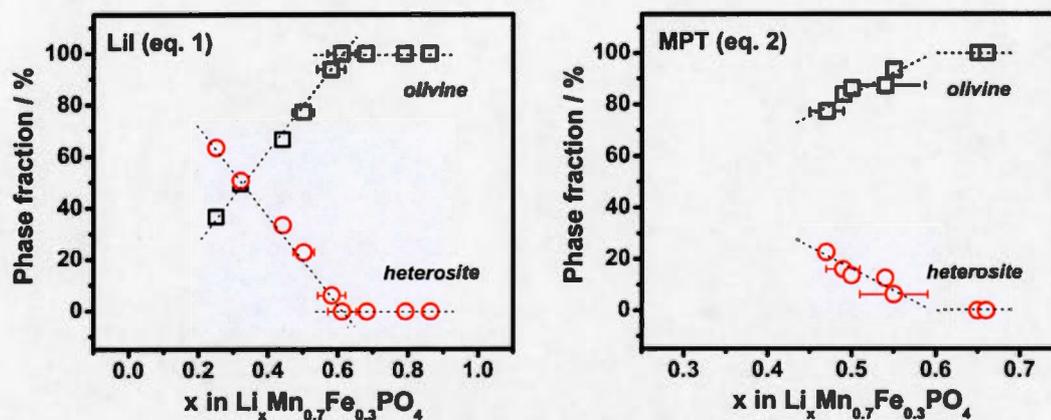


Figure 6. Phase fraction of the *olivine* (unfilled black square) and *heterosite* (unfilled red circle) phase as a function of the Li^+ content in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained by LiI and MPT as reducing agent.

The interpretation of the Avrami model suggests that the substituted $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ does not exhibit a mechanism similar to LiFePO_4 , as the relithiation of LiFePO_4 does not occur *via* a first order reaction, but with a diffusion limiting reaction step with decreasing nucleation rates ($n = 0.6$). Activation energy of 50 kJ mol^{-1} was reported for LiFePO_4 , which is $\sim 15\%$ less than $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$.

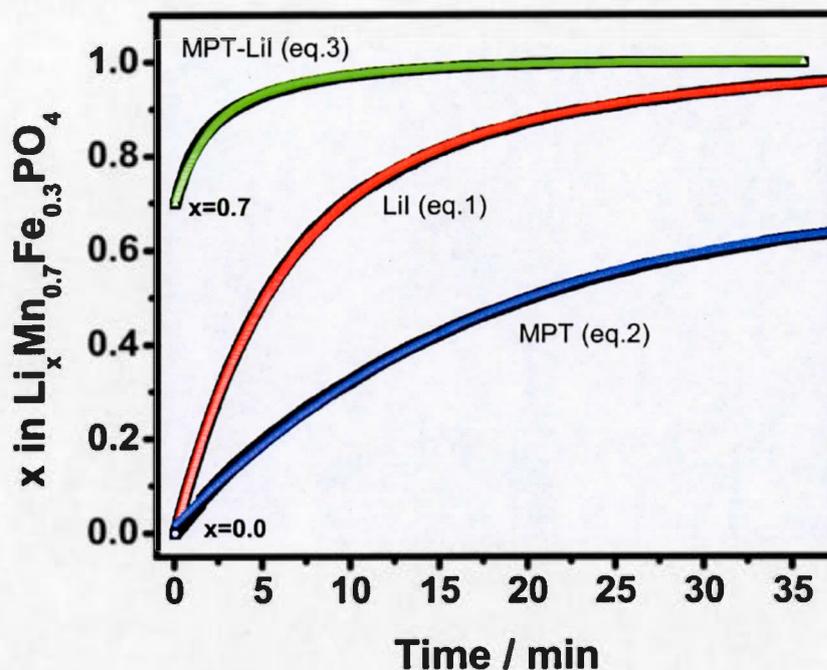


Figure 7. Fits to the Bai model (solid black) of the direct relithiation with LiI (eq.1, red square), partial relithiation with MPT (eq.2, blue circle) and relithiation with MPT followed by LiI (eq.3, green triangle) of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtained at room temperature.

An alternative model to the JMAK is the model by Bai *et al.* As demonstrated by Kuss *et al.* under specific conditions, the equations can be mathematically simplified to yield kinetic behavior similar to the Avrami equation. Briefly, the model decouples the roles of random activation process and the particle filling during the reaction. Two different parameters must be taken into account, the activation rate (\bar{n}) and the mean particle filling rate (\bar{m}) of the active particles. The fits obtained by the Bai model correlate with the experimental data (Fig. 7), suggesting an alternative interpretation relative to the Avrami model. The temperature dependence of the rate constant *i.e.* the Arrhenius plot is presented in Fig. 8.

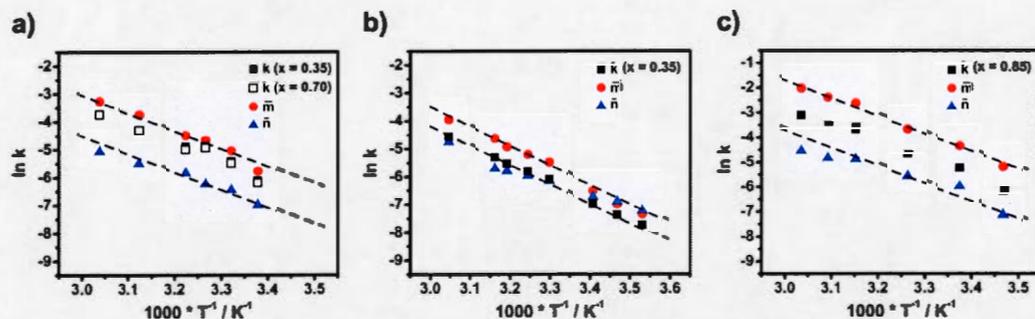


Figure 8. Arrhenius plot of the obtained kinetic data of a) direct relithiation with LiI, b) partial relithiation with MPT and c) relithiation with MPT followed by LiI in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ for the two different models. k corresponds to the local reaction rate of the Avrami model at different Li^+ content, \bar{m} corresponds to the transformation rate (red circle) and \bar{n} to the particle activation rate (blue triangle) of the Bai model.

The direct relithiation with LiI solution (Fig. 8a) demonstrates that the activation rate (\bar{n}) are slower by a factor of ~ 5 compared to the transformation rate (\bar{m}), *i.e.* this can be interpreted as the population of nucleation site quickly reaches a maximum and decay exponentially with time. Unlike the reaction with LiI, difference between the activation rate and the transformation rate is small, at low temperatures for the MPT reaction (Fig. 8b). As stipulated by the Bai model, the increase of active particle is much slower and the population is relatively stable over a long period of time. As the temperature increases, the activation rate decreases by a factor of ~ 2 compared to the transformation rate. At higher temperatures, the behavior is similar to the observation for the relithiation of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ with LiI. The relithiation of $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ with LiI leads to trend similar to the direct relithiation (Fig. 8c). The transformation rate is faster than the activation rate, by a factor of ~ 5 to 10, without temperature dependence. In spite of the difference between the Bai rates and the Avrami rate, the activation energy exhibits considerable robustness with regards to the applied model,

i.e. mainly for the two Bai model rate constants, the activation energies is also ~ 58 kJ mol⁻¹. Comparison of the Bai activation rate for FePO₄ and Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ relithiation with LiI show the latter to be ~ 3 times larger. The difference for the transformation rate is even more pronounced, where the values are 10 times larger at room temperature for FePO₄. Interestingly, the selective reduction of Li_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ with LiI shows a smaller rate differences (within a factor of 2) compared with FePO₄. These results follow the systematic electrochemical experiments on Li_xMn_yFe_{1-y}PO₄ by Kobayashi *et al.* in that when the Mn/Fe ratio was increased a drastic increase polarization for the Mn²⁺/Mn³⁺ redox couple was observed.²³ However, a reduced polarization of the Fe²⁺/Fe³⁺ plateau was also found inconsistent with our findings.

4. Conclusion

Using *in situ* UV-visible spectrometry, relithiation of Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ was performed with two different chemical agents. Similar to electrochemical potential step measurements, this approach unlike its electrochemical counterpart provides a uniform thermodynamic driving force at the particle surface. Using the solid state Avrami model, the fits of the direct relithiation performed with LiI show mainly two different slopes ($> 23^\circ\text{C}$). From $x = 0.0$ to 0.55 in Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄, the Avrami exponent $n = 1.0$ implies a one dimensional phase boundary controlled reaction *i.e.* two phases reaction. Upon further relithiation, the Avrami exponent decreases to $n = 0.60$ which can be interpreted by the presence of a solid solution mechanism. The selective relithiation of Mn³⁺ with the MPT occurs *via* a one dimensional phase boundary reaction, similar to the first part of the direct relithiation. The selective relithiation of Fe³⁺ with LiI of Li_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ show the transformation to Li⁺ diffusion controlled reaction, similar to the second part of the one-step relithiation. Good quality fits were also obtained by using the Bai *et al.* model. Generally, the

nucleation process *i.e.* the activation rate was slower than the transformation rate using LiI and MPT at high temperatures. However, in the case of the MPT at low temperatures, the model yields a different behavior, *i.e.* a slow activation rate and a population that remain stable over large period of time. Finally, both models provide similar activation energies, ($\sim 58 \text{ kJ mol}^{-1}$), that are higher than LiFePO_4 , consistent with the larger mismatch between Mn^{+2} (0.83 \AA) and $\text{Mn}^{+3}/\text{Fe}^{+3}$ (0.65 \AA) compared to Fe^{+2} (0.78 \AA).

5. Supporting Information

Table S1. Lattice parameters obtained by Le Bail refinement for the different samples.

Reaction	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{NO}_2$	9.6783 (3)	5.8701 (2)	4.7783 (2)	271.47 (2)
$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{MPT}$	10.2627 (8)	6.0239 (5)	4.7825 (5)	295.66 (4)
$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{MPT-LiI}$	10.4124 (11)	6.0750 (6)	4.7336 (6)	299.43 (6)
$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{LiI}$	10.4067 (7)	6.0738 (4)	4.7347 (3)	299.27 (4)
$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{S.M.}$	10.4116 (3)	6.0717 (2)	4.7268 (1)	298.81 (2)

Table S2. Stoichiometric ratios of the element vs phosphorous for the different samples at confidence limit of 95 %.

Reaction	Li / P	Mn / P	Fe / P
$\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{NO}_2$	0.02 ± 0.02	0.68 ± 0.02	0.30 ± 0.02
$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{MPT}$	0.67 ± 0.02	0.68 ± 0.04	0.29 ± 0.01
$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{MPT-LiI}$	0.98 ± 0.04	0.68 ± 0.02	0.29 ± 0.01
$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{LiI}$	0.99 ± 0.04	0.69 ± 0.03	0.28 ± 0.02
$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{S.M.}$	1.00 ± 0.03	0.69 ± 0.02	0.31 ± 0.01

Chapitre III

Résultats supplémentaires

La cinétique de la relithiation sélective du Mn^{3+} et Fe^{3+} dans le $Li_xMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ a été étudiée au Chapitre III. La prochaine partie concerne les analyses supplémentaires qui portent sur la délithiation du $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ et des nouveaux projets développés à partir de ces résultats.

S3.1 Délithiation du $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$

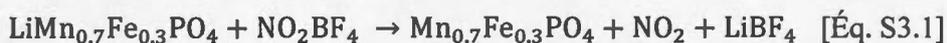
Plusieurs oxydants sont utilisés pour l'oxydation chimique du $LiFePO_4$ en milieu aqueux. La délithiation peut être complétée avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$). En milieu organique, elle est effectuée par le tétrafluoroborate de nitronium (NO_2BF_4) ou par la réaction gaz-solide utilisant le dioxyde de nitrogène (NO_2). (Dodd, *et al.*, 2006; Kuss, *et al.*, 2013; Lepage, *et al.*, 2014; Yamada, *et al.*, 2001) Le Tableau S3.1 présente le potentiel standard pour les différents oxydants chimiques et les centres redox. Les potentiels standards présentés sont tous supérieurs à ceux des couples redox Fe^{2+}/Fe^{3+} (3.55 V) et Mn^{2+}/Mn^{3+} (4.15 V) pour le $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$. Cependant, comme la dissolution du manganèse est facilement initiée en milieu aqueux, l'oxydation du $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ sera étudiée milieu organique avec le NO_2BF_4 et le NO_2 gazeux.

Tableau S3.1. Potentiels standards pour les différents oxydants chimiques et centres redox.

Produits	Potentiel standard (V vs Li/Li ⁺)
H ₂ O ₂	4.76 V
K ₂ S ₂ O ₈	5.00 V
NO ₂ BF ₄	5.10 V
NO ₂	5.10 V
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	3.55 V
Mn ³⁺ /Mn ²⁺	4.15 V

S3.1.1 Oxydation chimique avec le NO₂BF₄ en milieu organique

La délithiation du LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ a été effectuée par voie chimique en solution organique. Actuellement, la méthode la plus répandue consiste à utiliser du tétrafluoroborate de nitronium NO₂BF₄ (5.10 V vs Li/Li⁺) comme agent oxydant.(Yamada, *et al.*, 2001) La réaction d'oxydation du LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ est décrite comme suit:



La réaction consiste à mélanger le LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ à une solution de NO₂BF₄ dissout dans l'acétonitrile anhydre en excès (1:2) sous une atmosphère d'azote. Un temps de réaction de 48 heures est nécessaire pour compléter la délithiation du matériau actif.(Yamada, *et al.*, 2001)

À la Figure S3.1, le diffractogramme du produit après la réaction montre les plans de réflexion qui concordent avec les positions de Bragg de la phase *hétérosite* Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄. (Kopeç, *et al.*, 2009) La quantification du Li⁺ dans le solide, effectuée par spectroscopie d'émission atomique, indique une délithiation complète du produit

($x = 1.0$ dans $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$). Les particules obtenues après la réaction ont été caractérisées par microscopie électronique.

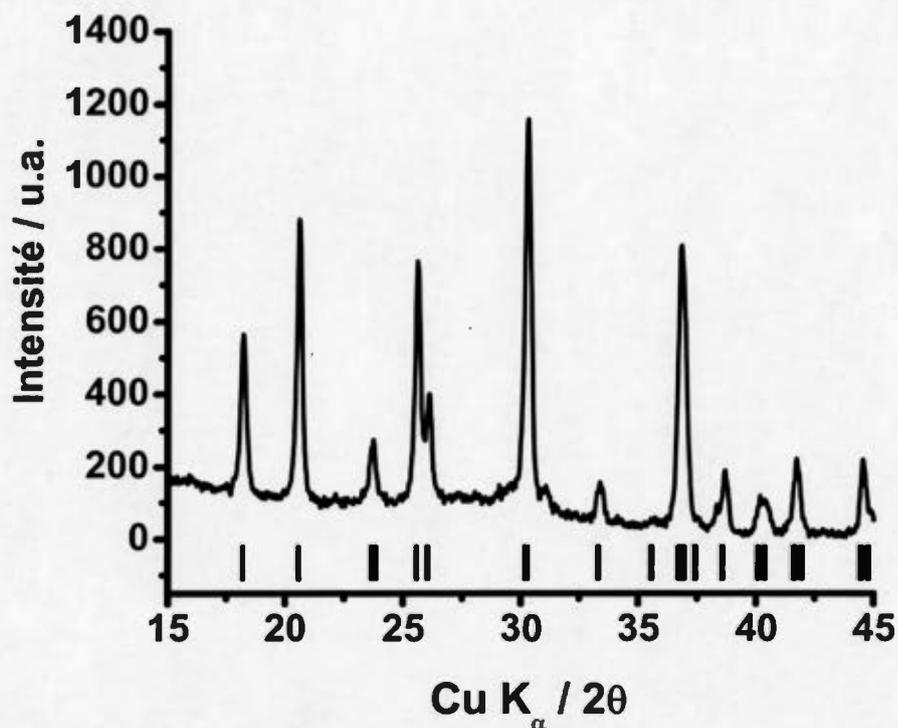


Figure S3.1. Diffractogramme du produit $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ délithié obtenu après la réaction avec le NO_2BF_4 pendant 48 heures.

Cependant, plusieurs observations provenant des micrographies MET démontrent une instabilité à ces conditions expérimentales (Figure S3.2). Les micrographies indiquent la présence de feuillets de carbones regroupés qui laissent présager une dissolution partielle du matériau actif dans le milieu réactionnel, comparativement au matériau de départ. De plus, les micrographies à haute résolution permettent de constater la présence de nouveaux défauts à la surface et à l'intérieur de plusieurs particules. La présence d'humidité à la surface des particules et dans le milieu réactionnel (avant et/ou pendant la réaction) est une cause possible de dégradation. Par conséquent, la

formation d'acide nitrique comme produit secondaire expliquerait la dissolution des particules et l'exfoliation de la couche de carbone. Il est primordial, selon les résultats observés, de développer une nouvelle réaction d'oxydation pour générer le produit délithié $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$.

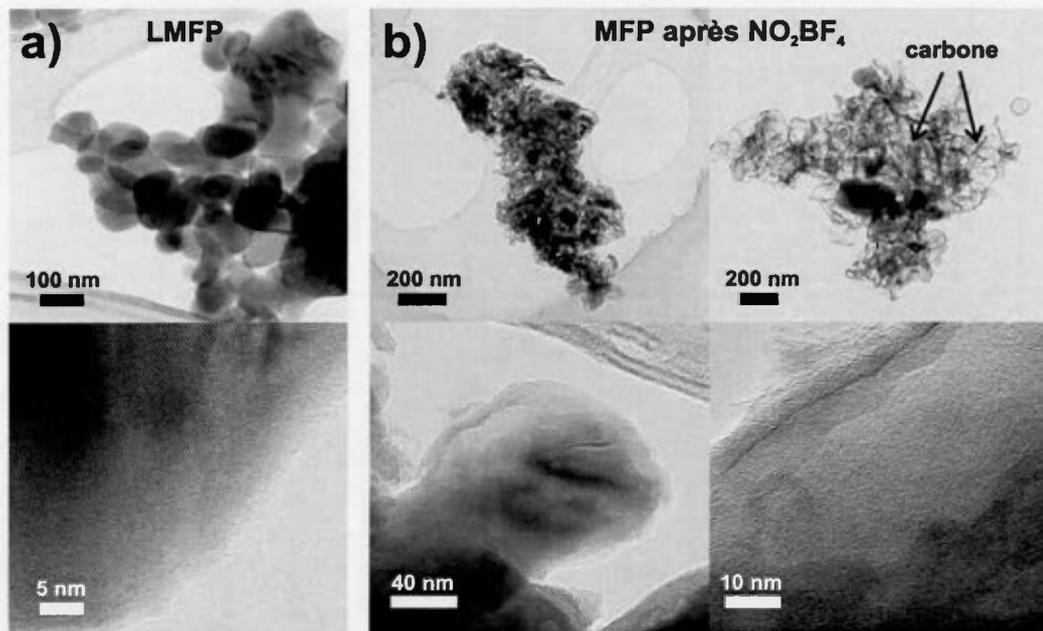


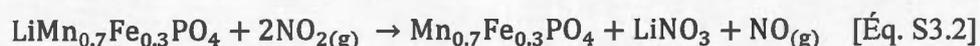
Figure S3.2. Micrographies en MET des particules a) de $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ et b) de $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtenus après l'oxydation par le NO_2BF_4 en milieu organique.

S3.1.2 Oxydation chimique par le NO_2 en voie gazeuse

Le cyclage "chimique" *i.e.* la charge (oxydation) et la décharge (réduction) par l'utilisation d'agents oxydants ou réducteurs est une nouvelle approche prometteuse, telle que discutée à la section I.5.1. Plus particulièrement, les réactions gaz-solide, où le NO_2 gazeux est utilisé comme oxydant.

La délithiation complète du LiFePO_4 avec le dioxyde de nitrogène NO_2 a été précédemment étudiée. (Kuss, *et al.*, 2013) La délithiation complète a été observée

dans un temps de réaction inférieur à 30 secondes. L'un des avantages de cette réaction est l'interaction entre le matériau actif et l'agent oxydant qui s'effectue sans la présence d'un solvant, éliminant ainsi les probabilités de dissolution dans le milieu électrolytique. La délithiation du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ par le NO_2 gazeux est décrite par l'équation suivante :



Le surpotentiel du NO_2 (+ 0.95V) est largement supérieur au potentiel standard du couple redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ et devrait mener à des temps de réaction similaires à la réaction $\text{LiFePO}_4\text{-NO}_2$. Cependant, le temps de réaction avec le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ est beaucoup plus long par rapport à celui obtenu dans le cas du LiFePO_4 et les hypothèses de ce comportement seront discutées à la page 135. À la Figure S3.3, les diffractogrammes des produits délithiés à différents temps de réaction par le NO_2 gazeux sont présentés.

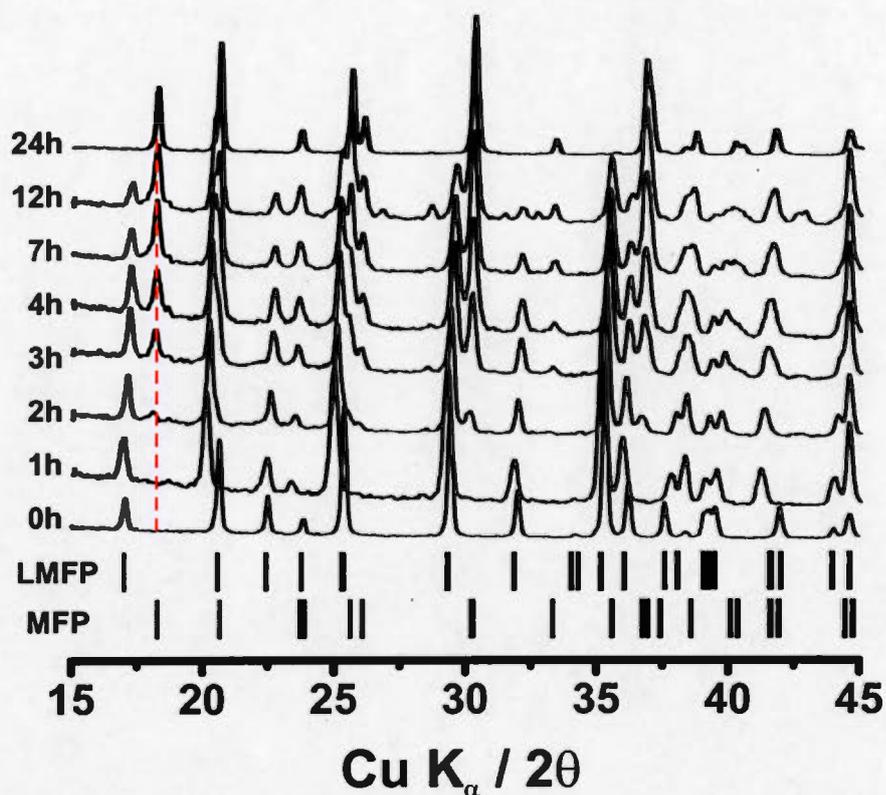


Figure S3.3. Diffractogrammes pour les produits délithiés $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtenus à différents temps de réaction par le NO_2 gazeux à température ambiante.

Les informations révélées par les diffractogrammes montrent que le temps nécessaire pour observer la présence de la deuxième phase cristalline (*hétérosite*) requiert une période de deux heures. Malgré un temps de réaction de 12 heures, le diffractogramme présente encore les deux phases cristallines (*olivine* et *hétérosite*), ce qui indique que la délithiation n'est pas complète. Finalement, après 24 heures, la réaction est achevée. La quantification du Li^+ dans le solide (0.02 ± 0.02), ainsi que la rétention des ratios Mn/P (0.68 ± 0.02) et Fe/P (0.30 ± 0.02) obtenus par spectroscopie d'émission atomique et spectroscopie ICP, respectivement, confirment la stabilité de la composition du matériau actif en présence de NO_2 gazeux.

Les particules de $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtenues après la réaction avec le NO_2 gazeux ont été observées par MET (Figure S3.4). Des agglomérats composés de particules semi-sphériques sont observés. De plus, la couche de carbone demeure à la surface des particules et aucune présence d'agglomérats de feuillets de carbone n'a été observée. L'intérieur des particules n'est pas endommagé par le NO_2 . L'affinement de Rietveld a été effectué sur le produit délithié et les paramètres de maille concordent avec la structure *hétérosite* de groupe d'espace *Pnma* (Figure S3.5). Le facteur GoF, qui est le rapport entre le facteur de profil pondéré R_{wp} et le facteur expérimental R_{exp} , est près de la valeur unitaire (1.11), ce qui démontre que le diffractogramme calculé correspond au produit délithié (section 1.6.6.5). Il apparaît donc que l'utilisation du NO_2 gazeux permet d'obtenir de manière reproductible les particules de $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$.

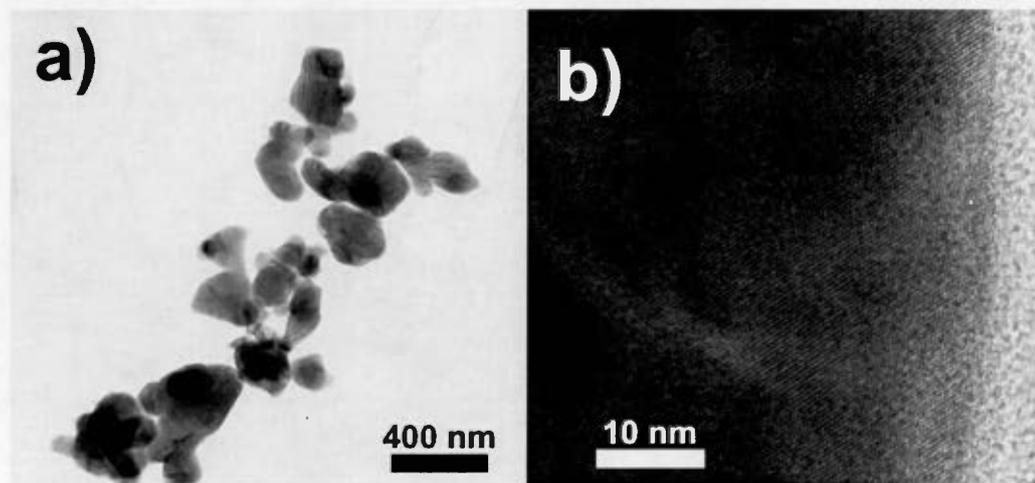


Figure S3.4. Micrographies par MET a) d'un agglomérat de particules b) de la surface d'une particule de $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtenu après un temps de réaction de 24 heures avec le NO_2 à température ambiante.

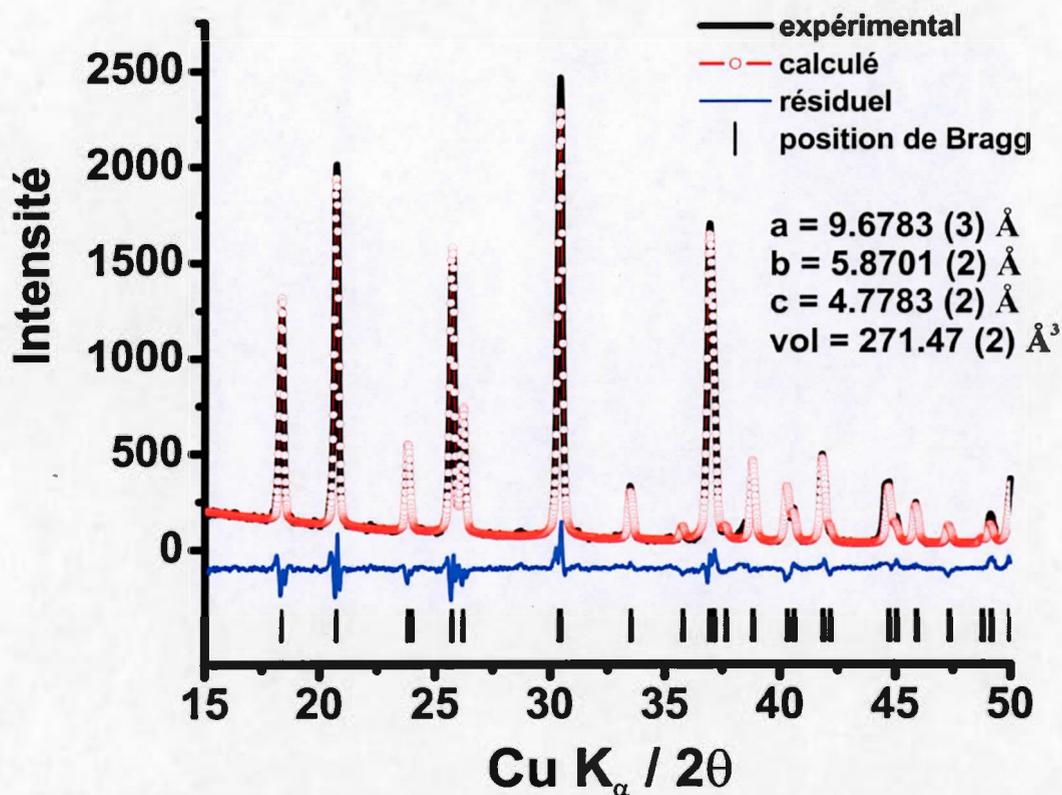


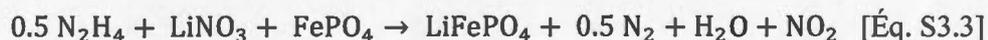
Figure S3.5. Affinement de Rietveld du $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtenu après un temps de réaction de 24 heures avec le NO_2 à température ambiante.

Il demeure néanmoins difficile de comprendre pourquoi le temps de réaction est aussi long. Il est reconnu que les conductivités électronique et ionique du LiMnPO_4 sont plus faibles que celles du LiFePO_4 . (Morgan, *et al.*, 2004; Yonemura, *et al.*, 2004) Étant donné que le centre redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ est majoritaire (0.7/0.3) et que le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ serait principalement composé de clusters de LiMnPO_4 et LiFePO_4 par les travaux de Huang et Paoletta (Huang, *et al.*, 2014; Paoletta, *et al.*, 2014), les propriétés électronique et ionique se rapprochent majoritairement du LiMnPO_4 . Les différences intrinsèques liées aux propriétés structurales devraient aussi influencer la cinétique de la réaction, en particulier la déformation à l'interface $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ causée

par la variation du volume des mailles élémentaires. Afin d'optimiser le temps de réaction, des essais ont été effectués en installant le montage réactionnel dans un bain de sable à 60°C, mais aucune amélioration significative n'a été observée. La présence de défauts structuraux dans le matériau de départ, qui bloquerait les canaux de diffusion est une deuxième cause possible. Par exemple, il est connu que des sites d'échanges interatomiques peuvent être observés (Fe^{2+} à la position de Li^+ et *vice versa*). (Kuss, *et al.*, 2012) Une énergie est nécessaire pour éliminer ces défauts. Finalement, un dernier facteur à considérer est la diffusion du NO_2 gazeux vers la surface des particules. La délithiation est rapide à la surface et produit une certaine quantité de LiNO_3 . La présence du LiNO_3 pourrait alors limiter la diffusion du gaz à la surface des particules par la formation d'une couche protectrice. Il reste également d'autres paramètres à optimiser comme le système dans lequel la réaction a lieu et l'agitation mécanique. Une réaction optimisée entre le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ et le NO_2 gazeux serait un avancement important, offrant par exemple l'opportunité d'étudier le comportement structural du matériau actif en mode charge dynamique (*in situ*) par diffraction des rayons-X.

S3.2 Relithiation du MPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$) par voie gazeuse

Afin de compléter le cyclage chimique, il est nécessaire de développer la réaction de réduction par voie gazeuse. Pour ce faire, le candidat choisi pour la réduction du MPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$) est l'hydrazine N_2H_4 en phase vapeur. La force motrice de la réaction provient de la réduction de l'ion nitrate qui rend les ions Li^+ de la source de lithium LiNO_3 disponibles pour la réduction du MPO_4 par l'hydrazine:



où l'énergie libre de Gibbs standard de la réaction est de $\Delta_R G^\circ = -424.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La prochaine section présentera la procédure expérimentale et les résultats qui permettront de valider la réaction de la réduction gaz-solide.

S3.2.1 Réduction du MPO_4 ($M = Fe, Mn_{0.7}Fe_{0.3}$) par l'hydrazine vapeur

Le but est de transformer l'hydrazine en phase vapeur et de le transporter vers l'échantillon. Dans un premier temps, l'hydrazine liquide a été portée à ébullition dans un erlenmeyer à $90^\circ C$. L'hydrazine vapeur a été transportée par un débit d'azote jusqu'à l'échantillon à l'intérieur de la cellule d'analyse en acier inoxydable et évacuée à la sortie. (Figure S3.6) La température de la cellule d'analyse était contrôlée par une entrée/sortie d'eau qui provenait d'un bain thermostaté ($65^\circ C$). La préparation du produit oxydé consistait à conserver le sel formé $LiNO_3$ (Éq. S3.2) généré pendant la réaction avec le NO_2 gazeux lors de l'oxydation et à l'utiliser comme source de Li^+ . Afin d'éviter une limitation du Li^+ lors de la réduction, une quantité en excès de $LiNO_3$ a été rajoutée. Le mélange $Mn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4/LiNO_3$ a été placé sur un papier filtre au centre de la cellule d'analyse. Les premiers essais ont été effectués à partir du $FePO_4/LiNO_3$, avec lequel il était plus facile de travailler comparativement à un système binaire.



Figure S3.6. Cellule d'analyse en acier inoxydable utilisée pour l'étude la réaction gaz-solide entre le $MPO_4/LiNO_3$ et l'hydrazine vapeur.

S3.2.2 Validation de la réduction du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ par l'hydrazine vapeur

Les diffractogrammes et les spectres FTIR-ATR qui correspondent à la réduction du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ par l'hydrazine vapeur sont présentés à la Figure S3.7. À titre indicatif, les structures *hétérosite* (FePO_4) et *olivine* (LiFePO_4) sont également représentées.

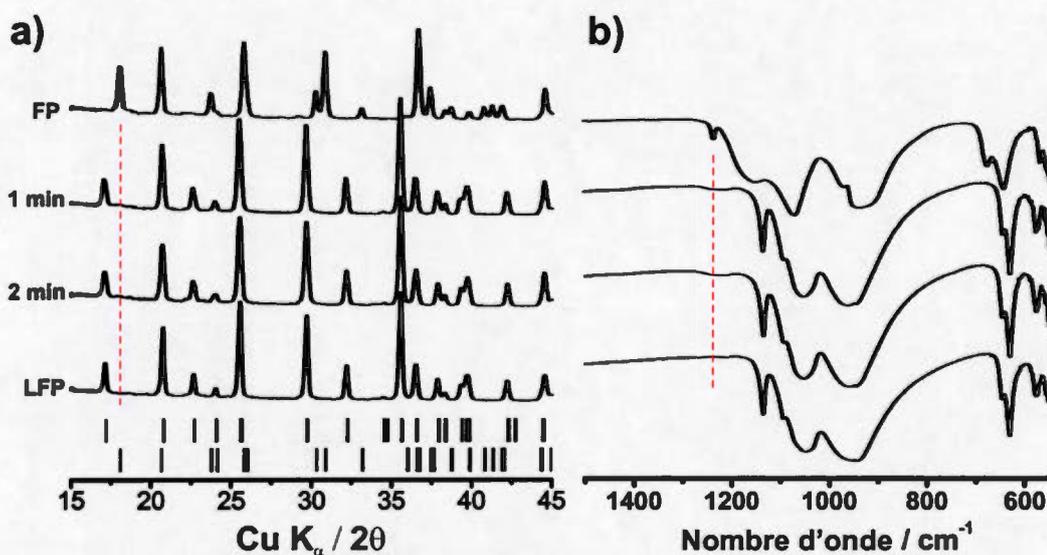


Figure S3.7. a) Diffractogrammes et b) spectres FTIR-ATR obtenus pour le FePO_4 (FP), le produit relithié après 1 minutes, le produit relithié après 2 minute et le LiFePO_4 (LFP).

Les réflexions qui définissent les diffractogrammes des produits relithiés concordent avec les positions de Bragg pour la structure *olivine*. Les spectres FTIR-ATR montrent aussi les bandes de vibration correspondant à la structure *olivine* et spécifiquement à la disparition du pic à 1237 cm^{-1} , attribué au FePO_4 . La stabilité du produit relithié est démontrée par l'absence de nouvelles réflexions ou bandes de vibration non-identifiés après la réaction avec l'hydrazine vapeur. La concentration de Li^+ dans le solide a été quantifiée par spectroscopie d'émission atomique. Les

réactions observées après 1 minute ($x = 0.97$) et 2 minutes ($x = 1.00$) dans Li_xFePO_4 représentent une relithiation complète. Cette réaction, analogue à l'application d'un potentiel électrochimique constant, correspond à une vitesse de décharge équivalente à 30C. La méthode est reproductible et démontre une grande versatilité puisqu'elle permet aussi la relithiation des particules de FePO_4 sans revêtement de carbone.

Les micrographies en MET montrent les particules de LiFePO_4 avec carbone et LiFePO_4 sans carbone après la relithiation avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes (Figure S3.8 et S3.9). Les particules ne présentent pas de nouveaux défauts et l'absence d'agglomérats de feuillets de carbone confirment la stabilité de la couche de carbone. La morphologie et la surface des particules demeurent stables à ces conditions expérimentales. Les micrographies à haute résolution montrent les réseaux atomiques bien définis dans la particule et la grande cristallinité du matériau.

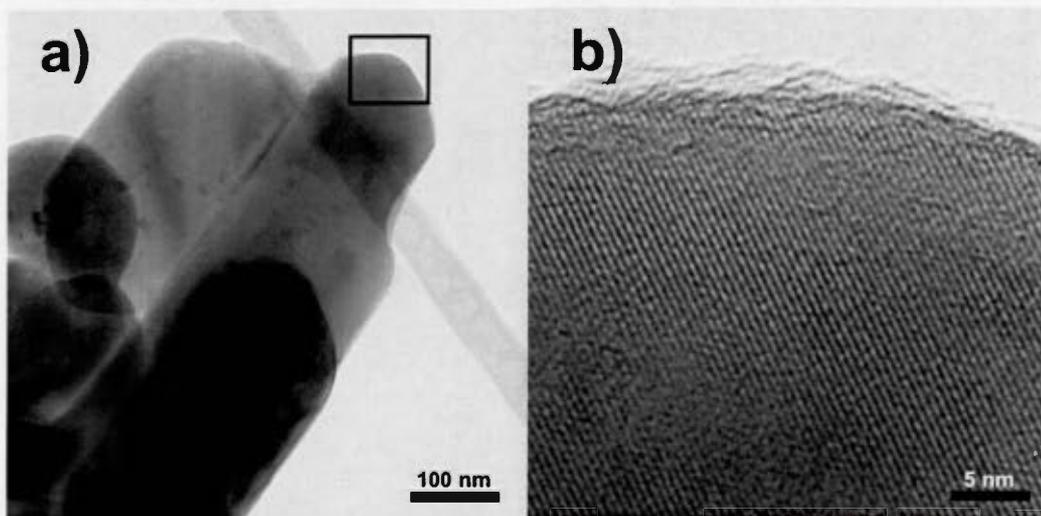


Figure S3.8. Micrographies en MET a) des particules et b) de la surface du LiFePO_4 avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.

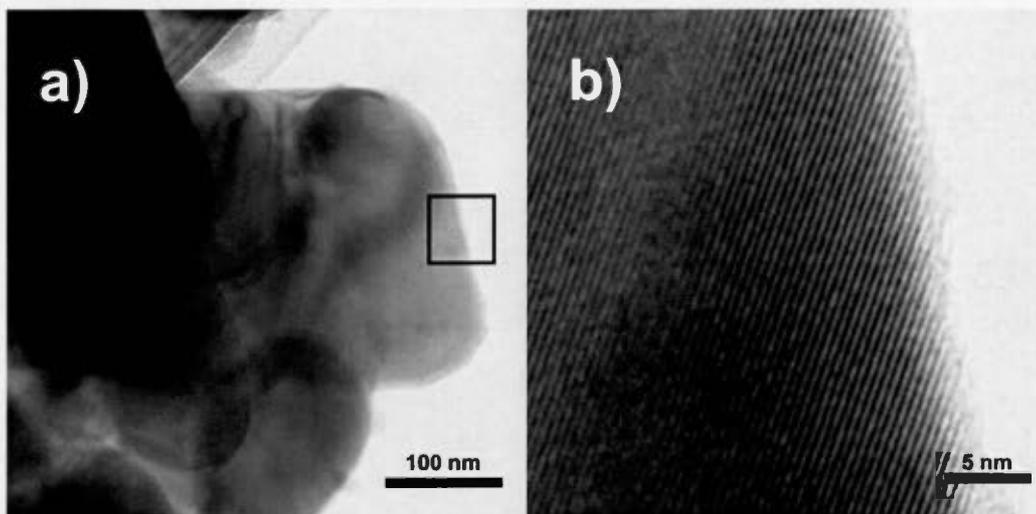


Figure S3.9. Micrographies en MET a) des particules et b) de la surface du LiFePO_4 sans carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.

L'affinement de Rietveld a été utilisé pour caractériser les deux diffractogrammes expérimentaux (Figure S3.10 et S3.11). Les paramètres de maille concordent avec les valeurs de la littérature de la structure *olivine*. Le facteur de qualité GoF est faible (1.11 et 1.07 respectivement) et toutes les réflexions sont assignées pour une structure *olivine* LiFePO_4 .

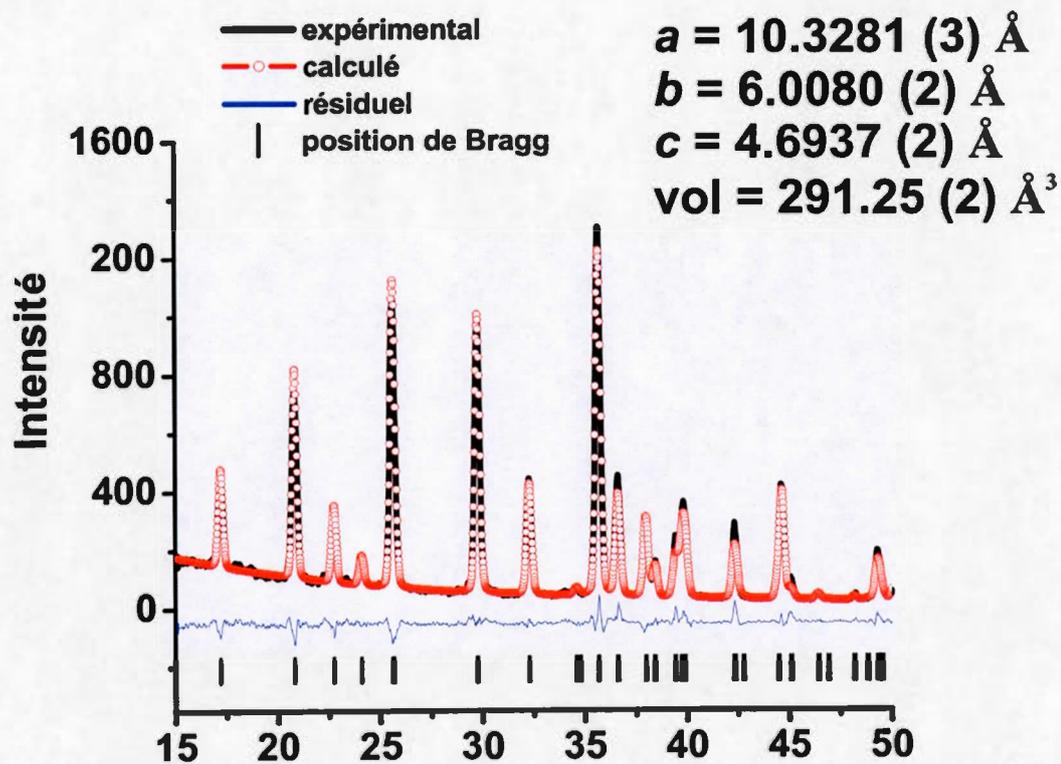


Figure S3.10. Affinement de Rietveld du LiFePO_4 avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.

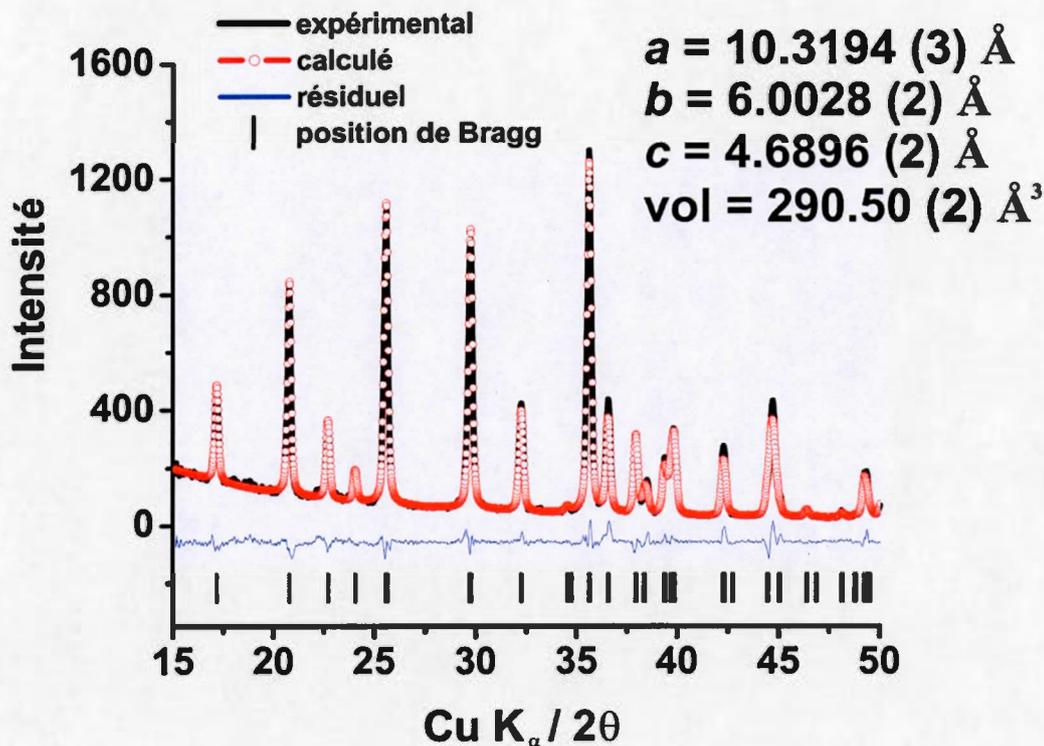


Figure S3.11. Affinement de Rietveld du LiFePO_4 sans carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.

La combinaison de ces techniques permet de valider la réaction de la relithiation entre le FePO_4 et l'hydrazine vapeur. Cette méthode a ensuite été appliquée pour le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$.

S3.2.3 Validation de la réduction du $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{LiNO}_3$ par l'hydrazine vapeur

Suivant la même procédure réalisée pour le FePO_4 , la réaction a été appliquée pour le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Les diffractogrammes et les spectres FTIR-ATR sont présentés à la Figure S3.12. Les diffractogrammes obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur montrent que les réflexions concordent avec les positions de Bragg de la structure *olivine* $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Les spectres FTIR-ATR correspondent aussi à ceux de la

structure *olivine*. De façon similaire au LiFePO_4 , aucune observation ne laisse présager à la formation d'impuretés dans le produit. La quantification de Li^+ dans le solide par spectroscopie d'émission atomique indique un stade de relithiation équivalent à $x = 0.97$ dans $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ pour un temps de réaction de 2 minutes et une relithiation complète après 5 minutes. Une revue des travaux de la littérature permet de constater l'absence d'étude faisant l'objet d'une relithiation (décharge) quasi-complète à une vitesse de cyclage équivalente à 30C, même à température élevée, pour ce type de matériau. Ce résultat est très prometteur puisqu'il démontre que du point de vue de la décharge, le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ est un candidat pouvant être utilisé comme matériau d'électrode à haute puissance. En revanche, il est nécessaire de comprendre les processus limitant pour la charge.

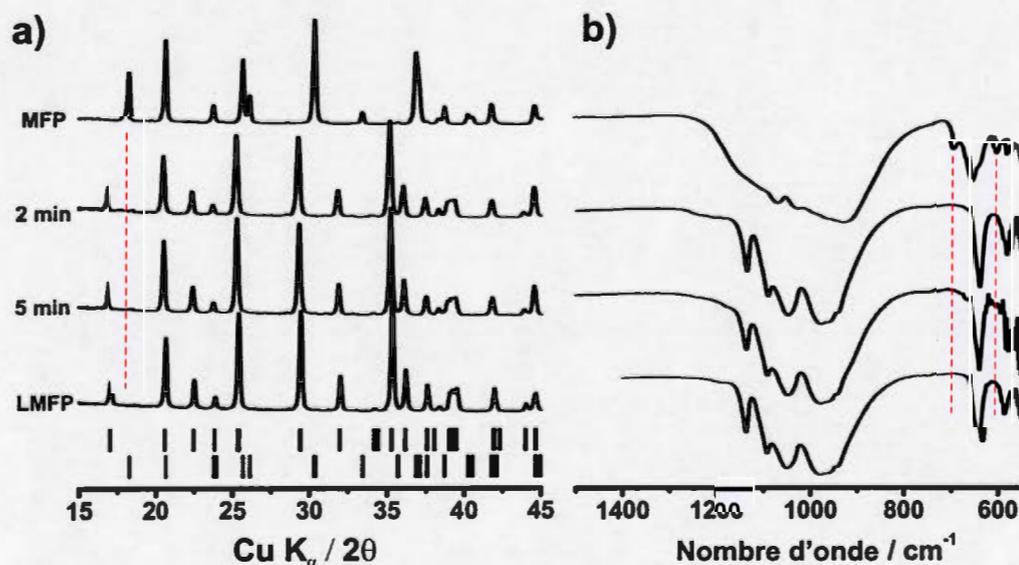


Figure S3.12. a) Diffractogrammes et b) spectres FTIR-ATR obtenus pour le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (MFP), le produit relithié après 2 minutes, le produit relithié après 5 minutes et le $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (LMFP).

Les micrographies montrent la surface demeure stable après la réaction avec l'hydrazine vapeur (Figure S3.13). Les patrons atomiques demeurent bien alignés dans les particules. Le revêtement de carbone est apparent à la surface des particules, où l'épaisseur est similaire à celle du matériau de départ (~2-3 nm). La méthode de Rietveld confirme l'obtention de la structure cristalline *olivine* $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ et les paramètres de maille concordent avec les valeurs de la littérature (Figure S3.14). Les réflexions sont adéquatement indexées et le facteur GoF est faible (1.04).

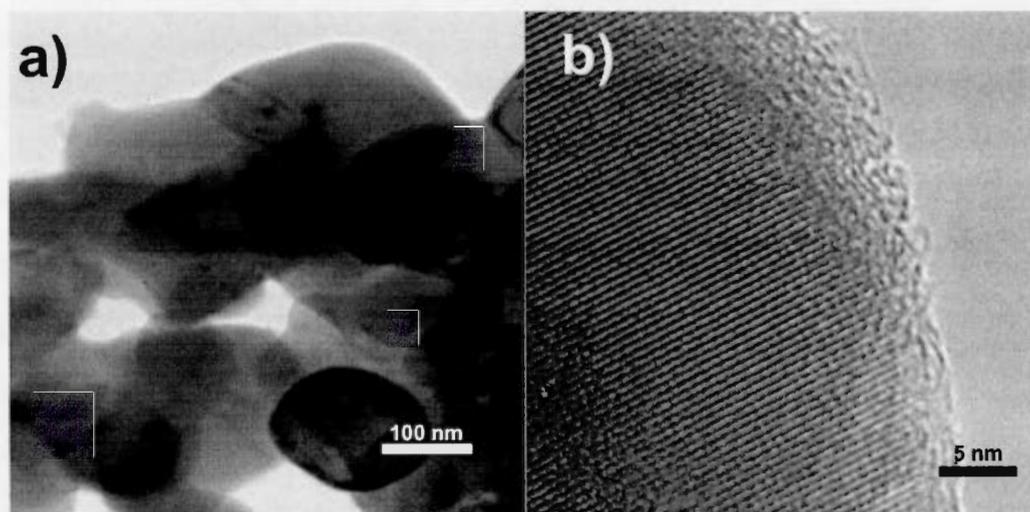


Figure S3.13. Micrographies par MET a) d'un agglomérat de particules et b) de la surface d'une particule du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.

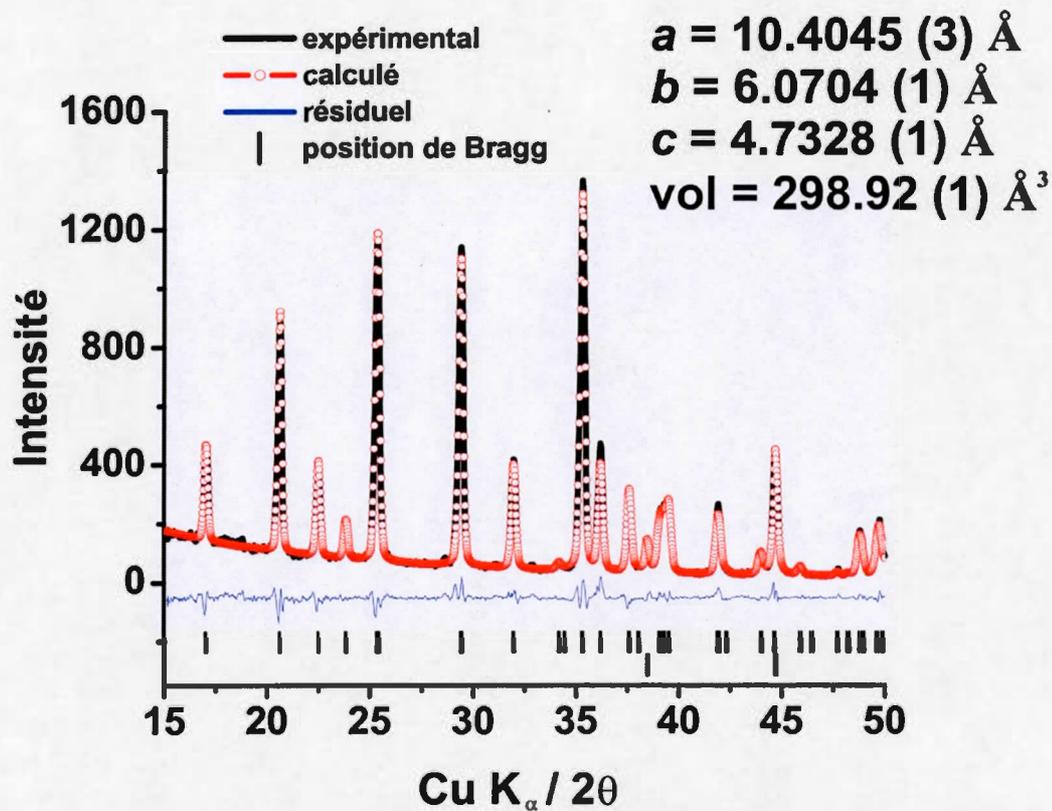


Figure S3.14. Affinement de Rietveld du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ avec carbone obtenus après la réaction avec l'hydrazine vapeur pendant 2 minutes.

Le développement de cette réaction gaz-solide offre plusieurs éventails d'analyses possibles pour étudier le matériau actif pendant la relithiation. Pour tester la réaction sous condition dynamique, le choix a été concentré sur les propriétés optiques du LiFePO_4 sans carbone.

S3.3 Chromisme du LiFePO_4 sans carbone

S3.3.1 Transfert de charge d'intervalence

Le chromisme du LiFePO_4 a été observé comme un changement de couleur entre le beige au vert foncé. Le changement de couleur est dû au transfert de charge d'intervalence, *i.e.* le transfert par l'absorption de photons d'un électron, d'une orbitale d d'un métal vers une orbitale d d'un voisin proche dont l'état d'oxydation est différent (*e.g.* Fe^{2+} vers Fe^{3+} illustré à la Figure S3.15).

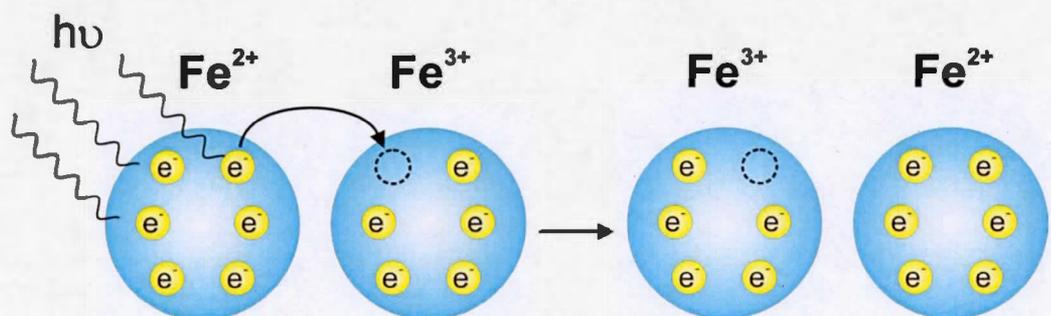


Figure S3.15. Mécanisme de transfert de charge d'intervalence entre les ions Fe^{2+} - Fe^{3+} .

Le mécanisme de transfert de charge d'intervalence requiert une grande concentration des centres redox Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le seul état par lequel le LiFePO_4 répond à ce critère est la solution solide. (Furutsuki, *et al.*, 2012) En conséquent, lorsqu'un faisceau lumineux est projeté vers un échantillon qui a une grande composante de solution solide, une bande d'absorbance est détectée comme une diminution de la réflectance. La réflectance est le rapport entre l'intensité de la lumière rétrodiffusé et l'intensité du faisceau incident dirigé vers l'échantillon.

À température ambiante, le diagramme de phase du LiFePO_4 est dominé par un mélange d'une phase lithié (*olivine*) et délithié (*hétérosite*) avec deux solutions

solides près des extrémités stœchiométriques du LiFePO_4 et FePO_4 (voir section 1.2.4). Kobayashi *et al.* ont démontré l'élargissement systématique du domaine de la solution solide en fonction de la réduction de la taille des particules. (Kobayashi, *et al.*, 2009) Par conséquent, la réduction de la taille des particules est directement associée à une plus large gamme de couleurs. Yamada *et al.* ont approfondi l'étude en préparant un échantillon métastable (uniquement en solution solide) à la composition de $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}^{2+}\text{Fe}_{0.4}^{3+}\text{PO}_4$, obtenu à un point eutectique à 473 K. (Chen, *et al.*, 2007) Cet échantillon est de couleur vert foncé, ce qui concorde avec la tendance observée. En général, plus la région de la solution solide est grande dans le diagramme de phase, plus le transfert de charge d'intervalle est intensifié. En revanche, pour le cas d'un mélange entre le FePO_4 et le LiFePO_4 (ratio 2:3), bien que la composition en Li^+ soit identique à celle de $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}^{2+}\text{Fe}_{0.4}^{3+}\text{PO}_4$, aucune variation de la réflectance n'est observée, puisqu'au niveau local, il n'y a pas de sites d'intervalle présents. (Furutsuki, *et al.*, 2012)

La spectroscopie de réflexion diffuse est l'une des techniques qui peut être utilisée pour suivre *in situ* la réduction du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ avec l'hydrazine vapeur.

S3.3.2 Spectroscopie de réflexion diffuse en mode dynamique

S3.3.2.1 Généralité

La spectroscopie de réflexion diffuse consiste à émettre un faisceau lumineux incident et à détecter les rayonnements diffusés par la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'enregistrer la réflectance en fonction de la longueur d'onde. La spectroscopie de réflexion diffuse n'était pas une technique attrayante pour étudier le LiFePO_4 pendant le cyclage électrochimique. En effet, l'obstacle principal qui empêchait de procéder à cette mesure est le revêtement de carbone à la surface des

particules. Cependant, le cyclage chimique permet de contourner le problème, puisqu'il ne nécessite pas la présence de carbone.

La relithiation par l'hydrazine vapeur du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ sans carbone a été démontrée à la section S3.2.2. Généralement, les transitions de charge d'intervalence pour le LiFePO_4 s'effectuent à une énergie entre 12000 à 16000 cm^{-1} , ce qui correspond à une longueur d'onde de 600 à 900 nm, *i.e.* dans le domaine visible du spectre de la lumière.

S3.3.2.2 Étude de la relithiation du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ par la spectroscopie de réflexion diffuse

La cellule d'analyse utilisée pour l'étude de la réflectance en mode dynamique est décrite à la Figure S3.16. La partie supérieure de la cellule d'analyse en acier inoxydable est remplacée par une fenêtre en verre qui laisse passer le faisceau lumineux. L'échantillon est déposé sur un papier filtre et la source/détecteur est installée directement sur la surface de la fenêtre de verre. L'acquisition initiale de la réflectance est effectuée pendant un temps de 20 secondes, qui est suivi par l'injection du $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ dans le système pendant 2 minutes. Un jet d'azote pur est inséré dans la cellule pour retirer le surplus d'hydrazine vapeur et l'acquisition est maintenue pendant 75 minutes pour observer le processus de relaxation. Pendant toute la réaction, le montage expérimental est protégé de la lumière pour éviter toute contribution au faisceau diffusé et la température est maintenue à 60°C.

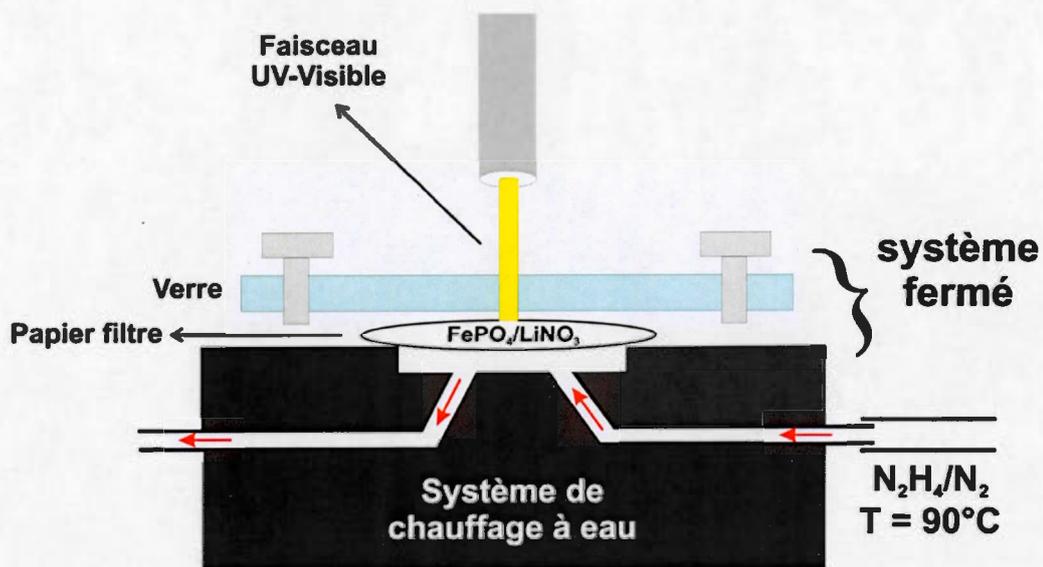


Figure S3.16. Cellule d'analyse pour l'étude de la réflectance pour la réaction entre le $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ sans carbone avec l'hydrazine vapeur.

Les spectres de réflectance sont présentés à différents temps de réaction pour la relithiation du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ sans carbone (Figure S3.17). L'intervalle étudié est situé entre 600 et 900 nm, soit la région à laquelle est associée la solution solide. Pendant l'injection de l'hydrazine vapeur, la réflectance diminue rapidement et atteint un minimum à ~ 2 minutes. La diminution de la réflectance confirme la présence d'une solution solide. La relaxation permet d'observer une remontée de la réflectance jusqu'à la valeur initiale.

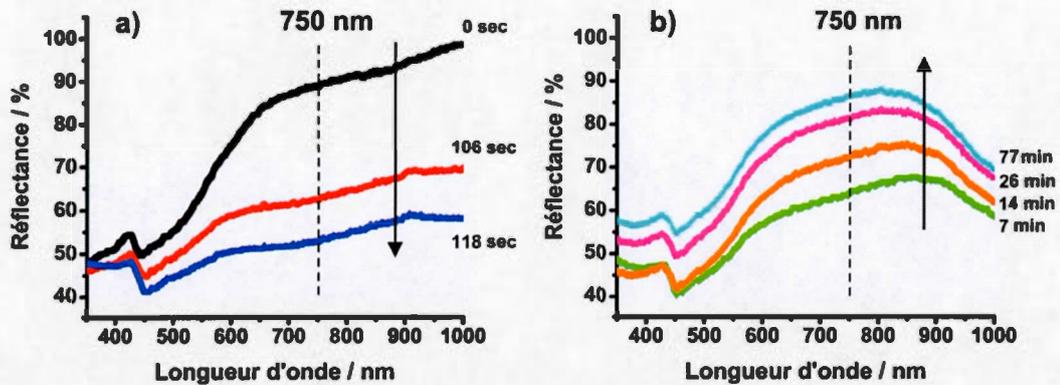


Figure S3.17. Spectres de réflectance du Li_xFePO_4 sans carbone pendant a) l'injection de $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ dans le montage (2 min) et b) pendant la relaxation (75 min).

Les résultats présentés sont encore au stade préliminaire. En effet, l'injection de $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ demeure un aspect à optimiser. Il est possible d'observer, à la Figure S3.18a, la variation de la réflectance à une longueur d'onde $\lambda = 750$ nm en fonction du temps de la réaction. Initialement, la réflectance diminue légèrement pendant l'injection de l'hydrazine vapeur, mais il a été observé que le flux n'était pas assez fort. Le débit d'azote a été augmenté et conséquemment, la réflectance a fortement diminuée. Pour s'assurer que la diminution de la réflectance n'était pas attribuée à la présence de l'hydrazine, un blanc a été effectué sur un échantillon de FePO_4 sans LiNO_3 , et seulement une faible variation de la réflectance a été observée (2%).

La période de relaxation a débutée lorsque la réflectance commence à augmenter malgré le débit d'hydrazine vapeur Figure S3.18b. La Figure S3.18b montre que le débit n'était pas optimal pendant une période temps et suite à un débit plus intense, la réflectance a augmentée plus rapidement. Lorsque la réflectance commence à augmenter, l'hydrazine vapeur est retirée de la cellule d'analyse. La relaxation est décrite par une abrupte remontée, suivie d'une augmentation moins intense. Le temps nécessaire pour revenir à l'équilibre est estimé à 26 minutes. La relaxation est possiblement due

à une combinaison de facteurs. La première cause à considérer est que la réflectance mesurée n'est pas linéaire dépendamment de la concentration de Li^+ . Cette conséquence signifie que si la réinsertion est lente pour les derniers 2-3% de Li^+ dans le solide, le niveau de dopage demeure suffisamment élevé pour observer une absorbance dans cette région. La deuxième option est causée par une relithiation rapide qui cause une distorsion, un stress ou crée des défauts structuraux et nécessite un temps de relaxation important avant que l'état d'équilibre s'installe.

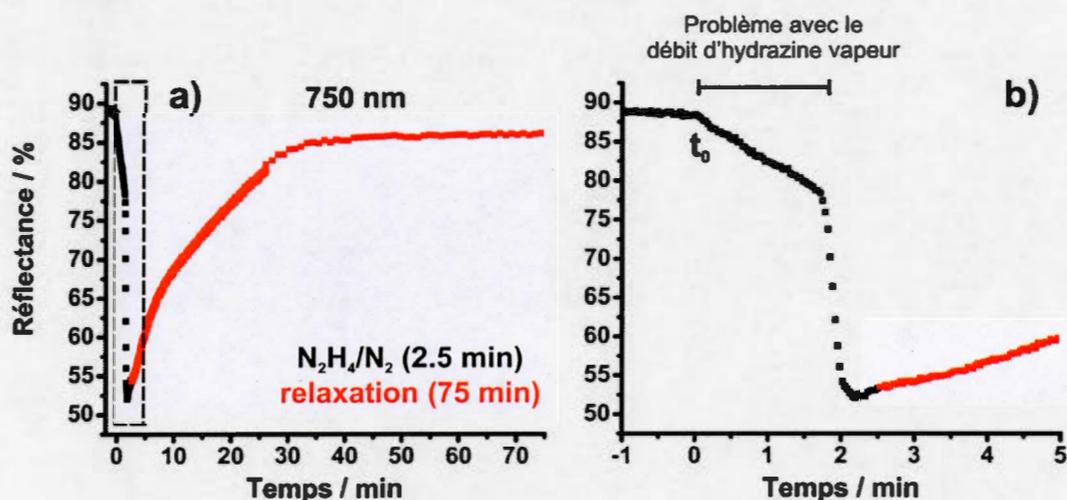


Figure S3.18. a) Réflectance à une longueur d'onde $\lambda = 750 \text{ nm}$ pour le Li_xFePO_4 sans carbone pour la durée complète et b) pour les 5 premières minutes de la relithiation avec l'hydrazine vapeur

La fonction de Kubelka-Munk permet d'obtenir une approximation de l'absorbance optique par la réflectance (Figure S3.19). Conformément aux prévisions, l'absorbance dans la région entre 600 à 900 nm augmente lorsque l'hydrazine vapeur est injectée dans le montage, qui est en concordance avec le transfert de charge d'intervalence associé à la solution solide. Par la suite, l'absorbance revient au niveau initial lorsque le matériau est complètement relaxé.

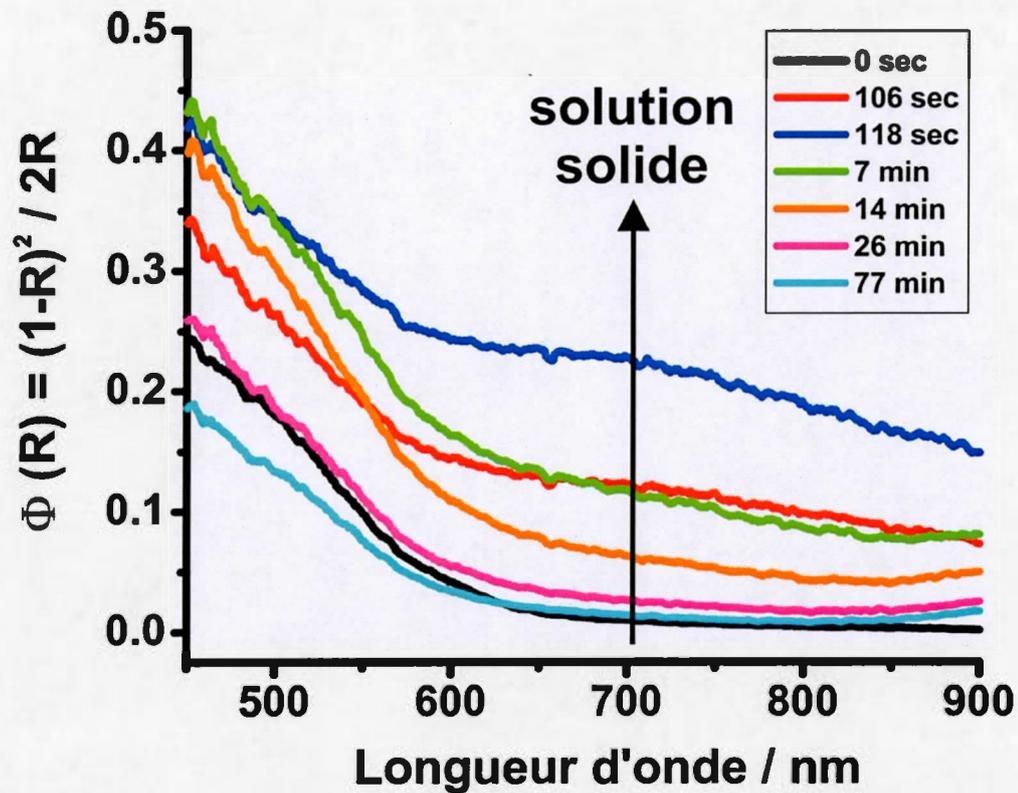


Figure S3.19. La relation Kubelka-Munk en fonction de la longueur d'onde pendant la relithiation avec l'hydrazine vapeur à différents temps de réaction.

Les analyses de la réflectance sont très similaires pour la réaction de la charge (délithiation). Il y a une diminution de la réflectance dans la région 600-900 nm lorsque le NO_2 gazeux est injecté dans le montage, qui réagit avec le LiFePO_4 . (Kuss, *et al.*, 2015) Cette diminution confirme la présence d'une solution solide métastable, qui n'est plus observée lorsque le matériau est relaxé. En conclusion, cette technique permet d'identifier la présence d'une solution solide pendant la relithiation du FePO_4 par l'hydrazine vapeur. Cependant, il faut être prudent avec les interprétations; il est fort probable qu'un mécanisme de séparation de phase soit aussi impliqué lors de la relithiation, et que celui-ci ne puisse être observé par réflectance. Néanmoins, les

propriétés optiques intrinsèques du matériau peuvent être étudiées pendant la délithiation/relithiation de LiFePO_4 sans carbone grâce à cette technique.

S3.4 Conclusions et travaux futurs

Les réactions gaz-solide ont été étudiées pour la réaction d'oxydation et de réduction pour le LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$). La délithiation complète du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ a été accomplie par le NO_2 . Contrairement au LiFePO_4 , le temps de réaction pour la délithiation complète a nécessité un minimum de 24 heures. Les raisons qui expliquent cette lente cinétique ne sont pas encore connues, mais la présence de défauts structuraux, la présence de LiNO_3 à la surface et la diffusion du NO_2 sont des hypothèses envisagées.

La relithiation complète pour le FePO_4 et $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ a été obtenue par l'hydrazine vapeur et le temps de réaction a été de 2 et 5 minutes, respectivement. La nouvelle réaction a aussi été utilisée pour des échantillons de FePO_4 avec et sans revêtement de carbone. Grâce à cet avantage, la réduction du FePO_4 sans carbone par l'hydrazine vapeur a été étudiée par spectroscopie de réflexion diffuse *in situ*. Lors de l'injection de l'hydrazine vapeur, la réflectance a diminué drastiquement due au transfert électronique d'intervalence *i.e.* la présence d'une solution solide. Étonnamment, la relaxation du LiFePO_4 a requis un temps de ~25 minutes. La compréhension des facteurs affectant le temps de relaxation permettrait de développer de nouveaux matériaux à haute puissance.

La prochaine étape de ce projet est l'étude de la réflectance pour un cycle chimique complet *i.e.* pendant l'oxydation du LiFePO_4 par le NO_2 gazeux suivie de la réduction de $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ par l'hydrazine gazeux. L'habileté de contrôler d'une manière indépendante le gaz oxydant et réducteur (*e.g.* par une valve) permettrait d'étudier les

matériaux actifs à de hautes vitesses de cyclage sans l'implication des composants d'une électrode composite.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURS

Dans cette thèse, les objectifs ont été de proposer de nouvelles approches pour améliorer la densité énergétique de l'électrode positive d'une batterie lithium ion. Le développement d'une nouvelle formulation de l'électrode composite basée sur l'utilisation d'un polymère conducteur, l'étude du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ qui est matériau actif à haute densité énergétique et une technique de relithiation facilitant les comparaisons entre matériaux actifs, ont été élaborées.

Le Chapitre I décrit la méthode d'électropolymérisation D3PIE qui a été utilisée pour la préparation de l'électrode composite PEDOT-LiFePO₄. L'électrosynthèse permet d'obtenir une électrode composite dont la masse associée aux éléments non-électroactifs a été éliminée. Les micrographies en MEB montrent la présence des particules de LiFePO₄ à l'intérieur et à la surface de la structure du PEDOT, pour un ratio de LiFePO₄ estimé à 33.5%. Les performances électrochimiques ont été étudiées par cyclage galvanostatique. La capacité de décharge de l'électrode composite observée est de 75 mAh g⁻¹ à C/5 et la stabilité a été observée pendant 30 cycles, *i.e.* sans diminution significative de l'efficacité coulombique.

Les travaux futurs pour de ce projet consistent à augmenter le ratio de LiFePO₄ dans l'électrode afin d'atteindre un niveau similaire à une électrode composite standard (~80%). Une approche à considérer est d'améliorer l'affinité des particules de LiFePO₄ avec le PEDOT à l'aide de la polymérisation d'un revêtement de PEDOT à leur surface. La polymérisation de cette couche de PEDOT autour des particules serait possible grâce au Fe³⁺ intrinsèque du $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$. (Lepage, *et al.*, 2011) L'hypothèse est que l'utilisation d'une suspension de particules composites PEDOT/LiFePO₄ favoriserait l'interaction avec le film de PEDOT pendant

l'électropolymérisation par rapport à l'utilisation d'une suspension de LiFePO_4 comme c'est le cas dans le Chapitre I. À la suite de l'article présenté dans le Chapitre I, une autre approche à considérer consiste à ajouter des nanotubes de carbone (CNT). En effet, Gao *et al.* ont utilisé des nanotubes de carbone dans la suspension aqueuse.(Gao, *et al.*, 2014) Puisqu'ils sont conducteurs, la présence de nanotubes de carbone à l'interface constitue des sites de nucléation supplémentaire et accroît ainsi la vitesse de la réaction. De plus, cette addition permet d'améliorer la tenue mécanique du film composite. L'utilisation d'un composite $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ (ratio de $\sim 78\%$ obtenu par Jegal *et al.*) dans la phase aqueuse permettrait ainsi d'augmenter le ratio de LiFePO_4 par rapport au PEDOT dans le but d'augmenter la densité d'énergie.(Jegal & Kim, 2013)

Le Chapitre II concerne l'étude structurale du $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ à différentes concentrations de Li^+ obtenues par cyclage électrochimique. L'évolution de la structure cristalline a été caractérisée par diffraction des rayons-X combiné à l'affinement de Rietveld et par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier. La combinaison des résultats obtenus a permis de proposer un mécanisme de délithiation/relithiation à partir de structures proches d'un équilibre thermodynamique. Selon les résultats expérimentaux, le processus de charge s'effectue initialement par la présence d'une solution solide ($0 \leq x \leq 0.42$), suivi d'un mécanisme à deux phases ($0.42 < x \leq \sim 0.91$) et d'une solution solide jusqu'à la délithiation complète dans $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$. Le processus de relithiation débute quant à lui par une solution solide, suivi d'un mécanisme à deux phases ($0.86 < x \leq 0.50$) et enfin d'une solution solide jusqu'à la réinsertion complète du Li^+ .

Un des travaux futurs consiste à déterminer la délimitation de la solution solide présente à l'extrémité du diagramme de phase qui n'est pas encore parfaitement définie. La première étape serait de préparer des échantillons à différentes

concentrations entre $x = 0.80$ à 1.0 pour $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ dans le but de définir avec exactitude la transition d'un mécanisme à deux phases à une solution solide. La même stratégie serait effectuée pour la décharge. Par la suite, une étude de la dimension de cette région de solution solide serait effectuée en diminuant la taille des particules. En effet, la diminution de la taille des particules étend la solution solide en dispersant l'énergie de contrainte vers la surface, tel que répertorié par Kobayashi *et al.* (Kobayashi, *et al.*, 2009) Il serait intéressant d'observer l'effet du manganèse, puisque la distorsion de Jahn-Teller engendre une énergie interfaciale élevée, ce qui pourrait influencer la dimension de la solution solide.

Le Chapitre III concerne principalement la cinétique sélective de la relithiation du $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ par voie chimique en utilisant deux différents agents réducteurs. Les résultats ont été analysés par les modèles de transformation solide (JMAK et Bai) et ont permis d'identifier un mécanisme impliquant le mouvement unidimensionnel d'une frontière entre deux phases cristallines (séparation de phase) et un mécanisme limité par la diffusion (solution solide). Pour interpréter la succession du mécanisme de solution solide, un modèle d'élargissement de la frontière entre les deux phases a été proposé. Indépendamment de la sélectivité de la relithiation, l'énergie d'activation du $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ obtenue par les deux modèles de transformation est de 58 kJ mol^{-1} , ce qui représente une valeur supérieure de 15 % comparativement au FePO_4 et implique donc une cinétique plus lente.

Pour comprendre l'effet de la teneur en Mn sur l'énergie d'activation, un des travaux futurs serait l'étude systématique de différents échantillons de $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) pendant la relithiation. Par la suite, une étude utilisant des particules de $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ sans carbone en forme de nanoplaquette et possédant une distribution uniforme des centres redox est envisageable. Paolella *et al.* ont démontré que ce matériau spécifique présente un seul pic redox par voltamétrie cyclique. (Paolella, *et*

al., 2014) Cependant, la température élevée nécessaire à l'application d'un revêtement de carbone engendre un réarrangement en domaine riche en Mn et en Fe, ce qui mène à un comportement typique de deux pics redox. La cinétique de la relithiation des nanoplaquettes de $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ sans carbone serait comparée avec les particules après réarrangement. Cette étude démontrerait la cinétique pour une relithiation complète par solution solide comparativement à un mécanisme impliquant une séparation de phase et une solution solide, tel qu'observé par les résultats du Chapitre III.

Le Chapitre III s'est également attaché à décrire le développement et la validation d'une réaction gaz-solide pour la relithiation en utilisant l'hydrazine vapeur pour les mélanges $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ et $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{LiNO}_3$. La relithiation est complète pour des temps de réaction de deux et cinq minutes pour le FePO_4 et le $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ respectivement, tel que le démontre par les résultats de diffraction des rayons-X, de spectroscopie infrarouge et de spectroscopie d'émission atomique. La première analyse effectuée par cette réaction était l'étude du chromisme du FePO_4 sans carbone. La spectroscopie de réflexion diffuse a permis d'étudier l'évolution de la réflectance pendant la relithiation avec l'hydrazine vapeur. Malgré la nécessité d'optimiser la réaction, les résultats préliminaires démontrent une diminution de la réflectance pendant la relithiation du FePO_4 , due à la transition d'électronique d'intervalence, ce qui suggère la présence d'une solution solide suivie d'un temps de relaxation considérable (~25 min). Ce résultat est primordial et met l'accent sur l'amélioration de nouveaux matériaux qui doivent relaxés plus rapidement pour être performant.

Puisque cette nouvelle réaction ne nécessite pas de solvant, elle ouvre la voie à de nombreuses études. Par exemple, un travail futur consisterait à la caractérisation de la structure du $\text{FePO}_4/\text{LiNO}_3$ et $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{LiNO}_3$ par diffraction des rayons-X

effectuée *in situ*. En particulier, l'intérêt est élevé pour la relithiation du $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$, afin d'observer la transition de phase entre les mécanismes impliqués aux grandes vitesses de décharge. L'optimisation de cette méthode permettrait aussi de compléter le cyclage chimique en utilisant le NO_2 pour l'oxydation.

En résumé, la présente thèse s'inscrit dans la continuité de l'effort constant présenté ces dernières années par des groupes de recherche à travers le monde pour développer les batteries lithium-ion. Cette thèse met en évidence que les batteries lithium-ion sont loin d'avoir atteint leur plein potentiel: la structure de l'électrode peut être améliorée, l'étude d'un matériau actif ont été investigués et deux pistes ont été proposées dans ce but. Une nouvelle technique capable de cibler les propriétés intrinsèques du matériau actif était une nécessité et l'approche chimique comble ce besoin.

RÉFÉRENCES

- Ahonen, H. J., Lukkari, J. & Kankare, J. (2000). n- and p-Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Two Electronically Conducting States of the Polymer. *Macromolecules*, 33 (18), 6787-6793. doi:10.1021/ma0004312
- Allen, J. L., Jow, T. R. & Wolfenstine, J. (2007). Kinetic Study of the Electrochemical FePO₄ to LiFePO₄ Phase Transition. *Chemistry of Materials*, 19 (8), 2108-2111. doi:10.1021/cm062963o
- Amatucci, G. & Tarascon, J.-M. (2002). Optimization of Insertion Compounds Such as LiMn₂O₄ for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (12), K31-K46. doi:10.1149/1.1516778
- Aravindan, V., Gnanaraj, J., Lee, Y.-S. & Madhavi, S. (2013). LiMnPO₄ - A next generation cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (11), 3518-3539. doi:10.1039/c2ta01393b
- Atebamba, J.-M., Moskon, J., Pejovnik, S. & Gaberscek, M. (2010). On the Interpretation of Measured Impedance Spectra of Insertion Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (11), A1218-A1228. doi:10.1149/1.3489353
- Atkins, P. W. (2000). *Chimie Physique*, 6e édition,, De Boeck Université, Paris pp. 625.
- Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., Gnanaraj, J. S. & Kim, H.-J. (2004). Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochimica Acta*, 50 (2-3), 247-254. doi:org/10.1016/j.electacta.2004.01.090
- Axsen, J. & Kurani, K. S. (2013). Hybrid, plug-in hybrid, or electric - What do car buyers want? *Energy Policy*, 61 532-543. doi:org/10.1016/j.enpol.2013.05.122
- Back, C.-K., Yin, R.-Z. & Kim, Y.-S. (2013). Studies on the Kinetic Properties of Mn-Rich LiFe_xMn_{1-x}PO₄ Olivine Phases as Cathode Materials for Li-Ion Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (9), A1551-A1558. doi:10.1149/2.002310jes

Bai, P., Cogswell, D. A. & Bazant, M. Z. (2011). Suppression of Phase Separation in LiFePO_4 Nanoparticles During Battery Discharge. *Nano Letters*, 11 (11), 4890-4896. doi:10.1021/nl202764f

Bai, P. & Tian, G. (2013). Statistical kinetics of phase-transforming nanoparticles in LiFePO_4 porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 89, 644-651. doi:org/10.1016/j.electacta.2012.11.070

Bandaru, P. R., Yamada, H., Narayanan, R. & Hofer, M. (2015). Charge transfer and storage in nanostructures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 96 1-69. doi:org/10.1016/j.mser.2015.06.001

Bard, A. J. & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second Ed., John Wiley & Sons, New York (John-Wiley), pp. 163, 370-380, 423.

Bazant, M. Z. (2013). Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer based on Nonequilibrium Thermodynamics. *Accounts of Chemical Research*, 46 (5), 1144-1160. doi:10.1021/ar300145c

Bezza, I., Kaus, M., Heinzmann, R., Yavuz, M., Knapp, M., Mangold, S., Doyle, S., Grey, C. P., Ehrenberg, H., Indris, S. & Saadoune, I. (2015). Mechanism of the Delithiation/Lithiation Process in $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$: in Situ and ex Situ Investigations on Long-Range and Local Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (17), 9016-9024. doi:10.1021/jp513032r

Bramnik, N. N., Bramnik, K. G., Nikolowski, K., Hinterstein, M., Baetz, C. & Ehrenberg, H. (2005). Synchrotron Diffraction Study of Lithium Extraction from $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (8), A379-A381. doi:10.1149/1.1940487

Bruce, P. G., Scrosati, B. & Tarascon, J.-M. (2008). *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (16), 2930-2946. doi:10.1002/anie.200702505

Brunetti, G., Robert, D., Bayle-Guillemaud, P., Rouvière, J. L., Rauch, E. F., Martin, J. F., Colin, J. F., Bertin, F. & Cayron, C. (2011). Confirmation of the Domino-Cascade Model by $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Precession Electron Diffraction. *Chemistry of Materials*, 23 (20), 4515-4524. doi:10.1021/cm201783z

Burba, C. M. & Frech, R. (2004). Raman and FTIR Spectroscopic Study of Li_xFePO_4 ($0 < x \leq 1$) Journal of The Electrochemical Society, 151 (7), A1032-A1038. doi:10.1149/1.1756885

Buzzeo, M. C., Evans, R. G. & Compton, R. G. (2004). Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry - A Review. ChemPhysChem, 5 (8), 1106-1120. doi:10.1002/cphc.200301017

Chen, G., Song, X. & Richardson, T. J. (2007). Metastable Solid-Solution Phases in the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ System. Journal of The Electrochemical Society, 154 (7), A627-A632. doi:10.1149/1.2732189

Chen, G., Song, X. & Richardson, T. J. (2006). Electron Microscopy Study of the LiFePO_4 to FePO_4 Phase Transition. Electrochemical and Solid-State Letters, 9 (6), A295-A298. doi:10.1149/1.2192695

Chen, Y.-C., Chen, J.-M., Hsu, C.-H., Yeh, J.-W., Shih, H. C., Chang, Y.-S. & Sheu, H.-S. (2009). Structure studies on $\text{LiMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ by in-situ synchrotron X-ray diffraction analysis. Journal of Power Sources, 189 (1), 790-793. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.088

Christian, G. D. (2004). Analytical Chemistry. Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, 6th Edition, pp.534

Delacourt, C., Laffont, L., Bouchet, R., Wurm, C., Leriche, J.-B., Morcrette, M., Tarascon, J.-M. & Masquelier, C. (2005). Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) Electrode Materials. Journal of The Electrochemical Society, 152 (5), A913-A921. doi:10.1149/1.1884787

Delacourt, C., Poizot, P., Tarascon, J.-M. & Masquelier, C. (2005). The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 < x \leq 1$. Nature Materials, 4 (3), 254-260. doi:nature.com/nmat/journal/v4/n3/supinfo/nmat1335_S1.html

Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F. & Weill, F. (2008). Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles *via* a domino-cascade model. Nature Materials, 7 (8), 665-671.

Dinh, H.-C., Mho, S.-i. & Yeo, I.-H. (2011). Electrochemical Analysis of Conductive Polymer-Coated LiFePO_4 Nanocrystalline Cathodes with Controlled Morphology. Electroanalysis, 23 (9), 2079-2086. doi:10.1002/elan.201100222

Dodd, J. L., Yazami, R. & Fultz, B. (2006). Phase Diagram of Li_xFePO_4 . *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (3), A151-A155. doi:10.1149/1.2164548

Dominko, R., Gaberscek, M., Drogenik, J., Bele, M., Pejovnik, S. & Jamnik, J. (2003). The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 119–121, 770-773. doi:org/10.1016/S0378-7753(03)00250-7

Ellis, B. L., Lee, K. T. & Nazar, L. F. (2010). Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chemistry of Materials*, 22 (3), 691-714. doi:10.1021/cm902696j

Fergus, J. W. (2010). Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195 (15), 4554-4569. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076

Fergus, J. W. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195 (4), 939-954. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089

Fisher, C. A. J., Hart Prieto, V. M. & Islam, M. S. (2008). Lithium Battery Materials LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior. *Chemistry of Materials*, 20 (18), 5907-5915. doi:10.1021/cm801262x

Furutsuki, S., Chung, S.-C., Nishimura, S.-I., Kudo, Y., Yamashita, K. & Yamada, A. (2012). Electrochromism of Li_xFePO_4 Induced by Intervalence Charge Transfer Transition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (29), 15259-15264. doi:10.1021/jp304221z

Gaines, L. & Cuenca, R. (2000). Cost of Lithium Ion Batteries for Vehicles, Argonne National Laboratory Report, ANL/ESD-42.

Galiński, M., Lewandowski, A. & Stępnia, I. (2006). Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51 (26), 5567-5580. doi:org/10.1016/j.electacta.2006.03.016

Gao, L., Mao, X., zhu, H., Xiao, W., Gan, F. & Wang, D. (2014). Electropolymerization of PEDOT on CNTs conductive network assembled at water/oil interface. *Electrochimica Acta*, 136 97-104. doi:org/10.1016/j.electacta.2014.05.053

Gibot, P., Casas-Cabanas, M., Laffont, L., Levasseur, S., Carlach, P., Hamelet, S., Tarascon, J.-M. & Masquelier, C. (2008). Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 . *Nature Materials*, 7 (9), 741-747. doi:nature.com/nmat/journal/v7/n9/supinfo/nmat2245_S1.html

Goodenough, J. B. & Kim, Y. (2009). Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, 22 (3), 587-603. doi:10.1021/cm901452z

Goodenough, J. B. & Park, K.-S. (2013). The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (4), 1167-1176. doi:10.1021/ja3091438

Graham-Rowe, E., Gardner, B., Abraham, C., Skippon, S., Dittmar, H., Hutchins, R. & Stannard, J. (2012). Mainstream consumers driving plug-in battery-electric and plug-in hybrid electric cars: A qualitative analysis of responses and evaluations. *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, 46 (1), 140-153. doi:org/10.1016/j.tra.2011.09.008

Hashambhoy, A. M. & Whitacre, J. F. (2011). Li Diffusivity and Phase Change in $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$: A Comparative Study using Galvanostatic Intermittent Titration and Cyclic Voltammetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (4), A390-A395. doi:10.1149/1.3545972

Hong, J., Wang, F., Wang, X. & Graetz, J. (2011). $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$: A cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196 (7), 3659-3663. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.045

Huang, W., Tao, S., Zhou, J., Si, C., Chen, X., Huang, W., Jin, C., Chu, W., Song, L. & Wu, Z. (2014). Phase Separations in $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$: A Random Stack Model for Efficient Cathode Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2), 796-803. doi:10.1021/jp4081564

Huang, Y.-H., Park, K.-S. & Goodenough, J. B. (2006). Improving Lithium Batteries by Tethering Carbon-Coated LiFePO_4 to Polypyrrole. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (12), A2282-A2286. doi:10.1149/1.2360769

Ibrahim, H., Ilinca, A. & Perron, J. (2008). Energy storage systems - Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (5), 1221-1250. doi:doi.org/10.1016/j.rser.2007.01.023

Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. A. J. & Slater, P. R. (2005). Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO_4 Olivine-Type Battery Material. *Chemistry of Materials*, 17 (20), 5085-5092. doi:10.1021/cm050999v

Jegal, J.-P. & Kim, K.-B. (2013). Carbon nanotube-embedding LiFePO_4 as a cathode material for high rate lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 243 859-864. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.090

Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K. & Mitsui, A. (2011). A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 10 (9), 682-686. doi:nature.com/nmat/journal/v10/n9/abs/nmat3066.html#supplementary-information

Karden, E., Ploumen, S., Fricke, B., Miller, T. & Snyder, K. (2007). Energy storage devices for future hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 168 (1), 2-11. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.090

Kashedikar, N. A. & Maier, J. (2009). Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials*, 21 (25-26), 2664-2680. doi:10.1002/adma.200901079

Khawam, A. & Flanagan, D. R. (2006). Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (35), 17315-17328. doi:10.1021/jp062746a

Kobayashi, G., Nishimura, S.-i., Park, M.-S., Kanno, R., Yashima, M., Ida, T. & Yamada, A. (2009). Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO_4 at Room Temperature. *Advanced Functional Materials*, 19 (3), 395-403. doi:10.1002/adfm.200801522

Kobayashi, G., Yamada, A., Nishimura, S.-i., Kanno, R., Kobayashi, Y., Seki, S., Ohno, Y. & Miyashiro, H. (2009). Shift of redox potential and kinetics in $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$. *Journal of Power Sources*, 189 (1), 397-401. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.085

Kopeč, M., Yamada, A., Kobayashi, G., Nishimura, S., Kanno, R., Mauger, A., Gendron, F. & Julien, C. M. (2009). Structural and magnetic properties of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ electrode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 189 (2), 1154-1163. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.096

Kuss, C., Carmant-Dérival, M., Trinh, N. D., Liang, G. & Schougaard, S. B. (2014). Kinetics of Heterosite Iron Phosphate Lithiation by Chemical Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (34), 19524-19528. doi:10.1021/jp502346f

Kuss, C., Lepage, D., Liang, G. & Schougaard, S. B. (2013). Ultrafast charging of LiFePO₄ with gaseous oxidants under ambient conditions. *Chemical Science*, 4 (11), 4223-4227. doi:10.1039/c3sc51195b

Kuss, C., Liang, G. & Schougaard, S. B. (2012). Atomistic modeling of site exchange defects in lithium iron phosphate and iron phosphate. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (47), 24889-24893. doi:10.1039/c2jm35538h

Kuss, C., Trinh, N. D., Andjelic, S., Saulnier, M., Dufresne, E., Liang, G. & Schougaard, S. B. (2015). Structural transformation of LiFePO₄ during ultrafast delithiation. *asap*.

Laffont, L., Delacourt, C., Gibot, P., Wu, M. Y., Kooyman, P., Masquelier, C. & Tarascon, J. M. (2006). Study of the LiFePO₄/FePO₄ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 18 (23), 5520-5529. doi:10.1021/cm0617182

Lepage, D., Michot, C., Liang, G., Gauthier, M. & Schougaard, S. B. (2011). A Soft Chemistry Approach to Coating of LiFePO₄ with a Conducting Polymer. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (30), 6884-6887. doi:10.1002/anie.201101661

Lepage, D., Sobh, F., Kuss, C., Liang, G. & Schougaard, S. B. (2014). Delithiation kinetics study of carbon coated and carbon free LiFePO₄. *Journal of Power Sources*, 256, 61-65. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.054

Lewandowski, A. & Świdarska-Mocek, A. (2009). Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources*, 194 (2), 601-609. doi:dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.089

Li, H., Wang, Z., Chen, L. & Huang, X. (2009). Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries. *Advanced Materials*, 21 (45), 4593-4607. doi:10.1002/adma.200901710

Liang, B., Liu, Y. & Xu, Y. (2014). Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 267 469-490. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.096

Liu, H., Strobridge, F. C., Borkiewicz, O. J., Wiaderek, K. M., Chapman, K. W., Chupas, P. J. & Grey, C. P. (2014). Capturing metastable structures during high-rate cycling of LiFePO_4 nanoparticle electrodes. *Science*, 344 (6191), doi:10.1126/science.1252817

Liu, X., Wang, D., Liu, G., Srinivasan, V., Liu, Z., Hussain, Z. & Yang, W. (2013). Distinct charge dynamics in battery electrodes revealed by in situ and operando soft X-ray spectroscopy. *Nature Communications*, 4 doi:10.1038/ncomms3568

Malik, R., Abdellahi, A. & Ceder, G. (2013). A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO_4 Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (5), A3179-A3197. doi:10.1149/2.029305jes

Malik, R., Zhou, F. & Ceder, G. (2009). Phase diagram and electrochemical properties of mixed olivines from first-principles calculations. *Physical Review B*, 79 214201.

Malik, R., Zhou, F. & Ceder, G. (2011). Kinetics of non-equilibrium lithium incorporation in LiFePO_4 . *Nature Materials*, 10 (8), 587-590.

Marcinek, M., Syzdek, J., Marczewski, M., Piszcz, M., Niedzicki, L., Kalita, M., Plewa-Marczewska, A., Bitner, A., Wieczorek, P., Trzeciak, T., Kasprzyk, M., P.Łęzak, Zukowska, Z., Zalewska, A. & Wieczorek, W. (2015). Electrolytes for Li-ion transport – Review. *Solid State Ionics*, 276 107-126. doi:org/10.1016/j.ssi.2015.02.006

Marks, T., Trussler, S., Smith, A. J., Xiong, D. & Dahn, J. R. (2011). A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (1), A51-A57. doi:10.1149/1.3515072

Martha, S. K., Grinblat, J., Haik, O., Zinigrad, E., Drezen, T., Miners, J. H., Exnar, I., Kay, A., Markovsky, B. & Aurbach, D. (2009). $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$: An Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (45), 8559-8563. doi:10.1002/anie.200903587

Morgan, D., Van der Ven, A. & Ceder, G. (2004). Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2), A30-A32. doi:10.1149/1.1633511

Morgan, D., Van der Ven, A. & Ceder, G. (2004). Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2), A30-A32. doi:10.1149/1.1633511

Muraliganth, T. & Manthiram, A. (2010). Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (36), 15530-15540. doi:10.1021/jp1055107

Nam, K.-W., Yoon, W.-S., Zaghbi, K., Yoon Chung, K. & Yang, X.-Q. (2009). The phase transition behaviors of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ during lithium extraction studied by *in situ* X-ray absorption and diffraction techniques. *Electrochemistry Communications*, 11 (10), 2023-2026. doi:dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.044

Nedoseykina, T., Kim, M. G., Park, S.-A., Kim, H.-S., Kim, S.-B., Cho, J. & Lee, Y. (2010). In situ X-ray absorption spectroscopic study for the electrochemical delithiation of a cathode $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ material. *Electrochimica Acta*, 55 (28), 8876-8882. doi:org/10.1016/j.electacta.2010.08.037

Nishimura, S.-i., Kobayashi, G., Ohoyama, K., Kanno, R., Yashima, M. & Yamada, A. (2008). Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 . *Nature Materials*, 7 (9), 707-711.

Norberg, N. S. & Kostecki, R. (2011). FTIR spectroscopy of a LiMnPO_4 composite cathode. *Electrochimica Acta*, 56 (25), 9168-9171. doi:org/10.1016/j.electacta.2011.07.116

Notter, D. A., Gauch, M., Widmer, R., Wäger, P., Stamp, A., Zah, R. & Althaus, H.-J. (2010). Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles. *Environmental Science & Technology*, 44 (17), 6550-6556. doi:10.1021/es903729a

Obrovac, M. N. & Chevrier, V. L. (2014). Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 114 (23), 11444-11502. doi:10.1021/cr500207g

Ohzuku, T. & Makimura, Y. (2001). Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, 30 (7), 642-643. doi:10.1246/cl.2001.642

Orikasa, Y., Maeda, T., Koyama, Y., Murayama, H., Fukuda, K., Tanida, H., Arai, H., Matsubara, E., Uchimoto, Y. & Ogumi, Z. (2013). Direct Observation of a Metastable Crystal Phase of Li_xFePO_4 under Electrochemical Phase Transition. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (15), 5497-5500. doi:10.1021/ja312527x

Orikasa, Y., Maeda, T., Koyama, Y., Murayama, H., Fukuda, K., Tanida, H., Arai, H., Matsubara, E., Uchimoto, Y. & Ogumi, Z. (2013). Transient Phase Change in Two Phase Reaction between LiFePO_4 and FePO_4 under Battery Operation. *Chemistry of Materials*, 25 (7), 1032-1039. doi:10.1021/cm303411t

Osnis, A., Kosa, M., Aurbach, D. & Major, D. T. (2013). Systematic First-Principles Investigation of Mixed Transition Metal Olivine Phosphates $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_4$ ($\text{M}/\text{M}' = \text{Mn, Fe, and Co}$) as Cathode Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (35), 17919-17926. doi:10.1021/jp402755r

Oyama, G., Yamada, Y., Natsui, R.-i., Nishimura, S.-i. & Yamada, A. (2012). Kinetics of Nucleation and Growth in Two-Phase Electrochemical Reaction of Li_xFePO_4 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (13), 7306-7311. doi:10.1021/jp300085n

Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (4), 1188-1194. doi:10.1149/1.1837571

Paoletta, A., Bertoni, G., Dilena, E., Marras, S., Ansaldo, A., Manna, L. & George, C. (2014). Redox Centers Evolution in Phospho-Olivine Type ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) Nanoplatelets with Uniform Cation Distribution. *Nano Letters*, doi:10.1021/nl4046697

Paoletta, A., Bertoni, G., Dilena, E., Marras, S., Ansaldo, A., Manna, L. & George, C. (2014). Redox Centers Evolution in Phospho-Olivine Type ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) Nanoplatelets with Uniform Cation Distribution. *Nano Letters*, 14 (3), 1477-1483. doi:10.1021/nl4046697

Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, H. & Sohn, H.-J. (2010). Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chemical Society Reviews*, 39 (8), 3115-3141. doi:10.1039/b919877f

Park, K. S., Schougaard, S. B. & Goodenough, J. B. (2007). Conducting-Polymer/Iron-Redox- Couple Composite Cathodes for Lithium Secondary Batteries. *Advanced Materials*, 19 (6), 848-851. doi:10.1002/adma.200600369

Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B. & Sastry, A. M. (2010). A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195 (24), 7904-7929. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060

Park, O. K., Cho, Y., Lee, S., Yoo, H.-C., Song, H.-K. & Cho, J. (2011). Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy & Environmental Science*, 4 (5), 1621-1633. doi:10.1039/c0ee00559b

Perea, A., Castro, L., Aldon, L., Stievano, L., Dedryvère, R., Gonbeau, D., Tran, N., Nuspl, G., Bréger, J. & Tessier, C. (2012). Study of C-coated $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$ as positive electrode material for Li-ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 192 (0), 201-209. doi:org/10.1016/j.jssc.2012.04.016

Perea, A., Sougrati, M. T., Ionica-Bousquet, C. M., Fraise, B., Tessier, C., Aldon, L. & Jumas, J.-C. (2012). Operando ^{57}Fe Mossbauer and XRD investigation of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ composites ($y = 0.50; 0.75$). *RSC Advances*, 2 (25), 9517-9524. doi:10.1039/c2ra20949g

Perea, A., Sougrati, M. T., Ionica-Bousquet, C. M., Fraise, B., Tessier, C., Aldon, L. & Jumas, J.-C. (2012). Operando ^{57}Fe Mossbauer and XRD investigation of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ composites ($y = 0; 0.25$). *RSC Advances*, 2 (5), 2080-2086. doi:10.1039/c1ra00256b

Piper, L. F. J., Quackenbush, N. F., Sallis, S., Scanlon, D. O., Watson, G. W., Nam, K. W., Yang, X. Q., Smith, K. E., Omenya, F., Chernova, N. A. & Whittingham, M. S. (2013). Elucidating the Nature of Pseudo Jahn–Teller Distortions in Li_xMnPO_4 : Combining Density Functional Theory with Soft and Hard X-ray Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (20), 10383-10396. doi:10.1021/jp3122374

Poizot, P. & Dolhem, F. (2011). Clean energy new deal for a sustainable world: from non- CO_2 generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy & Environmental Science*, 4 (6), 2003-2019. doi:10.1039/c0ee00731e

- Poullikkas, A. (2015). Sustainable options for electric vehicle technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1277-1287. doi:org/10.1016/j.rser.2014.09.016
- Prosini, P. P. (2005). Modeling the Voltage Profile for LiFePO_4 . *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (10), A1925-A1929.
- Qian, J., Henderson, W. A., Xu, W., Bhattacharya, P., Engelhard, M., Borodin, O. & Zhang, J.-G. (2015). High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat Commun*, 6 doi:10.1038/ncomms7362
- Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J. F., Besner, S., Gauthier, M. & Armand, M. (2001). Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources*, 97-98 503-507. doi:doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00727-3
- Ravnsbæk, D. B., Xiang, K., Xing, W., Borkiewicz, O. J., Wiaderek, K. M., Gionet, P., Chapman, K. W., Chupas, P. J. & Chiang, Y. M. (2014). Extended Solid Solutions and Coherent Transformations in Nanoscale Olivine Cathodes. *Nano Letters*, doi:10.1021/nl404679t
- Ravnsbæk, D. B., Xiang, K., Xing, W., Borkiewicz, O. J., Wiaderek, K. M., Gionet, P., Chapman, K. W., Chupas, P. J. & Chiang, Y. M. (2014). Extended Solid Solutions and Coherent Transformations in Nanoscale Olivine Cathodes. *Nano Letters*, 14 (3), 1484-1491. doi:10.1021/nl404679t
- Reimers, J. N. & Dahn, J. R. (1992). Electrochemical and *In Situ* X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (8), 2091-2097. doi:10.1149/1.2221184
- Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2 (2), 65-71. doi:10.1107/S0021889869006558
- Roberts, M. R., Vitins, G., Denuault, G. & Owen, J. R. (2010). High Throughput Electrochemical Observation of Structural Phase Changes in $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ during Charge and Discharge. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (4), A381-A386. doi:10.1149/1.3294564

Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192 (1–2), 55-69. doi:org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

Saravanan, K., Ramar, V., Balaya, P. & Vittal, J. J. (2011). Li(Mn_xFe_{1-x})PO₄/C (x = 0.5, 0.75 and 1) nanoplates for lithium storage application. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (38), 14925-14935. doi:10.1039/c1jm11541c

Satou, Y., Komine, S., Park, S. & Yao, T. (2014). Relaxation analysis of LiMnPO₄-based olivine-type material. *Solid State Ionics*, 262, 35-38. doi:org/10.1016/j.ssi.2013.09.013

Satou, Y., Komine, S., Takai, S. & Yao, T. (2015). Non-Equilibrium Li Insertion Paths in LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ Observed during the Relaxation Process. *ECS Electrochemistry Letters*, 4 (3), A37-A40. doi:10.1149/2.0031503eel

Scrosati, B. & Garche, J. (2010). Lithium batteries : Status prospect and future. *Journal of Power Sources*, 195 2419-2430.

Shannon, R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32 (5), 751-767. doi:doi:10.1107/S0567739476001551

Shi, Y., Peng, L., Ding, Y., Zhao, Y. & Yu, G. (2015). Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. *Chemical Society Reviews*, doi:10.1039/c5cs00362h

Shin, H. C., Cho, W. I. & Jang, H. (2006). Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black. *Electrochimica Acta*, 52 (4), 1472-1476. doi:org/10.1016/j.electacta.2006.01.078

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. doi:10.1039/c39770000578

Srinivasan, V. & Newman, J. (2004). Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (10), A1517-A1529. doi:10.1149/1.1785012

Sun, Y.-K., Oh, S.-M., Park, H.-K. & Scrosati, B. (2011). Micrometer-Sized, Nanoporous, High-Volumetric-Capacity $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ Cathode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 23 (43), 5050-5054. doi:10.1002/adma.201102497

Tang, M., Carter, W. C. & Chiang, Y.-M. (2010). Electrochemically Driven Phase Transitions in Insertion Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Examples in Lithium Metal Phosphate Olivines. *Annual Review of Materials Research*, 40 (1), 501-529. doi:doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104435

Thackeray, M. M., Johnson, P. J., de Picciotto, L. A., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. (1984). Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 . *Materials Research Bulletin*, 19 (2), 179-187. doi:org/10.1016/0025-5408(84)90088-6

Thackeray, M. M., Wolverton, C. & Isaacs, E. D. (2012). Electrical energy storage for transportation-approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5 (7), 7854-7863. doi:10.1039/c2ee21892e

Thorat, I. V., Stephenson, D. E., Zacharias, N. A., Zaghbi, K., Harb, J. N. & Wheeler, D. R. (2009). Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials. *Journal of Power Sources*, 188 (2), 592-600. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.032

Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21 (01), 67-70. doi:doi:10.1154/1.2179804

Trinh, N. D., Liang, G., Gauthier, M. & Schougaard, S. B. (2012). A rapid solution method to determine the charge capacity of LiFePO_4 . *Journal of Power Sources*, 200 (0), 92-97. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.049

Ungár, T. (2003). The Meaning of Size Obtained from Broadened X-ray Diffraction Peaks. *Advanced Engineering Materials*, 5 (5), 323-329. doi:10.1002/adem.200310086

Vadivel Murugan, A., Muraliganth, T. & Manthiram, A. (2008). Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 10 (6), 903-906. doi:org/10.1016/j.elecom.2008.04.004

Wagemaker, M., Mulder, F. M. & Van der Ven, A. (2009). The Role of Surface and Interface Energy on Phase Stability of Nanosized Insertion Compounds. *Advanced Materials*, 21 (25-26), 2703-2709. doi:10.1002/adma.200803038

Wagemaker, M., Singh, D. P., Borghols, W. J. H., Lafont, U., Haverkate, L., Peterson, V. K. & Mulder, F. M. (2011). Dynamic Solubility Limits in Nanosized Olivine LiFePO₄. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (26), 10222-10228. doi:10.1021/ja2026213

Wang, G. X., Yang, L., Chen, Y., Wang, J. Z., Bewlay, S. & Liu, H. K. (2005). An investigation of polypyrrole-LiFePO₄ composite cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 50 (24), 4649-4654. doi:org/10.1016/j.electacta.2005.02.026

Wang, J. & Sun, X. (2015). Olivine LiFePO₄: the remaining challenges for future energy storage. *Energy & Environmental Science*, 8 (4), 1110-1138. doi:10.1039/c4ee04016c

Wang, K., Hou, M., Yuan, S., Yu, H., Wang, Y., Wang, C. & Xia, Y. (2015). An additional discharge plateau of Mn³⁺ in LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ at high current rates. *Electrochemistry Communications*, 55 (0), 6-9. doi:org/10.1016/j.elecom.2015.03.004

Wang, X.-J., Chen, H.-Y., Yu, X., Wu, L., Nam, K.-W., Bai, J., Li, H., Huang, X. & Yang, X.-Q. (2011). A new in situ synchrotron X-ray diffraction technique to study the chemical delithiation of LiFePO₄. *Chemical Communications*, 47 (25), 7170-7172. doi:10.1039/c1cc10870k

Wang, X. J., Yu, X. Q., Li, H., Yang, X. Q., McBreen, J. & Huang, X. J. (2008). Li-storage in LiFe_{1/4}Mn_{1/4}Co_{1/4}Ni_{1/4}PO₄ solid solution. *Electrochemistry Communications*, 10 (9), 1347-1350. doi:org/10.1016/j.elecom.2008.07.010

Wang, Y., He, P. & Zhou, H. (2011). Olivine LiFePO₄: development and future. *Energy & Environmental Science*, 4 (3), 805-817. doi:10.1039/c0ee00176g

Wang, Y., Li, H., He, P., Hosono, E. & Zhou, H. (2010). Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2 (8), 1294-1305. doi:10.1039/c0nr00068j

Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K. (2011). X-Ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problems, Springer, New York, pp.125-126.

Whittingham, M. S. (2014). Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries. *Chemical Reviews*, 114 (23), 11414-11443. doi:10.1021/cr5003003

Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1 (1), 22-31. doi:org/10.1016/0001-6160(53)90006-6

Winter, M. & Brodd, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104 (10), 4245-4270. doi:10.1021/cr020730k

www.LiFePO4-info.com

www.Tesla.com

Xu, K. (2004). Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104 (10), 4303-4418. doi:10.1021/cr030203g

Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y. & Zhang, J.-G. (2014). Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science*, 7 (2), 513-537. doi:10.1039/c3ee40795k

Yamada, A. & Chung, S.-C. (2001). Crystal Chemistry of the Olivine-Type $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ and $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ as Possible 4 V Cathode Materials for Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (8), A960-A967. doi:10.1149/1.1385377

Yamada, A., Kudo, Y. & Liu, K.-Y. (2001). Reaction Mechanism of the Olivine-Type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 < x \leq 1$) *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (7), A747-A754. doi:10.1149/1.1375167

Yamada, A., Kudo, Y. & Liu, K.-Y. (2001). Phase Diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1$) *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (10), A1153-A1158. doi:10.1149/1.1401083

Yamada, A., Kudo, Y. & Liu, K.-Y. (2001). Reaction Mechanism of the Olivine-Type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (7), A747-A754. doi:10.1149/1.1375167

Yamada, A., Takei, Y., Koizumi, H., Sonoyama, N., Kanno, R., Itoh, K., Yonemura, M. & Kamiyama, T. (2006). Electrochemical, Magnetic, and Structural Investigation of the $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ Olivine Phases. *Chemistry of Materials*, 18 (3), 804-813. doi:10.1021/cm051861f

Yamada, A., Tanaka, M., Tanaka, K. & Sekai, K. (1999). Jahn–Teller instability in spinel Li–Mn–O. *Journal of Power Sources*, 81–82 73-78. doi:org/10.1016/S0378-7753(99)00106-8

Yao, J., Bewlay, S., Konstantionv, K., Drozd, V. A., Liu, R. S., Wang, X. L., Liu, H. K. & Wang, G. X. (2006). Characterisation of olivine-type $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 425 (1–2), 362-366. doi:org/10.1016/j.jallcom.2006.01.038

Yi, T.-F., Jiang, L.-J., Shu, J., Yue, C.-B., Zhu, R.-S. & Qiao, H.-B. (2010). Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (9), 1236-1242. doi:org/10.1016/j.jpccs.2010.05.001

Yonemura, M., Yamada, A., Takei, Y., Sonoyama, N. & Kanno, R. (2004). Comparative Kinetic Study of Olivine Li_xMPO_4 (M = Fe, Mn). *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (9), A1352-A1356. doi:10.1149/1.1773731

Yonemura, M., Yamada, A., Takei, Y., Sonoyama, N. & Kanno, R. (2004). Comparative Kinetic Study of Olivine Li_xMPO_4 (M = Fe, Mn). *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (9), A1352-A1356. doi:10.1149/1.1773731

Yu, D. Y. W., Donoue, K., Inoue, T., Fujimoto, M. & Fujitani, S. (2006). Effect of Electrode Parameters on LiFePO_4 Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (5), A835-A839. doi:10.1149/1.2179199

Yu, X., Wang, Q., Zhou, Y., Li, H., Yang, X.-Q., Nam, K.-W., Ehrlich, S. N., Khalid, S. & Meng, Y. S. (2012). High rate delithiation behaviour of LiFePO_4 studied by quick X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Communications*, 48 (94), 11537-11539. doi:10.1039/c2cc36382h

Yuan, L.-X., Wang, Z.-H., Zhang, W.-X., Hu, X.-L., Chen, J.-T., Huang, Y.-H. & Goodenough, J. B. (2011). Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4 (2), 269-284. doi:10.1039/c0ee00029a

Zaghib, K., Dontigny, M., Guerfi, A., Charest, P., Rodrigues, I., Mauger, A. & Julien, C. M. (2011). Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of Power Sources*, 196 (8), 3949-3954. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.093

Zhan, L., Song, Z., Zhang, J., Tang, J., Zhan, H., Zhou, Y. & Zhan, C. (2008). PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system. *Electrochimica Acta*, 53 (28), 8319-8323. doi:org/10.1016/j.electacta.2008.06.053

Zhang, W.-J. (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196 (1), 13-24. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020

Zhu, H., Gao, L., Li, M., Yin, H. & Wang, D. (2011). Fabrication of free-standing conductive polymer films through dynamic three-phase interline electropolymerization. *Electrochemistry Communications*, 13 (12), 1479-1483. doi:org/10.1016/j.elecom.2011.09.029

Zhu, Y. & Wang, C. (2010). Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (6), 2830-2841. doi:10.1021/jp9113333

Zu, C.-X. & Li, H. (2011). Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy & Environmental Science*, 4 (8), 2614-2624. doi:10.1039/c0ee00777c