

N° d'ordre : 4194

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole doctorale des Sciences Chimiques

par **Nicolas Marx**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : physico-chimie de la matière condensée

***Synthèse et caractérisation de nouveaux phosphates
utilisés comme matériaux d'électrode positive pour
batteries au lithium***

Soutenue le 17 décembre 2010

Après avis de :

Mme R. BADDOUR-HADJEAN	Chargée de recherche - ICMPE, Paris	Rapporteur
M. C. MASQUELIER	Professeur - LRCS, Amiens	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. F. MAUVY	Professeur - Université Bordeaux 1	Président
Mme R. BADDOUR-HADJEAN	Chargée de recherche - ICMPE, Paris	Rapporteur
M. C. MASQUELIER	Professeur - LRCS, Amiens	Rapporteur
Mme L. CROGUENNEC	Chargée de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. C. DELMAS	Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. F. LE CRAS	Ingénieur CEA - CEA, Grenoble	Examineur

*A ma famille
qui m'a toujours soutenu et
encouragé tout au long de ces études.
Les voici enfin achevées.*

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Groupe 2, Energie : Matériaux pour batteries entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie-Physique de Bordeaux (ENSCP), rebaptisée depuis Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCBP).

Dans un premier temps je souhaiterais remercier les deux rapporteurs, à savoir Mme Rita Baddour-Hadjean de l'ICMPE de Paris et M. Christian Masquelier du LRCS d'Amiens d'avoir bien voulu juger cette thèse. Leurs rapports, très intéressants, ont permis de cibler à la fois les qualités et les défauts de ce travail, pouvant ainsi servir de base à d'éventuels travaux complémentaires. J'inclue ensuite dans ces remerciements M. Fabrice Mauvy de l'Université Bordeaux 1 pour avoir accepté avec engouement de présider le jury de cette thèse.

Je tiens ensuite à remercier le directeur de l'ICMCB, M. Claude Delmas et ceci pour deux raisons. Tout d'abord pour son excellent accueil au sein de son laboratoire ; c'est une chance immense pour un doctorant de pouvoir réaliser sa thèse dans un laboratoire aussi bien équipé et peuplé de spécialistes dans des domaines extrêmement variés. Ces échanges scientifiques avec les autres chercheurs de l'Institut auront été très formateurs. Je voudrais également le remercier d'avoir dirigé cette thèse. S'il est vrai que ses responsabilités l'accaparent sans doute plus qu'il ne le souhaiterait, il n'en reste pas moins accessible et considère d'ailleurs les discussions scientifiques comme un rayon de soleil dans la nébuleuse des préoccupations administratives inhérentes à sa fonction. Sa très longue expérience dans le domaine des matériaux pour batteries aura été d'une aide précieuse.

Je souhaiterais ensuite remercier chaleureusement Mme Laurence Croguennec pour son encadrement irréprochable de cette thèse. Du premier au dernier jour, elle aura été présente, elle m'aura transmis une partie de son savoir, toujours avec patience et bonne humeur. J'ai appris à apprécier la cristallographie et ses infinies subtilités, alors que ce n'était pas jusqu'alors mon domaine de prédilection (loin s'en faut). Gare toutes fois aux indigestions d'affinement de type Rietveld ! Merci aussi pour nos discussions extra-

scientifiques et notamment pour tes conseils concernant mon avenir. Je te souhaite de poursuivre une belle et longue carrière, nos chemins se recroiseront sans doute souvent.

Mes remerciements iront ensuite à Dany Carlier. Merci à toi aussi pour ton aide précieuse et ta bonne humeur permanente. Sans toi la partie calculs ab initio de cette thèse n'aurait pas été possible et c'eut été bien dommage. Toutefois, au contraire de la cristallographie, mon niveau en modélisation restera probablement à jamais coincé tout en bas de l'échelle... mais on ne peut pas être compétent en tout ! Tu m'as permis de comprendre les principes élémentaires et c'est bien là l'essentiel.

Je tiens également à remercier Frédéric Le Cras du CEA de Grenoble d'avoir activement participé à cette thèse et d'avoir apporté un regard extérieur sur ces travaux, grâce là aussi à sa grande expérience dans le domaine des batteries au lithium et notamment en électrochimie.

Je voudrais ensuite remercier deux personnes n'ayant pas directement encadré cette thèse, mais qui y ont largement contribué. Merci tout d'abord à Lydie Bourgeois de l'ISM de Bordeaux pour son aide précieuse aux analyses par spectroscopies Raman et infrarouge. Ce fut un plaisir de collaborer avec toi, j'espère que tu en garderas un bon souvenir, malgré les soirées parfois un peu tardives à tenter de trouver un signal dans le bruit de fond... Merci ensuite à Alain Wattiaux de l'ICMCB. Avant de démarrer cette thèse, je n'avais même pas ne serait-ce qu'entendu parler de cette technique. Si je suis très loin d'en être devenu un spécialiste, je pense toutefois avoir atteint, grâce à toi un niveau suffisant pour interpréter des spectres « pas trop complexes ». L'avenir me dira si je serai amené à m'en servir à nouveau. Merci donc pour ton aide précieuse et ton immense sympathie, n'oublie pas de souffler un peu de temps en temps et de prendre soin de toi !

Un grand merci également à Emmanuelle Suard de l'ILL de Grenoble pour son aide précieuse lors des analyses par diffraction des neutrons.

Mes remerciements vont également à tous les membres du Groupe 2 et de l'ICMCB en général que j'ai pu côtoyer au cours de cette thèse. Je pense en particulier à Eric Lebraud et Stanislav Pechev pour leur gentillesse et leurs aide en diffraction des rayons X., à François Weill et Sonia Gomez pour les clichés de microscopie électronique en transmission et leur

aide à l'interprétation des résultats, à Stéphane Toulin pour son aide à la recherche bibliographique et pour sa sympathie. Je souhaite aussi remercier en particulier Cathy Denage pour sa sympathie, ses clichés de microscopie électronique à balayage et tout le reste. Merci également à Philippe Dagault pour les mesures ATG / ATD et sa compagnie, ainsi qu'à Laëtitia Etienne pour les dosages ICP. Merci à Jérémy, Mathieu, Aurore, Delphine, Gêrôme, Christophe, Antoine et Philippe M. pour les « jeunes » que j'aurai côtoyé jusqu'au bout, à Sabine, Liliane, Philippe V., Alain et Brigitte pour les plus « anciens », merci pour les moments passés en votre compagnie. Je n'étais pas un assidu des pauses cafés, mais je ne garderai assurément que de bons souvenirs de nos discussions aussi diverses qu'enrichissantes.

Je voudrais aussi en profiter pour remercier Marianne, que j'ai eu l'occasion d'encadrer pour son stage de licence. Ta bonne humeur et ta sympathie auront été précieuses, bonne chance pour la suite.

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement Magali pour son aide précieuse à mes débuts, et ceci malgré le fait qu'elle soit en période de rédaction. Merci aussi d'avoir mis au point cette cellule de diffraction in situ qui m'aura été bien utile et qui sert désormais à un grand nombre d'étudiants. Je suis content que tu aies désormais trouvé un poste à la hauteur de tes compétences, j'espère te recroiser à l'occasion. Merci à Alexandra, que j'aurai également côtoyé pendant 3 années, pour nos discussions, nos soirées poker (où tu auras systématiquement eu une chance honteuse et pris un malin plaisir à m'éliminer) et nos longs périples en voiture vers le Nord-Est. Bien content que toi aussi tu aies trouvé un poste qui te plaise, j'espère qu'on trouvera tous les deux le temps pour se donner des nouvelles.

Comment ne pas remercier « l'Alsacien » de Bordeaux (l'autre). Bien content Guillaume d'avoir pu partager avec toi des soirées télé à suivre les « exploits » du Racing (et non ils ne sont pas nuls) et à refaire le monde du football (mais pas que). Nos déplacements, surtout celui de Montpellier évidemment resteront gravés à jamais ! Bon courage pour la fin de ta thèse et à bientôt à la Meinau ou à l'auberge du papa !

Merci aussi à Olivier pour son aide également à mes débuts dans le domaine des batteries. Je n'oublierai pas nos soirées foot et nos matchs à Chaban-Delmas... les temps sont durs aussi pour les Nantais, mais courage les grands clubs ne meurent jamais ! J'ajoute aussi à ces remerciements Benjamin, Christophe et Adrien, qui auront aussi partagé bon nombre de matchs à Chaban-Delmas et à qui je souhaite une belle carrière (et que j'espère revoir bientôt, dans un stade ou ailleurs). Je n'oublie pas bien sûr Yohan, qui aura partagé

bon nombre de nos soirées et qui est désormais en quelque sorte un compatriote en Belgique. Je n'oublie pas qu'il faut qu'on se planifie un week-end dans ce grand Nord.

Merci évidemment à toi Khiem d'avoir partagé mon bureau pendant plusieurs années, de m'avoir toujours soutenu et d'avoir été présente dans les bons moments, comme dans les moments de doute. Ta rencontre constitue à elle seule une raison suffisante de m'être lancé dans cette aventure de la thèse, j'espère continuer à partager ta vie pendant de très très longues années encore.

Merci aussi à Grégory (et Katarina), mon colocataire pendant ces années de thèse. Ce fut un plaisir de partager cet appartement de la rue du Loup. On gardera à coup sûr des souvenirs de nuits agitées, de guitare à 3h du matin et de chorales improvisées par les voisins bourrés... je suis content que tu aies trouvé le poste dont tu rêvais et je te souhaite bien sur une belle et longue carrière.

Merci à mes amis de l'ENSCMu (Stéphanie, Clémence, Delphine, Pierre, Thomas, Cédric, Malory et Bruno notamment) de continuer à m'inviter et à me donner des nouvelles malgré le fait que je n'en donne pas moi-même aussi souvent que je le devrais (ou le voudrais). J'espère pouvoir vous accueillir pour un week-end en Belgique très bientôt.

Merci aussi à mes amis d'Alsace (Catherine, Dany, Laure, Yann, Mathieu, Jérôme, Céline, Fabrice,...) pour les soirées à chacun de mes passages (trop rares) dans la région et bien sûr pour les nombreux mariages auxquels vous m'avez invité.

Je finirai enfin en remerciant le CEA et l'ADEME (notamment Loïc Antoine), ainsi que la région Aquitaine pour leur soutien logistique et financier.

Et comme, malgré toutes les précautions prises, j'ai forcément oublié quelqu'un dans cette liste, je voudrais une dernière fois vous remercier toutes et tous chaleureusement pour ces quelques années passées en votre compagnie !

Table des matières

Chapitre I - Introduction générale.....	1
Bibliographie du Chapitre I.....	15
Chapitre II - Méthodes et techniques expérimentales.....	21
II.1. Analyses chimiques.....	23
II.1.a. Dosages élémentaires.....	23
II.1.b. Spectroscopie Mössbauer.....	23
II.2. Caractérisations structurales.....	25
II.2.a. Diffraction des rayons X.....	25
II.2.b. Diffraction des neutrons.....	27
II.2.c. Affinement structural par la méthode de Rietveld.....	27
II.2.c-i. Méthode de Le Bail.....	28
II.2.c-ii. Méthode de Rietveld.....	28
II.3. Caractérisations électrochimiques.....	29
II.3.a. Principe de la batterie rechargeable.....	29
II.3.b. Assemblage de batteries au lithium en laboratoire.....	32
II.4. Caractérisations physico-chimiques et texturales.....	34
II.4.a. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
II.4.b. Spectroscopie infrarouge.....	34
II.4.c. Spectroscopie Raman.....	35
II.5. Calculs théoriques.....	36
Bibliographie du Chapitre II.....	37
Chapitre III – Etude de la phase LiFePO₄(OH).....	39
III.1. Introduction.....	41
III.2. Synthèse de LiFePO ₄ (OH).....	42
III.3. Résultats et discussion.....	43
III.3.a. Détermination structurale.....	43
III.3.a-i. Diffraction des rayons X.....	43
III.3.a-ii. Diffraction des neutrons.....	47
III.3.a-iii. Spectroscopie Mössbauer.....	54
III.3.b. Détermination de la stabilité relative des sites de lithium dans les matériaux de type LiFePO ₄ X.....	56
III.3.c. Tests électrochimiques en batteries au lithium.....	60
III.3.d. Influence de la température de synthèse sur la taille des particules et sur les performances électrochimiques de LiFePO ₄ (OH).....	62

III.4. Conclusion	70
Bibliographie du Chapitre III.....	72
Annexes du Chapitre III	74
Chapitre IV – Etude de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.....	77
IV.1. Introduction.....	79
IV.2. Synthèse de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	79
IV.3. Résultats et discussion	80
<i>IV.3.a. Le système au fer $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{LiFePO}_4(\text{OH})$</i>	<i>80</i>
<i>IV.3.a-i. Analyses chimiques</i>	<i>80</i>
<i>IV.3.a-ii. Diffraction des rayons X</i>	<i>82</i>
<i>IV.3.a-iii. Diffraction des neutrons.....</i>	<i>85</i>
<i>IV.3.a-iv. Spectroscopie Mössbauer</i>	<i>93</i>
<i>IV.3.a-v. Spectroscopie IR-Raman</i>	<i>96</i>
<i>IV.3.a-vi. Tests électrochimiques en batteries au lithium</i>	<i>101</i>
<i>IV.3.b. Le système au manganèse $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{LiMnPO}_4(\text{OH})$.....</i>	<i>103</i>
<i>IV.3.b-i. Etude du matériau $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.....</i>	<i>103</i>
IV.3.b-i.α. Synthèse et analyses chimiques	103
IV.3.b-i.β. Diffraction des rayons X	105
IV.3.b-i.γ. Tests électrochimiques en batteries au lithium	108
<i>IV.3.b-ii. Etude du matériau $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$</i>	<i>109</i>
IV.3.b-ii.α. Synthèse et analyses chimiques	109
IV.3.b-ii.β. Diffraction des rayons X	110
IV.3.b-ii.γ Tests électrochimiques en batteries au lithium.....	113
IV.4. Conclusion.....	115
Bibliographie du Chapitre IV	116
Annexe du Chapitre IV.....	118
Chapitre V - Etude des phases obtenues par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	121
V.1. Introduction.....	123
V.2. Synthèse des phases partiellement déshydratées	123
V.3. Résultats et discussion	124
<i>V.3.a. Etude thermique in situ de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$</i>	<i>124</i>
<i>V.3.b. Etude ex situ des phases formées au cours du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$</i>	<i>130</i>
<i>V.3.b-i. Composition chimique.....</i>	<i>131</i>
<i>V.3.b-ii. Morphologie des particules</i>	<i>132</i>

V.3.b-iii. Recherche de maille cristallographique	134
V.3.b-iv. Identification des phases	141
V.3.b-v. Analogies structurales entre $FePO_4 \cdot H_2O$ et le matériau obtenu par traitement thermique à 450°C	148
V.3.b-vi. Environnement et degré d'oxydation des ions fer	150
V.3.b-vii. Nature des groupements hydrogénés et phosphates	153
V.3.b-viii. Comportement électrochimique	160
V.4. Conclusion	165
Bibliographie du Chapitre V	167
Chapitre VI - Caractérisations des matériaux $LiFePO_4(OH)$, $FePO_4 \cdot H_2O$ et des phases obtenues par traitement thermique de $FePO_4 \cdot H_2O$ au cours du cyclage électrochimique en batteries au lithium.....	171
VI.1. Introduction	173
VI.2. Synthèse des différents matériaux	173
VI.3. Résultats et discussion	173
VI.3.a. Etude du matériau $LiFePO_4(OH)$ au cours du cyclage	174
VI.3.a-i. Evolution structurale	174
VI.3.a-i.α Analyse par diffraction des rayons X in situ	174
VI.3.a-i.β. Analyse par diffraction des rayons X ex situ	177
VI.3.a-i.γ. Analyse par spectroscopie infrarouge	177
VI.3.a-ii. Processus redox au cours du cyclage	188
VI.3.a-iii. Conclusion et perspectives pour la phase $LiFePO_4(OH)$	191
VI.3.b. Etude du matériau $FePO_4 \cdot H_2O$ au cours du cyclage	194
VI.3.b-i. Evolution structurale	195
VI.3.b-i.α. Analyse par diffraction des rayons X in situ	195
VI.3.b-i.β. Analyse par diffraction des rayons X ex situ	197
VI.3.b-i.γ Analyse par spectroscopie IR/Raman	204
VI.3.b-ii. Processus redox au cours du cyclage	206
VI.3.b-iii. Conclusion et perspectives pour la phase $FePO_4 \cdot H_2O$	209
VI.3.c. Etude des matériaux obtenus par traitement thermique de $FePO_4 \cdot H_2O$ au cours du cyclage	210
VI.3.c-i. Etude du matériau synthétisé à 300°C ($H_{0,8}FePO_{4,4}$)	211
VI.3.c-i.α. Analyse par diffraction des rayons X in situ	211
VI.3.c-i.β. Analyse ex situ	213
VI.3.c-i.γ. Analyse par spectroscopie infrarouge	213

VI.3.c-ii. Etude du matériau synthétisé à 450°C ($H_{0.4}FePO_{4.2}$)	219
VI.3.c-ii.α. Analyse par diffraction des rayons X.....	220
VI.3.c-ii.β. Analyse par spectroscopie Raman	225
VI.3.c-ii.γ. Analyse par spectroscopie Mössbauer	226
VI.3.c-iii. Conclusion et perspectives pour les phases $H_{0.8}FePO_{4.4}$ et $H_{0.4}FePO_{4.2}$..	230
VI.4. Conclusion.....	231
Bibliographie du Chapitre VI	233
Chapitre VII - Conclusion générale.....	235
Bibliographie du Chapitre VII	241

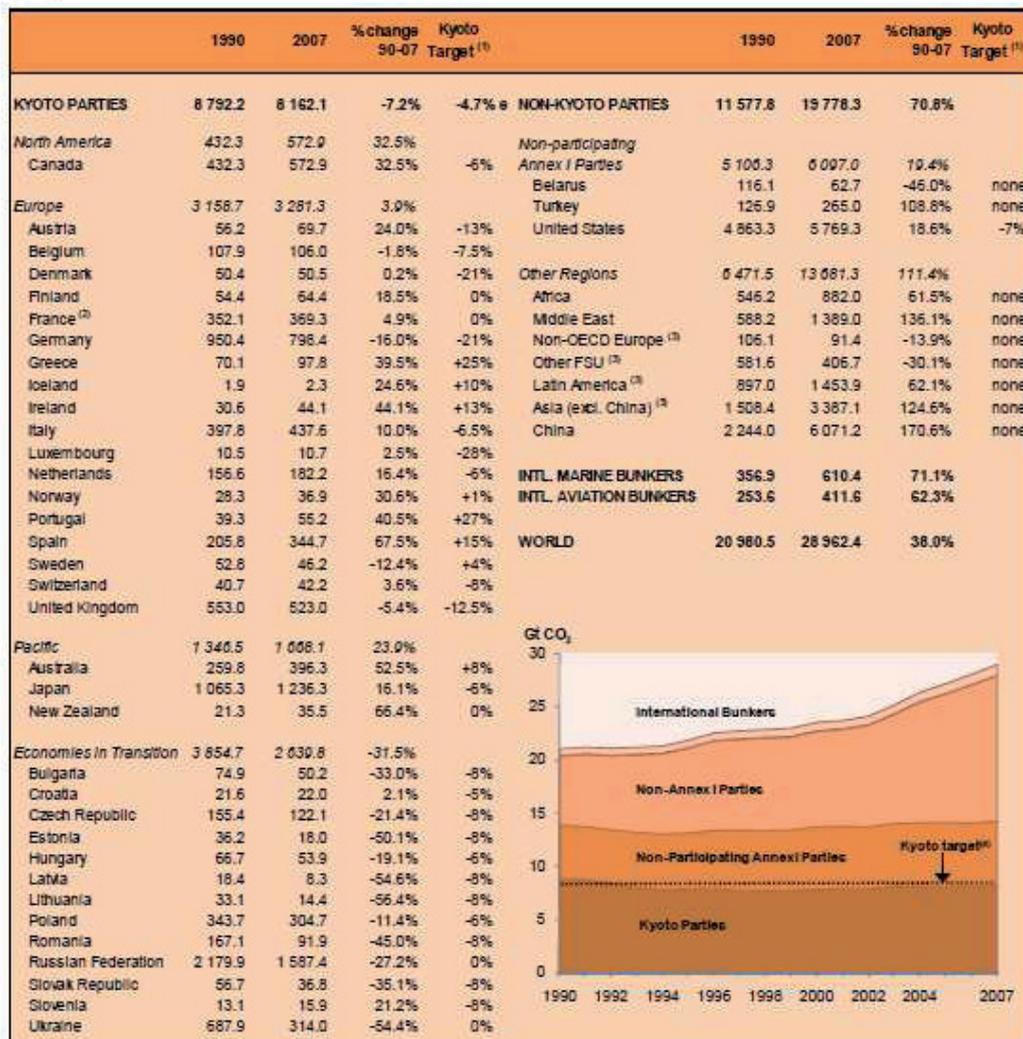
Chapitre I

Introduction générale

Aujourd'hui plus que jamais, le secteur de l'énergie doit faire face à deux problèmes majeurs. Le premier correspond à l'épuisement progressif des combustibles fossiles, en parallèle d'une demande en énergie qui ne cesse quant à elle d'augmenter, induisant dans le même temps une hausse brutale des prix (en particulier du pétrole depuis 2006). Cette hausse de la consommation énergétique devrait poursuivre son accélération, sous l'impulsion notamment des pays asiatiques, en tête desquels l'Inde et la Chine en croissance très rapide. Ceci conduit au second enjeu majeur : les émissions de gaz à effet de serre et leur impact sur le réchauffement climatique. Afin de faire face à la hausse du niveau de vie des foyers indiens et chinois (acquisition de télévisions, d'équipements électroménagers, ...), la production électrique nécessite d'être rapidement et fortement augmentée. Ainsi, une nouvelle centrale électrique au charbon est ouverte tous les sept à dix jours en Chine [1], avec les effets dévastateurs sur l'environnement que l'on connaît. La Chine a d'ailleurs récemment dépassé les Etats-Unis et occupe désormais le rang de premier pays le plus pollueur de la planète [2], en étant notamment responsable de plus du cinquième des émissions totales de CO₂ mondiales en 2007 [3] (environ 6 milliards de tonnes soit 21 %), comme décrit dans le Tableau I.1. Et plus que la quantité de CO₂ émise par le pays le plus peuplé au monde (1.35 milliards d'habitants), c'est bien l'augmentation brutale de ses émissions en CO₂ (+170% en 17 ans) qui est préoccupante. Il apparaît donc très urgent de mettre en place des solutions alternatives, telles que les énergies renouvelables. Ces énergies, comme l'énergie photovoltaïque, l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, ou la géothermie ne sont cependant viables que si des systèmes « tampons » permettent d'adapter leur disponibilité à la consommation. Parmi ces systèmes « tampon », les accumulateurs électrochimiques (ou batteries) constituent un système de choix. Ils permettent en effet un stockage de l'énergie électrique en énergie chimique, qui peut être restituée à loisir, selon les besoins.

Outre la consommation énergétique des foyers, le secteur automobile apparaît également comme un gros consommateur d'énergie et donc source de pollution. Le secteur des transports étant le principal secteur émetteur de CO₂ (environ 26% en France), dont la

quasi-totalité (93.5%) pour le seul secteur routier [4], il semble inévitable de devoir remplacer, au moins en partie, le pétrole par une source d'énergie moins, voire non polluante. D'autant que, toujours sous l'impulsion de l'Asie, le parc automobile pourrait doubler d'ici 2030. Les constructeurs automobiles, bien conscients de ces deux enjeux, ont décidé de développer des véhicules fonctionnant uniquement, ou en partie, grâce à une source d'énergie électrique, telle que les piles à combustible et/ou les accumulateurs électrochimiques.



(1) The targets apply to a basket of six greenhouse gases and take sinks into account. The overall EU target under the Protocol is 8%, but the member countries have agreed on a burden-sharing arrangement as listed. Because of lack of data and information on base years and gases, an overall "Kyoto target" cannot be precisely calculated for total Kyoto Parties; estimates applying the targets to IEA energy data suggest the target is equivalent to about 4.7% on an aggregate basis for CO₂ emissions from fuel combustion.

(2) Emissions from Monaco are included with France.

(3) Composition of regions differs from elsewhere in this publication to take into account countries that are not Kyoto Parties.

(4) The Kyoto target is calculated as percentage of the 1990 CO₂ emissions from fuel combustion only, therefore it does not represent the total target for the six-gas basket. This assumes that the reduction targets are spread equally across all gases.

Tableau I.1 : Emissions de CO₂ mondiales (provenant de la combustion de combustibles fossiles) exprimées en millions de tonnes et objectifs de Kyoto [3].

A ce jour et malgré de nombreuses années de recherche et développement, les voitures fonctionnant grâce aux piles à combustible sont toujours à l'état de prototype, tandis que les batteries sont elles déjà bien implantées, que ce soit dans les véhicules hybrides thermique/électrique ou tout électrique, et rencontrent un succès grandissant. Ceci n'est pas étonnant, lorsque l'on sait que 80% des déplacements en Europe font moins de 60 km et que l'autonomie moyenne d'un véhicule électrique est d'environ 150 km pour un coût en électricité d'environ 1 € pour 100 km (contre environ 6 € pour un véhicule thermique standard) [5]. Aussi, les principaux constructeurs automobiles commercialisent déjà (Toyota, Honda), ou vont proposer d'ici peu (Renault / Nissan, Peugeot / Citroën, Mercedes, BMW, Volkswagen, Ford,...), des véhicules hybrides et/ou tout électriques.

Ce type de véhicule, déjà commercialisé sans grand succès dans les années 1980, était alors équipé de batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd). Celles-ci souffraient d'un fort effet mémoire, ainsi que d'un manque d'autonomie et contenaient de grandes quantités de cadmium, interdit depuis en raison de sa forte toxicité. Elles ont été remplacées progressivement par des batteries Nickel-Métal hydrure (Ni-MH) qui équipent actuellement, par exemple, la Toyota Prius II. Ce type de batteries présente en effet un certain nombre d'avantages, telles qu'une densité d'énergie volumique (Wh/l) élevée, un fonctionnement possible à basse température, un faible coût et une bonne sûreté. Cependant, pour des véhicules avec une part croissante d'électronique embarquée, la densité d'énergie massique (Wh/kg) très modérée des batteries Ni-MH devient un handicap. C'est pour cette raison que les constructeurs automobiles envisagent désormais l'utilisation de batteries Li-ion. La technologie Li-ion a été commercialisée pour la première fois par Sony en 1991 [6] à travers une batterie constituée d'une électrode négative en carbone, d'une électrode positive à base d'oxyde de cobalt (LiCoO_2) et d'un électrolyte liquide organique. Ce type de batterie possède une tension de fonctionnement plus élevée ($\sim 3.7 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$), ainsi qu'une énergie massique également plus importante (150 – 250 Wh/kg contre 50 – 80 Wh/kg pour les batteries Ni-MH), comme le montre le diagramme de Ragone présenté à la Figure I.1. Ce gain de poids conséquent a ouvert aux batteries Li-ion un marché considérable, notamment

celui de l'électronique portable (ordinateur, téléphones mobiles, outillage). Cependant, dans le domaine de l'automobile, ce type de batterie conserve deux inconvénients majeurs. D'une part leur prix très élevé, de l'ordre de 14.000 \$ (environ 10.000 €) par véhicule, reste un frein considérable à la commercialisation, bien qu'une production à grande échelle pourrait permettre d'abaisser sensiblement le prix de production. D'autre part, l'instabilité des oxydes de métaux de transition LiMO_2 à l'état chargé (instabilité de Co^{4+} par exemple), entraînant une possible perte d'oxygène dès 180°C [7], peut conduire à l'inflammation du solvant de l'électrolyte et à l'explosion de la batterie, ce qui est inconcevable du point de vue de la sécurité. Pour ces deux raisons, la Toyota Prius III qui devait initialement être équipée de batteries lithium-ion est finalement toujours équipée de batteries Ni-MH.

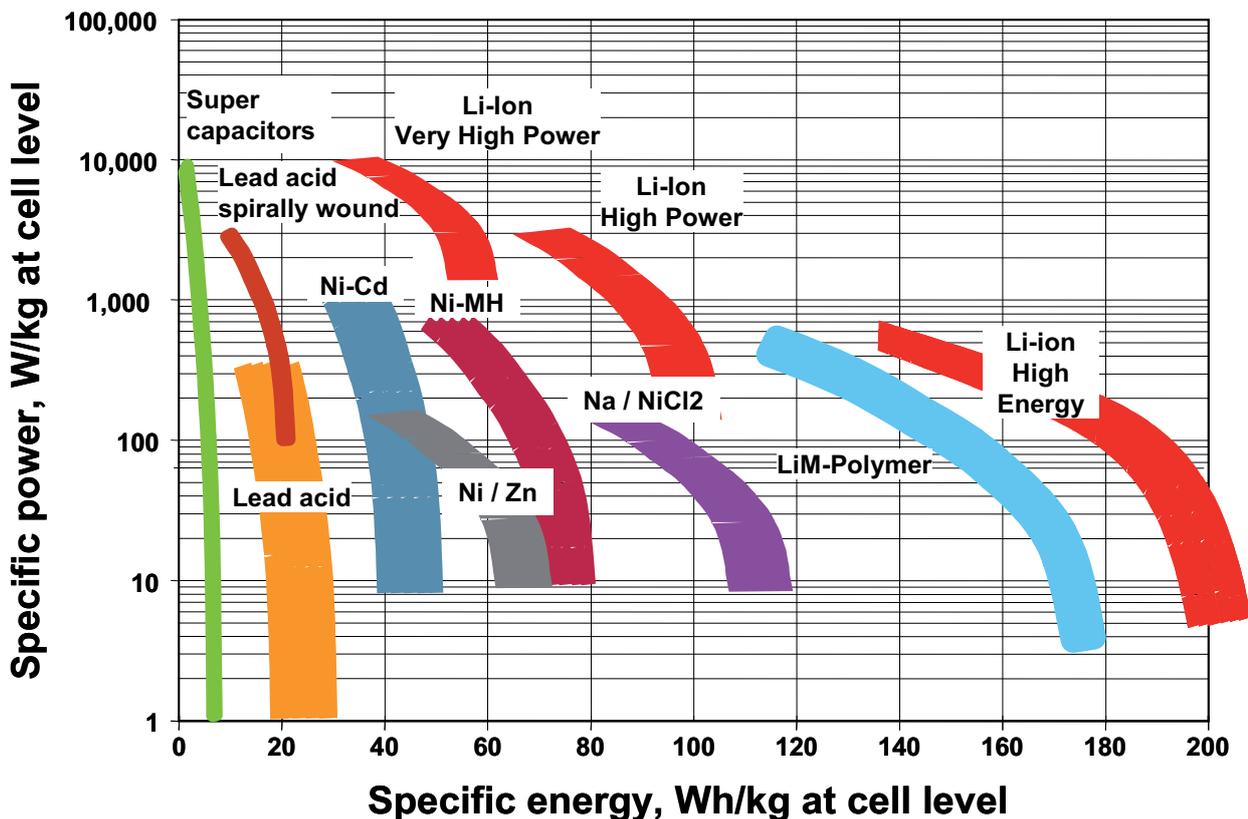


Figure I.1 : Diagramme de Ragone : évolution de l'énergie spécifique en fonction de la puissance spécifique.

Pour palier à ces problèmes d'instabilité, de nouveaux matériaux, aux structures polyanioniques tridimensionnelles constituées de tétraèdres XO_4 ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Mo}, \dots$) et de

polyèdres MO_6 ou MO_4 (M étant un métal de transition), susceptibles de mieux fixer l'oxygène via des liaisons X-O plus fortes et par conséquent de stabiliser leur structure, ont fait l'objet de nombreuses études, du fait de leurs propriétés remarquables de conduction ionique. Ces études ont débuté dans les années 80 sur les composés de type NASICON (un acronyme pour NAtrium Super Ionic CONductor correspondant à la solution solide $NaZr_2(PO_4)_3 - Na_4Zr_2(SiO_4)_3$). Leur structure consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres ZrO_6 liés par les sommets, formant ainsi de larges cavités pouvant accueillir d'autres cations. L'intercalation / désintercalation réversible d'un ion mobile dans ce type de composés a ensuite été envisagée, ouvrant ainsi la voie vers les applications comme matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium. Les groupes de Delmas [8], Torardi [9] et Goodenough [10] ont notamment envisagé l'intercalation réversible d'un ion alcalin dans la structure polyanionique de $Fe_2(XO_4)_3$ (X = W ou Mo) ; ces études ont montré une bonne réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation du lithium, avec un potentiel de 3 V vs. Li^+/Li , intéressant pour les applications électrochimiques. Puis Manthiram et al. ont poursuivi avec l'insertion de lithium dans le composé $Fe_2(SO_4)_3$, toujours de structure NASICON ; celle-ci se fait selon un processus biphasé, à un potentiel de 3.6 V vs. Li^+/Li [11]. Ces études ont également permis de comprendre le rôle de l'effet inductif de l'anion XO_4^{n-} dans les structures tridimensionnelles constituées d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres PO_4 . Lorsque ces polyèdres sont liés par les sommets, des enchaînements X – O – M existent et la nature de l'élément X a une influence sur le potentiel, via la covalence de la liaison X – O [11,12]. Lorsque la covalence de la liaison X – O augmente, celle de la liaison antagoniste M – O diminue, entraînant une diminution de la densité électronique autour du métal de transition, donc une plus grande affinité de celui-ci pour les électrons, conduisant ainsi finalement à une augmentation du potentiel du couple rédox du métal de transition (par rapport à ce qu'il est dans les oxydes). Par la suite, les composés $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ et $Li_3V_2(PO_4)_3$ ont également été étudiés, notamment par les groupes de Masquelier [13-15] et Nazar [16-18], avec des résultats intéressants, du fait des hauts potentiels atteints.

Depuis 1997 et les travaux de Pahdi et al. [19], les recherches se sont orientées massivement sur un nouveau matériau d'électrode positive, à savoir l'olivine LiFePO_4 [20-26]. A l'origine, le terme olivine désignait les minéraux de la série $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Par extension ce terme désigne aujourd'hui les minéraux de structure isotype, ce qui inclut les composés de type LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$). La structure olivine de LiFePO_4 peut se décrire par analogie avec la structure spinelle : elles sont en effet caractérisées par la même formule chimique générale AB_2O_4 , où A et B occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques d'un empilement d'atomes d'oxygène. La différence vient de l'empilement : il est de type cubique face centrée pour la structure spinelle et hexagonal compact distordu pour la structure olivine [19].

Cet intérêt tout particulier pour les matériaux de type phosphates, et notamment pour LiFePO_4 , est lié, comme pour les matériaux de type NASICON, à leur stabilité structurale très importante, due à la très forte covalence de la liaison P – O. Cette structure est d'autant plus stable, à la fois dans sa forme intercalée et désintercalée, que le fer est présent à deux états d'oxydation très stables (à savoir Fe^{2+} et Fe^{3+}). De ce fait, contrairement aux oxydes de métaux de transition LiMO_2 [7], aucune perte d'oxygène n'est observée, même à haute température, pour les phases Li_xFePO_4 très désintercalées ; seule une dégradation de la phase est observée [27]. Les phosphates de fer sont donc très intéressants du point de vue de la sécurité (émission de gaz limitée), mais également pour leur faible coût et leurs performances élevées (80 – 110 Wh/kg pour la batterie) et stables au cours du temps, même à des régimes de cyclage élevés [28]. En revanche, l'inconvénient majeur de ces matériaux est leur faible conductivité électronique et ionique [29] ; aussi de nombreuses études ont été menées afin de palier à ces problèmes. La méthode de synthèse la plus utilisée actuellement consiste à former lors de la synthèse un additif carboné par décomposition d'un composé organique (par exemple de la cellulose [28,30]) et à former des nanocomposites C- LiFePO_4 [31]. Le revêtement de carbone ainsi formé permet d'augmenter les propriétés conductrices du matériau. Il limite également la croissance et la coalescence des grains, et permet donc d'obtenir des nanoparticules de taille homogène.

Même si LiFePO_4 est un matériau extrêmement prometteur (au point d'être commercialisé, entre autres par les sociétés Valence, A123), la densité d'énergie disponible reste limitée vis-à-vis de celles des oxydes lamellaires, notamment du fait d'un potentiel relativement « faible » (3.45 V vs. Li^+ / Li). Afin d'augmenter la densité d'énergie, deux solutions peuvent être envisagées. Elles consistent soit à augmenter le potentiel d'insertion du lithium, soit à augmenter le nombre d'électrons échangés par métal de transition, au cours du cyclage, donc à augmenter la capacité spécifique du matériau.

Afin d'essayer d'augmenter le potentiel moyen du système $\text{Li} // \text{LiFePO}_4$ (3.45 V vs. Li^+ / Li), d'autres matériaux de structure olivine contenant des métaux de transition différents, tels que LiMnPO_4 , LiCoPO_4 et LiNiPO_4 ont été étudiés. Les potentiels ainsi atteints sont de 4.1 V (vs. Li^+ / Li) pour $\text{Li} // \text{LiMnPO}_4$ et 4.8 V (vs. Li^+ / Li) pour $\text{Li} // \text{LiCoPO}_4$, tandis que $\text{Li} // \text{LiNiPO}_4$ pourrait atteindre en théorie un potentiel supérieur à 5.0 V (vs. Li^+ / Li) [32]. L'intérêt des matériaux LiCoPO_4 et LiNiPO_4 est cependant limité pour le moment, compte tenu du manque de stabilité à haut potentiel des électrolytes utilisés classiquement. En revanche LiMnPO_4 semblait bien plus prometteur, grâce à un potentiel élevé, juste à la limite de la fenêtre de stabilité des électrolytes classiques, ce qui en faisait un matériau optimal de ce point de vue. Toutefois, LiMnPO_4 possède également des défauts importants par rapport à LiFePO_4 . LiMnPO_4 est un isolant électrique, qui subit de fortes contraintes structurales lors de la charge avec une forte déformation du site octaédrique des ions Mn^{3+} , due à l'effet Jahn-Teller (configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^1$) ainsi qu'à une forte variation de volume de +9.5% entre ses états chargé (MnPO_4) et déchargé (LiMnPO_4) [33], contre +6.8% pour $\text{FePO}_4 / \text{LiFePO}_4$. Ces propriétés électroniques et structurales sont probablement à l'origine d'une cinétique d'insertion / désinsertion du lithium lente dans LiMnPO_4 . Des conditions de synthèse optimisées, permettant de former des particules composites C- LiMnPO_4 de 100 à 150 nm de diamètre avec des taux de carbone importants (de 10 à 20% en masse), permettent aujourd'hui d'atteindre une capacité proche de la capacité théorique (170 mAh.g^{-1}), en tout cas à régime lent [34,35]. La synthèse classique consiste *in fine* à former des composites C- LiMnPO_4 avec des taux de carbone importants variant entre 10 et

20% en masse. De nombreux groupes de recherche ont ensuite exploré différentes voies de synthèse, afin d'obtenir les meilleures performances possibles [34-42]. Un compromis entre le composé au fer et celui au manganèse a également été considéré, en synthétisant un matériau mixte $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, afin de combiner à la fois la bonne cyclabilité et la capacité réversible élevée de LiFePO_4 , au potentiel élevé de LiMnPO_4 . Yamada et al. ont ainsi montré que la composition $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ est celle qui présente les propriétés électrochimiques les plus intéressantes [43,44]. Cette voie reste cependant peu explorée et a priori sans grand avenir.

Plus récemment, l'intérêt s'est également porté sur les matériaux de type fluorophosphates de Fe, Mn et V, toujours avec l'ambition de surmonter la limitation due au faible potentiel moyen d'insertion du lithium de LiFePO_4 (3.45 V vs. Li^+ / Li) par rapport aux oxydes et d'atteindre ainsi des densités d'énergie plus élevées [45-55]. En effet, l'électronégativité importante du fluor permet l'augmentation de l'ionicité des liaisons M – O(F) et donc du potentiel redox du couple du métal de transition. Parmi les matériaux étudiés actuellement, il convient de citer la famille des tavorites LiMPO_4X (M = Fe, V, Ti, ... et X = F, OH). Ainsi la phase LiVPO_4F a été étudiée en détail, notamment par Barker et al., pour ses performances électrochimiques très intéressantes [46-49], à savoir un potentiel idéal vis-à-vis de la fenêtre de stabilité des électrolytes classiques, de l'ordre de 4.05 V (vs. Li^+/Li), et une capacité de l'ordre de 130 mAh.g^{-1} , couplés à une excellente cyclabilité. Tout récemment, le groupe de Nazar a présenté l'étude de la phase LiFePO_4F [53], peu de temps après que le groupe de Armand et Tarascon ait lui présenté l'étude des phases LiFePO_4F et LiTiPO_4F [54,55]. Cependant, à la différence de la phase LiVPO_4F , la désintercalation du lithium présent au départ dans le matériau LiFePO_4F n'est pas réalisable électrochimiquement (ou seulement en très faible quantité), du fait du haut potentiel du couple redox $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$; l'insertion de lithium est en revanche possible à un potentiel moyen de l'ordre de 2.5 à 2.8 V (vs. Li^+/Li) selon l'étude, avec un plateau de potentiel vers 2.8 V (vs. Li^+/Li) et une capacité réversible de l'ordre de 140 mAh.g^{-1} . Pour la phase au titane LiTiPO_4F ,

le potentiel moyen de décharge est d'environ 2.3 V (vs. Li^+/Li), avec la présence de deux pseudo-plateaux vers 2.9 et 1.7 V (vs. Li^+/Li). Pour cette phase, il est également possible d'extraire électrochimiquement du lithium présent dans la phase de départ : environ 0.5 Li est extrait en charge ($\text{Li}_{0.5}\text{TiPO}_4\text{F}$) et 0.5 Li supplémentaires insérés en décharge ($\text{Li}_{1.5}\text{TiPO}_4\text{F}$), conduisant à une capacité réversible de l'ordre de 150 mAh.g^{-1} . Les phases de type $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$) ont également été étudiées, en particulier par le groupe de Nazar [50-52]. Les caractéristiques électrochimiques de ce système sont un potentiel de décharge de l'ordre de 3.0 V (vs. Li^+/Li) et une capacité réversible de 120 mAh.g^{-1} , ces performances étant là-aussi très stables au fil des cycles de charge / décharge.

Il est également possible d'augmenter le potentiel du système en substituant les ions phosphates par d'autres anions. Ainsi, il a été montré dans les NASICON $\text{Li}_x\text{M}_3(\text{XO}_4)_3$ que la substitution des anions phosphates (PO_4^{3-}) par des anions sulfates (SO_4^{2-}) permettait d'augmenter le potentiel du système de 0.8 V [12,56], du fait de l'électronégativité supérieure du soufre par rapport au phosphore. Cependant, afin de préparer, par exemple, l'équivalent du matériau LiFePO_4 à l'aide d'anions sulfates, il est nécessaire de compenser la charge plus faible des ions sulfates (par rapport aux phosphates) en ajoutant une charge par l'intermédiaire, par exemple, d'un ion OH^- ou F^- . C'est ainsi qu'ont récemment été synthétisées les phases $\text{LiFeSO}_4(\text{OH})$ (par voie électrochimique à partir de FeOHSO_4 [57]) et LiFeSO_4F (par voie directe [45]). FeOHSO_4 affiche un potentiel moyen de décharge de l'ordre de 3.2 V vs. Li^+/Li et une capacité de l'ordre de 110 mAh.g^{-1} , inférieurs au potentiel moyen (3.45 V vs. Li^+/Li) et à la capacité (170 mAh.g^{-1}) de LiFePO_4 . LiFeSO_4F , en revanche, est caractérisé par un potentiel supérieur à celui de LiFePO_4 (3.6 V vs. Li^+/Li), mais pour l'instant également par une capacité légèrement inférieure (environ 150 mAh.g^{-1}). Nul doute que lorsque la capacité sera pleinement exploitée, les 150 mV de différence de potentiel feront de LiFeSO_4F un matériau à fort intérêt commercial. A noter toutefois que, si ce matériau semble stable à l'air libre sur une période d'un mois, il est en revanche instable dans l'eau et se décompose en $\text{FeOOH} + \text{LiF}$ [45]. La stabilité de LiFeSO_4F vis-à-vis de

l'humidité de l'air sur de longues périodes reste donc également à définir avant d'envisager une possible application commerciale.

Comme évoqué précédemment, il est également possible d'augmenter l'énergie du système en augmentant le nombre d'électrons échangés au cours du cyclage. C'est le cas avec les matériaux à base de silicates (SiO_4^{4-}), comme par exemple Li_2MSiO_4 , qui permettent en théorie d'échanger deux ions Li^+ par métal (processus redox à deux électrons) et donc d'accéder à des capacités nettement plus élevées. Comme cela a été fait pour les olivines, les matériaux $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [58-61], $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ [61-66] et les phases mixtes $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ [64,67,68] ont été étudiés, de même que la phase $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ [69-71]. Les composés au manganèse et au cobalt semblent plus intéressants du fait d'une désintercalation en théorie plus facile de deux Li^+ , grâce à des degrés d'oxydation Mn^{4+} et Co^{4+} plus accessibles que ne l'est Fe^{4+} , permettant ainsi d'atteindre une capacité théorique de plus de 300 mAh.g^{-1} . Toutefois, dans la pratique, les résultats sont pour l'instant nettement en deçà des capacités théoriques pour l'ensemble de ces systèmes. Les matériaux Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) possèdent une structure qui peut être associée à celle de Li_3PO_4 , qui est connue pour cristalliser sous la forme de plusieurs polymorphes obtenus à différentes températures de synthèse : les formes basse température appelées α cristallisent dans le groupe d'espace $Pmnb$, les formes hautes températures appelées β dans le groupe d'espace $Pmn2_1$ et les formes très hautes températures ($T > 1170^\circ\text{C}$) appelées γ cristallisent dans le groupe d'espace $P21/n$ [72]. Concernant $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, la forme la plus étudiée est le polymorphe β ($Pmn2_1$), avec laquelle il est possible d'atteindre une capacité réversible de l'ordre de 125 mAh.g^{-1} (correspondant à 0.75 électron échangé) avec un potentiel de décharge d'environ 2.8 V (vs. Li^+/Li) [58]. Concernant $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, toujours dans le cas d'un polymorphe β , il est possible d'atteindre une capacité de l'ordre de 180 mAh.g^{-1} en première charge (correspondant à la désintercalation de 1.1 Li^+) à un potentiel de l'ordre de 4.0 V (vs. Li^+/Li), mais cette capacité chute à 30 mAh.g^{-1} dès la première décharge ; la réversibilité des autres polymorphes n'étant pas meilleures. Concernant $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, il semble effectivement possible

de désintercaler 2 Li par métal, à condition d'utiliser un potentiel de coupure élevé ($\geq 4.5V$ vs. Li^+/Li) [63,64]. Cependant, durant cette désintercalation du lithium et quel que soit le polymorphe, le matériau se transforme de façon irréversible en une phase amorphe, responsable de la faible réversibilité observée pour les matériaux Li_2MnSiO_4 . Les capacités atteintes peuvent ainsi être élevées pour le premier cycle ($> 200 \text{ mAh.g}^{-1}$) avec un potentiel moyen de décharge de l'ordre de 3.0 V (vs. Li^+/Li), mais chutent ensuite rapidement et ne sont plus que de l'ordre de 100 à 140 mAh.g^{-1} après le dixième cycle [63,64]. L'idée de combiner la stabilité au cours du cyclage de Li_2FeSiO_4 , avec les performances théoriques élevées de Li_2MnSiO_4 a abouti à la synthèse de phases mixtes de type $Li_2Mn_xFe_{1-x}SiO_4$. Les matériaux $Li_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}SiO_4$, [68] et $Li_2Mn_{0.25}Fe_{0.75}SiO_4$ [64] ont montré des propriétés intéressantes, avec notamment des capacités initiales élevées ($> 200 \text{ mAh.g}^{-1}$), mais ils souffrent pour le moment d'une trop faible stabilité au cours du cyclage avec des capacités après le dixième cycle de moins de 150 mAh.g^{-1} .

Ce contexte de recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium constitue le point de départ des travaux de thèse (cofinancée par l'ADEME et le CEA) qui vont être décrits au cours de ce manuscrit. Celui-ci s'articule en quatre parties :

➤ Dans un premier chapitre, nous nous sommes intéressés à la tavorite $LiFePO_4(OH)$, à travers une étude complète de sa synthèse, sa structure, de ses propriétés physico-chimiques, ainsi que de ses performances électrochimiques. Des calculs théoriques ont également été menés sur les phases de type $(X = OH, F)$.

➤ Comme évoqué au cours de cette introduction, dans le but d'augmenter le potentiel du système $Li // LiFePO_4(OH)$ nous avons tenté de substituer le groupement OH^- par l'anion F^- . Si cette synthèse a échoué, elle a en revanche permis de mettre en évidence la synthèse d'une nouvelle phase $FePO_4.H_2O$, obtenue par échange ionique Li^+ / H^+ à partir de la tavorite. Le second chapitre décrit donc la synthèse de ce nouveau phosphate de fer hydraté, l'étude de sa structure, de ses propriétés physico-chimiques, ainsi que de ses performances

électrochimiques. Une étude similaire a également été menée sur la phase isotype au manganèse $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

➤ Lors du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de nouvelles phases intermédiaires ont été observées, d'abord lors d'analyses thermogravimétriques, puis de façon plus précise à l'aide d'une étude *in situ* par diffraction des rayons X en température. Le troisième chapitre présente l'étude complète de ces nouvelles phases intermédiaires : structure, propriétés physico-chimiques, ainsi que performances électrochimiques.

➤ Au cours du quatrième et dernier chapitre, nous nous sommes attachés à étudier les mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium dans les phases décrites au cours des trois chapitres précédents.

Bibliographie du Chapitre I

- [1] Courrier International (France), n° 840 (Déc. 2006).
- [2] Classements établis par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) et l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE).
- [3] CO₂ Emissions from Fuel Combustion *Highlights* (2009 Edition), International Energy Agency.
- [4] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).
- [5] Site internet de Renault (www.renault.com).
- [6] M. Armand and J.-M. Tarascon, *Nature* **451**, 652 (2008).
- [7] M. Guilmard, L. Croguennec and C. Delmas, *Chem. Mater.* **15**, 4484 (2003).
- [8] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagemuller, *Revue de Chimie minérale (N° spécial Chimie Douce)* **21**, 537 (1984).
- [9] W.M. Reiff, J.H. Zhang, C.C. Torardi, *Journal of Solid State Chemistry* **62**, 231 (1986).
- [10] A. Manthiram, J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **71**, 349 (1987).
- [11] A. Manthiram, J.B. Goodenough, *Journal of Power Sources* **26**, 403 (1989).
- [12] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J.B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 2581 (1997).
- [13] C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chemistry* **135**, 228 (1998).
- [14] M. Morcrette, C. Wurm and C. Masquelier, *Solid State Sciences* **4**, 239 (2002).
- [15] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse and C. Masquelier, *J. Power Sources* **119**, 278 (2003).
- [16] J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier, L. Nazar, *Chem. Mater.* **12**, 3240 (2000).
- [17] S.-C. Yin, P.S. Strobel, H. Grondey, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **16**, 1456 (2004).
- [18] H. Huang, S.-C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L.F. Nazar, *Advanced Materials* **14**, 1525 (2002).

- [19] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 1188 (1997).
- [20] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *Journal Of Power Sources* **97-8** Special Iss. SI, 503 (2001).
- [21] H. Huang, S. C. Yin, and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A170 (2001).
- [22] A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical And Solid State Letters* **8** (1), A55 (2005).
- [23] G. Y. Chen, X. Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochemical And Solid State Letters* **9** (6), A295 (2006).
- [24] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* **18**, 5520 (2006).
- [25] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, and F. Weill, *Nature Mater.* **7**, 665 (2008).
- [26] C.V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, *Journal of Power Sources* **187**, 555 (2009).
- [27] C. Delacourt, P. Poizot, J.-M. Tarascon and C. Masquelier, *Nature Mater.* **4**, 254 (2005).
- [28] S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A1024, (2004).
- [29] D. Zane, M. Carewska, S. Scaccia, F. Cardellini, and P.P. Prosini, *Electrochimica Acta* **46**, 3517 (2001).
- [30] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochemical and Solid State Letters* **5**, A231 (2002).
- [31] M. Armand, M. Gauthier, J.-F. Magnan, N. Ravet, *World Patent WO 02/27823 A1* (2001).
- [32] F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Ceder, *Electrochem. Commun.* **6**, 1144 (2004).
- [33] G. Chen, J.D. Wilcox, and T.J. Richardson, *Electrochem. and Solid-State Letters* **11**, A190 (2008).
- [34] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Journal Of The Electrochemical Society* **151** (9), A1352 (2004).

- [35] T. Drezen, N-H. Kwon, P. Bowen et al, *J. Power Sources*, **174**, 949 (2007).
- [36] N.H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, M. Graetzel, *Electrochemical and Solid State Letters* **9** (6), A277 (2006).
- [37] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghengi, T. Drezen, I. Exnar et al., *J Power Sources* **189**, 624 (2009).
- [38] S.K. Martha, B. Markovsky, J. Grinblat, Y. Gofer et al, *J. Electrochem. Soc.* **156**(7), A541 (2009).
- [39] J. Yang, J.J. Xu, *J. Electrochem. Soc.* **153** (4), A716 (2006).
- [40] A.V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2), A79 (2009).
- [41] P. Barpanda, N. Recham, K. Djellab, A. Boulineau, M. Armand, and J-M. Tarascon, *ECS Transactions* **25** (14), 1 (2010).
- [42] Y. Wang, Y. Yang, Y. Yang, H. Shao, *Solid State Communications* **150**, 81 (2010).
- [43] A. Yamada, S.-C. Chung, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, A960 (2001).
- [44] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, A747 (2001).
- [45] N. Recham, J-N. Chotard, L. Dupont, C. Delacourt, W. Walker, M. Armand and J-M. Tarascon, *Nature Materials* **9**, 68 (2010).
- [46] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1394 (2003).
- [47] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1670 (2004).
- [48] J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi and J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A 1776 (2005).
- [49] Barker et al., *Patent No.: US 6,855,462 B2* (2005).
- [50] Y. Makimura, L.S. Cahill, Y. Iriyama, G.R. Goward and L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **20** (13), 4240 (2008).
- [51] B.L. Ellis, W.R.M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill and L.F. Nazar, *Nature Mater.* **6**, 749 (2007).
- [52] B.L. Ellis, K.T. Lee, and L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **22**, 691 (2010).
- [53] T.N. Ramesh, K.T. Lee, B.L. Ellis, and L.F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters* **13**, A43 (2010).

- [54] N. Recham, J.-N. Chotard, J.-C. Jumas, L. Laffont, M. Armand, and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **22**, 1142 (2010).
- [55] J.-M. Tarascon, N. Recham, M. Armand, J.-N. Chotard, P. Barpanda, W. Walker, and L. Dupont, *Chem. Mater.* **22**, 724 (2010).
- [56] A.K. Pahl, M. Manivannan, and J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1518 (1998).
- [57] M.A. Reddy, V. Pralong, V. Caignaert, U.V. Varadaraju, B. Raveau, *Electrochem. Comm.* **11**, 1807 (2009).
- [58] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, and J.O. Thomas, *Electrochem. Comm.* **7**, 156 (2005).
- [59] K. Zaghbi, A.A. Salah, N. Ravet, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Journal Of Power Sources* **160**, 1381 (2006).
- [60] A. Nyten, S. Kamali, L. Haggstrom, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *Journal Of Materials Chemistry* **16**, 2266 (2006).
- [61] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik, *Electrochemistry Communications* **8**, 217 (2006).
- [62] M.E. Arroyo-de Dompablo, M. Armand, J.M. Tarascon, U. Amador, *Electrochem. Comm.* **8**, 1292 (2006).
- [63] L. Yi-Xiao, G. Zheng-Liang, and Y. Yong, *J. Power Sources* **174**, 528 (2007).
- [64] R.J. Dominko, *Power Sources* **184**, 462 (2008).
- [65] M.E. Arroyo-DeDompablo, R. Dominko, J.M. Gallardo-Amores, L. Dupont, G. Mali, H. Ehrenberg, J. Jamnik, E. Moran, *Chem. Mater.* **20**, 5574 (2008).
- [66] N. Kuganathan and M.S. Islam, *Chem. Mater.* **21**, 5196 (2009).
- [67] A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, A. Meden, M. Gaberscek, and J. Jamnik, *Chem. Mater.* **19**, 3633 (2007).
- [68] Z.L. Gong, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochemical and Solid State Letters* **9** A542 (2006).
- [69] Z.L. Gong, Y.X. Li, Y. Yang, *J. Power Sources* **174**, 524 (2007).

[70] C. Lyness, B. Delobel, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *Chemical Communications* **46**, 4890 (2007).

[71] A.R. Armstrong, C. Lyness, M. Ménétrier, and P.G. Bruce, *Chem. Mater.* **22**, 1892 (2010).

[72] A.R. West, F.P. Glasser, *J. Solid State Chem.* **4**, 20 (1972).

Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales

II.1. Analyses chimiques

II.1.a. Dosages élémentaires (mesures réalisées en collaboration avec Laetitia Etienne, ICMCB)

Afin de confirmer la composition chimique des différents échantillons synthétisés, les éléments Fe et P ont été systématiquement dosés, ainsi que le Li lorsque cela est précisé, à l'aide d'un spectromètre ICP-OES (Spectromètre d'Emission Optique Varian 720) après dissolution complète de la poudre dans une solution d'acide chlorhydrique. Pour les échantillons contenant de l'hydrogène, la quantité présente a également été évaluée par chromatographie en phase gazeuse, réalisée à l'aide d'un analyseur CHNS Thermo Fisher Flash EA1112.

II.1.b. Spectroscopie Mössbauer (mesures réalisées par Alain Wattiaux, ICMCB)

Les analyses en spectroscopie Mössbauer ont été menées sur un spectromètre Hadler. Les échantillons contiennent en moyenne 10 mg de fer par cm^2 . Les mesures ont été réalisées en transmission, à température ambiante, avec un spectromètre à accélération constante utilisant une source de ^{57}Co dans une matrice au rhodium. La vitesse a été calibrée en utilisant comme matériau standard du fer métallique pur. Les spectres sont systématiquement enregistrés dans l'intervalle de vitesse $[-10 ; +10 \text{ mm.s}^{-1}]$, afin de s'assurer qu'aucune présence de fer divalent ou d'impureté magnétique (comme par exemple Fe_2O_3) ne puissent être détectées, dans la limite de détection de l'appareillage. Si cela est vérifié, le spectre n'est ensuite présenté que dans l'intervalle de vitesse $[-4 ; +4 \text{ mm.s}^{-1}]$. Concernant le mode de préparation de l'échantillon, les poudres initiales ($\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, etc.) ont été simplement pastillées, tandis que les électrodes ont été préparées en boîte à gants sous argon et introduits dans un porte-échantillon étanche, afin d'éviter leur oxydation lors de l'analyse.

Les paramètres hyperfins, à savoir le déplacement isomérique (δ en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) et l'éclatement quadripolaire (Δ en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$), déduits de l'affinement des spectres expérimentaux nous renseignent sur l'environnement et la structure électronique de l'atome sonde.

➤ **Le déplacement isomérique (δ)** nous renseigne sur la structure électronique de l'atome de fer, à savoir sur son état de valence, sa coordinence, sa covalence et son état de spin. Dans tout ce travail, les déplacements isomériques ont été rapportés au fer α à 293 K.

➤ **L'éclatement quadripolaire (Δ)** nous renseigne sur la déformation du site. Il est à noter que le gradient de champ électrique dû à la distribution asymétrique des charges électriques qui entourent le noyau dépend de deux contributions, l'une provenant des électrons de valence du noyau étudié (contribution électronique) et la seconde prenant en compte l'influence des ions entourant le noyau sonde (contribution du réseau). Ainsi, pour le noyau de fer trivalent ($3d^5$) en configuration spin fort (HS) situé dans un octaèdre idéal, la couche à demi remplie symétrique ne contribue pas à l'effet quadripolaire. Dans ce cas, seule la contribution des proches voisins externes intervient. Les valeurs observées sont généralement inférieures ou voisines de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La valeur de Δ nous renseigne alors sur la déformation du site liée aux proches voisins. En revanche dans le cas du fer divalent ($3d^64s^0$), il est nécessaire de tenir compte des deux contributions (électroniques et de réseau). Généralement, les valeurs de Δ peuvent être assez élevées jusqu'à $3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, liées à une contribution électronique interne très forte (1 électron supplémentaire).

➤ **La largeur à mi-hauteur (Γ)** et la forme des raies nous renseignent sur des phénomènes de distributions d'éclatements quadripolaires.

Les spectres Mössbauer ont été, dans un premier temps, affinés à l'aide de raies de profil Lorentzien. A partir de ce calcul, la position, l'amplitude et la largeur de chaque raie ont été affinées. Lorsque le spectre expérimental présente des raies de largeur importante et de forme pouvant s'écarter du profil Lorentzien, un second mode de calcul, qui permet de prendre en compte les distributions d'éclatements quadripolaires, est alors utilisé. Pour ce calcul, la largeur à mi-hauteur et les déplacements isomériques, déduits du 1^{er} affinement,

sont fixés (Γ est généralement fixée à une valeur comprise entre 0.20 et 0.30 mm.s⁻¹). A partir de cet affinement est extraite, pour chaque site de fer, une valeur moyenne Δ^* d'éclatements quadripolaires, signature du désordre pour chaque distribution considérée. Le pourcentage relatif des divers sites de fer considérés est également affiné.

II.2. Caractérisations structurales

II.2.a. Diffraction des rayons X

Deux diffractomètres ont été utilisés afin d'enregistrer les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux étudiés au cours de ce travail. Le premier est le Siemens D5000, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda \sim 1.542 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$) et d'un goniomètre θ - 2θ ; il fonctionne en mode réflexion. En général, les diffractogrammes des matériaux synthétisés *ex situ* ont été enregistrés dans le domaine angulaire $2\theta = 5$ - 120° , avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 24 heures. Ce diffractomètre a servi notamment à l'étude des poudres initiales ($\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ainsi que de certaines électrodes. Le second est le PANalytical X'pert Pro, possédant une anticathode de cobalt ($\lambda \sim 1.791 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$) et un goniomètre θ - 2θ , fonctionnant également en réflexion. Equipé d'une chambre haute-température Anton Paar HTK 1200, avec un porte-échantillon en alumine, il nous a permis de réaliser des analyses par diffraction des rayons X *in situ* en température (à l'air ou sous balayage gazeux). Dans notre cas, les diffractogrammes ont alors été enregistrés dans le domaine angulaire $2\theta = 18$ - 55° , avec un pas de 0.0167° (2θ) et un temps de comptage d'une heure par acquisition. Un temps d'attente de 10 minutes a été imposé avant chaque acquisition, afin de stabiliser la température de la chambre. Les diffractogrammes des matériaux obtenus *ex situ* par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que de certaines électrodes, ont également été enregistrés à l'aide de ce diffractomètre.

Enfin, ce diffractomètre a également permis de suivre l'évolution des différents matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, au cours de l'intercalation du lithium (décharge de la batterie) par diffraction des rayons X *in situ*. Ceci a pu être réalisé grâce à

une cellule spécialement conçue à cet effet dans notre laboratoire ; une photographie de celle-ci est donnée à la Figure II.1. La cellule est constituée de deux collecteurs de courant en inox, d'une fenêtre de béryllium perméable aux rayons X servant également de collecteur de courant et qui, combinée à un joint, assure l'étanchéité de la cellule, et d'un ressort comprimé permettant un bon contact entre les différentes parties. L'électrode positive, préparée sous forme de « pâte » composée du matériau actif, d'un additif conducteur (mélange 50:50 de graphite et de suie) et d'un liant (PTFE), est placée au contact de la fenêtre de béryllium, dessous se trouvent les séparateurs, puis l'électrode négative constituée de lithium (le principe du fonctionnement d'une batterie au lithium sera expliqué par la suite).



Figure II.1 : Photographie de la cellule de cyclage permettant le suivi de l'évolution du matériau actif au cours de l'intercalation du lithium, par diffraction des rayons X *in situ*.

La décharge de la batterie a été réalisée en continu, les évolutions étant suivies par diffraction des rayons X, à l'aide du diffractomètre PANalytical X'pert Pro. Dans ce cas, les diffractogrammes ont été enregistrés avec des pas de 0.0167° (2θ) et un temps de comptage de deux à trois heures par acquisition.

Enfin, il est à noter que lors des analyses *ex situ*, quel que soit le diffractomètre employé, des porte échantillons classiques en polycarbonate ont été utilisés pour l'analyse

des poudres initiales, tandis que des porte échantillons dits « hygroscopiques » (avec une fenêtre de Kapton® étanche à l'air et transparente aux rayons X) ont été utilisés pour l'étude des électrodes, potentiellement sensibles à l'air.

II.2.b. Diffraction des neutrons (mesures réalisées en collaboration avec Emmanuelle Suard, ILL)

L'analyse par diffraction des neutrons a été réalisée à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble sur le diffractomètre haute résolution D2B. Les diffractogramme ont été enregistrés à température ambiante, en mode transmission, avec une longueur d'onde de 1.5946(1) Å, dans le domaine angulaire [0-160°], avec un pas de 0.05° (2θ) et un temps de comptage total de 4 heures. Les échantillons étaient contenus dans un tube de vanadium de 8 mm de diamètre. Du fait de la géométrie du diffractomètre des neutrons, il a été nécessaire de corriger l'absorption, afin de prendre en compte une diminution de l'intensité diffractée expérimentale par rapport à l'intensité théorique, cette diminution étant d'autant plus importante que nos matériaux contiennent du lithium et/ou de l'hydrogène, éléments hautement absorbants en diffraction des neutrons. Le coefficient de correction de l'absorption (le facteur μR dans le programme FullProf) est égal au produit du rayon du cylindre de vanadium (R) par le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon, qui est défini par $\mu = \frac{n}{V} \sum_i n_i \sigma_i$, où n est le nombre d'unités formulaires par maille, V le volume de la maille, n_i le nombre d'atomes i par motif élémentaire et σ_i le coefficient d'absorption atomique de l'élément i .

II.2.c. Affinement structural par la méthode de Rietveld

La structure des différents échantillons étudiés dans ce manuscrit a été déterminée à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par la méthode de Rietveld grâce au programme Fullprof [1]. Cette méthode repose sur la

minimisation de la différence entre les intensités, $y = f(2\theta)$, observées et calculées, affectées de leur poids statistique, par la méthode des moindres carrés. L'affinement est réalisé en deux étapes : par la méthode de Le Bail (ou « full pattern matching ») puis, lorsque le diffractogramme est de qualité suffisante, par la méthode de Rietveld.

II.2.c-i. Méthode de Le Bail (ou « full pattern matching »)

Les paramètres affinés sont le fond continu, les paramètres de maille et les paramètres de profil des raies (η_0 , X, U, V, W), l'intensité relative des raies n'est ici pas considérée. Le profil des raies est décrit par une fonction pseudo-Voigt qui est une combinaison linéaire des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L) : $pV = \eta L + (1-\eta)G$. Le facteur de forme η , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$), varie avec l'angle de diffraction 2θ selon la formule : $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle 2θ . La largeur des raies (H) varie avec l'angle 2θ selon la formule de Caglioti : $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.

II.2.c-ii. Méthode de Rietveld

L'affinement se poursuit en prenant en compte une hypothèse structurale ; sont alors introduits le facteur d'échelle, les positions atomiques de chaque atome, les taux d'occupation des sites cristallographiques et les facteurs de déplacement atomique isotropes (ou anisotropes), tout en fixant dans un premier temps les paramètres de maille aux valeurs affinées grâce à la méthode de le Bail. Pour les données obtenues par diffraction des neutrons, on fixe également dans un premier temps les paramètres de profils U, V, W et η aux valeurs obtenues en full pattern matching. Grâce à l'utilisation de cartes de Fourier, nous avons également pu, à partir des données de diffraction des neutrons, localiser certains atomes dans la structure des matériaux initiaux. A la fin de l'affinement tous ces paramètres sont affinés. Les positions atomiques de chaque élément sont successivement affinées, puis

si cela est justifié les taux d'occupation de chaque site et enfin les facteurs de déplacement atomique isotrope (ou anisotrope) ; à la fin de l'affinement, tous les autres paramètres (de profil, de maille, ...) sont libérés. L'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour l'hypothèse structurale considérée est jugé par les facteurs de reliabilité R_{wp} et R_{Bragg} qui

$$\text{sont définis comme suit : } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i y_i^2(obs)}}$$

où $y_i(obs)$ est l'intensité observée pour un angle $2\theta_i$, $y_i(calc)$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ et w_i est le poids statistique de chaque intensité.

$$\text{Et } R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum_i I_i(obs)}, \text{ où } I_i \text{ est l'intensité intégrée de la réflexion } i.$$

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

II.3. Caractérisations électrochimiques

II.3.a. Principe de la batterie rechargeable

Une batterie, au contraire d'une pile, est un système convertissant de manière réversible une énergie chimique emmagasinée en énergie électrique, à travers une réaction d'oxydoréduction. Une batterie est constituée de deux électrodes, une positive (la cathode) et une négative (l'anode), séparées par un électrolyte, comme présenté sur la Figure II.2.

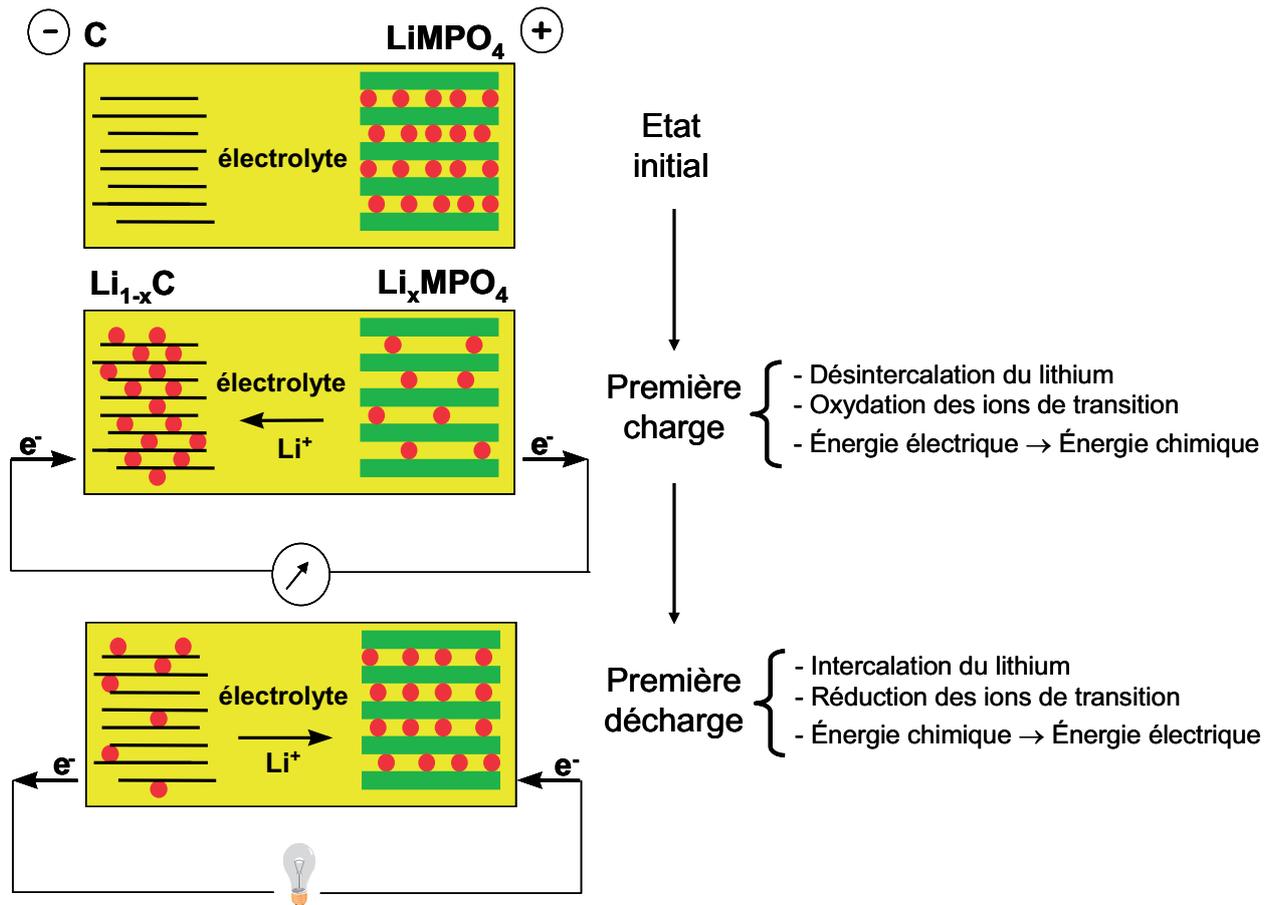


Figure II.2 : Principe de fonctionnement d'une batterie secondaire lithium-ion (le matériau initial est à l'état déchargé).

Le fonctionnement d'une batterie est associé à la désintercalation et à l'intercalation des ions lithium dans une structure hôte, ici LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co...), entraînant respectivement l'oxydation et la réduction des métaux de transition. Lors de la charge de la batterie, le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons de l'électrode positive vers l'électrode négative, ce qui induit une réaction redox aux deux électrodes. A l'électrode positive, l'arrachage des électrons s'accompagne d'une oxydation du métal de transition et, pour la compensation des charges, d'une désintercalation des ions Li⁺ de la structure hôte. A l'électrode négative le phénomène inverse se produit, l'arrivée des électrons induit une réduction de la structure hôte du carbone et par conséquent pour assurer l'équilibre des charges une intercalation des ions lithium. Au cours de la décharge, il

Il y a donc réduction du métal de transition et réintercalation des ions lithium dans le matériau d'électrode positive. Cette étape permet la restitution de l'énergie électrique emmagasinée sous forme chimique lors de la charge.

Il est important de noter que les batteries de laboratoire utilisées dans le cadre de ce travail sont des batteries au lithium métal (et non lithium-ion), qui sont similaires à la batterie lithium-ion présentée ci-dessus, à l'exception de l'électrode négative qui est constituée de lithium métallique, et qui sert également de pseudo-électrode de référence. Le potentiel du couple Li^+/Li étant constant et égal à - 3,04 V vs. ENH, la courbe de cyclage, soit la variation du potentiel en fonction de l'état de charge ou de décharge, correspond alors quasi exclusivement à la variation du potentiel de l'électrode positive.

Les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer la performance d'une batterie sont les suivantes :

- La capacité (Q ou C), exprimée en A.h, qui dépend du matériau actif utilisé, ainsi que

de la masse de celui-ci contenue dans l'électrode positive : $Q = It = \frac{F \Delta x m}{3600M}$

avec I (A) : courant traversant le générateur

t (h) : temps de passage du courant

F (C) : nombre de Faraday (96485 C)

Δx : nombre de moles d'ions lithium intercalés

m (g) : masse de matériau électrochimiquement actif

M (g.mol^{-1}) : masse molaire du matériau actif

- L'énergie (W) fournie par la batterie durant la décharge, exprimée en W.h, dont la

formule est la suivante : $W = \int_{\text{décharge}} V . Idt = \frac{Fm}{3600M} \int_{\text{décharge}} V dx .$

Avec V (V) la tension du générateur. Schématiquement la quantité d'énergie fournie par la batterie correspond donc à l'aire sous la courbe de décharge $f = V(x)$, comme représenté sur la Figure II.3.

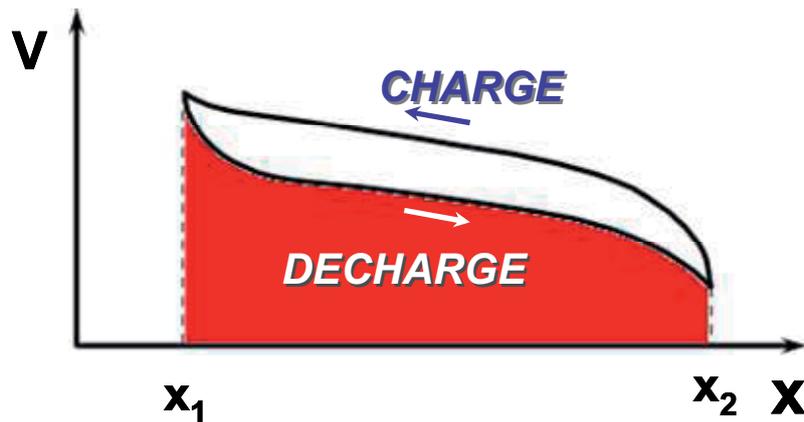


Figure II.3 : Représentation schématique de l'énergie fournie par une batterie durant la décharge (en rouge).

Généralement, capacité et énergie sont souvent ramenées au volume (Ah/L et Wh/L) ou à la masse (Ah/kg et Wh/kg) de matériau actif, ou de la batterie elle-même.

- Le régime de cyclage C/n, qui correspond à la capacité théorique obtenue lors de la décharge / charge en n heures. Par exemple, un régime de C/50 correspond à un échange théorique d'un électron par unité formulaire durant une charge ou une décharge de 50 h.

II.3.b. Assemblage de batteries au lithium en laboratoire

Au sein de notre laboratoire, deux types de cellules ainsi que deux types d'électrodes sont généralement utilisés, les batteries de type « Swagelock » contenant des électrodes « pâte » et les batteries de type pile bouton contenant des électrodes « enduites ».

Les électrodes dites « pâte » sont préparées de la manière suivante : la poudre de matériau actif est préalablement broyée au broyeur planétaire avec un mélange (1:1) de noir de carbone et de graphite (1 g de matériau actif avec 210 mg de mélange carboné durant 30 min à 450 trs/min). Le mélange est ensuite séché une nuit à 80°C sous vide primaire, introduit en boîte sèche sous atmosphère d'argon ($H_2O < 3$ ppm), puis du PTFE (polytétrafluoroéthylène) sous forme de poudre est ajouté comme liant. La composition finale de l'électrode positive est ainsi approximativement (en pourcentages massiques) : 80 % de

matériau actif, 17 % de mélange carboné et 3 % de PTFE. La pâte ainsi formée est ensuite roulée à l'aide d'un petit rouleau, de manière à former un feuillet fin, puis un disque circulaire de 0.64 cm^2 (contenant environ 20 mg de matériau actif), correspondant à notre électrode positive, est découpé dans cette pâte à l'aide d'un emporte-pièce.

Les électrodes dites « enduites » sont constituées d'un mélange de 80 % en masse de matériau actif, de 10 % en masse d'un additif conducteur (Super P, MMM Carbon) pour assurer la conductivité électronique et de 10 % en masse de polyfluorure de vinylidène (PVDF), qui est un liant permettant d'assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode. Ces différents constituants sont introduits dans une petite quantité de solvant, la N-méthyl pyrrolidone (NMP), afin d'obtenir un mélange homogène. Ce mélange est ensuite enduit sur une feuille d'aluminium au moyen d'une racle micrométrique se déplaçant sur une table d'enduction. L'enduction se fait à $100 \mu\text{m}$, ce qui représente *in fine* une densité de 2 à 3 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de matière active. Des électrodes de 10 mm de diamètre sont ensuite découpées dans cette feuille enduite et séchées pendant une nuit à l'étuve à 80°C . Une fois pressées (5 $\text{T}\cdot\text{cm}^{-2}$) et pesées, les électrodes sont séchées une nuit à 80°C sous vide, puis introduites en boîte sèche sous atmosphère d'argon ($\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}$), pour l'assemblage en batteries de type pile bouton. Malheureusement les tests électrochimiques de ces batteries contenant des électrodes enduites préparées à l'aide de nos poudres initiales ($\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) ont abouti à des performances très en deçà des performances atteintes avec les batteries de type « Swagelock » contenant des électrodes « pâte ». La raison étant très certainement une réaction entre le matériau actif, contenant des groupements OH ou OH_2 , et le solvant organique (la NMP). Aussi avons-nous décidé d'utiliser uniquement les préparations d'électrodes « pâte » et l'assemblage de type « Swagelock ».

Les batteries de type « Swagelock » sont simplement constituées d'un tube de téflon fileté, permettant d'y visser deux collecteurs de courant en acier inoxydable. Les batteries ont été systématiquement assemblées en boîte sèche sous atmosphère d'argon ($\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}$), de la manière suivante : l'électrode positive est recouverte successivement d'un séparateur constitué d'une feuille microporeuse en polypropylène (Celgard®) qui permet

d'empêcher la formation de dendrites de lithium et donc les courts-circuits, d'un non-tissé en polypropylène imbibé d'électrolyte (Viledon®, Freudenberg), d'une autre feuille de Celgard® et enfin de l'électrode négative qui est un disque de lithium métallique. L'électrolyte utilisé est un sel de lithium, du LiPF_6 (1M), dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans les proportions volumiques 1:1:3.

Les différents tests électrochimiques sont réalisés sur deux bancs de test : un système conçu au laboratoire (Battlab) et un système VMP1 conçu et commercialisé par la société Bio-Logic SAS. Une fois cyclées, les batteries sont démontées en boîte sèche, sous atmosphère d'argon, l'électrode positive est récupérée, rincée au DMC et séchée sous vide afin d'être analysée.

II.4. Caractérisations physico-chimiques et texturales

II.4.a. Microscopie électronique à balayage (MEB) (analyses réalisées en collaboration avec Cathy Denage, ICMCB)

Des analyses par microscopie électronique à balayage haute-résolution (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi S-4500 appartenant au Laboratoire des Composites Nanostructuraux (LCTS). Les échantillons, sous forme de poudre, étaient préalablement métallisés par déposition de palladium, afin d'éviter l'accumulation de charges.

II.4.b. Spectroscopie infrarouge (mesures réalisées en collaboration avec Lydie Bourgeois, ISM)

Les analyses par spectroscopie infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR Thermo Optek Nicolet 6700 équipé d'un détecteur DTGS et de séparatrices Ge/KBr et substrat solide, respectivement utilisées pour accéder aux domaines

du moyen et du lointain infrarouge. Nous avons choisi comme méthode d'échantillonnage la réflexion diffuse, qui permet l'étude de poudres ou de surfaces rugueuses. Afin d'éviter une possible distorsion du signal, due à sa forte dépendance vis-à-vis de la taille des particules de l'échantillon, le matériau à analyser (~ 1 % massique) a été mélangé à de la poudre d'iodure de césium (CsI), transparente dans le lointain et le moyen infrarouge (200 – 4000 cm^{-1}), préalablement séchée à 400°C durant une nuit et finement broyée. Cette opération a été effectuée en boîte sèche lors de l'étude des matériaux cyclés, afin d'éviter leur probable oxydation. Le pilulier contenant le mélange a été ouvert au dernier moment et l'analyse rapide (< 5 min) a été réalisée à l'air. Enfin, les spectres de réflectance obtenus ont été traités à l'aide de la loi de Kubelka-Munk, qui convertit la réflectance en un signal proportionnel au coefficient d'absorption.

II.4.c. Spectroscopie Raman (mesures réalisées en collaboration avec Lydie Bourgeois, ISM)

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées à l'aide d'un micro-spectromètre Horiba Jobin Yvon Labram HR-800. Les échantillons ont été analysés avec une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm (laser à Ar^+) et une puissance ajustée à 1 mW afin d'éviter toute dégradation de l'échantillon. Aucune préparation spécifique des échantillons n'a été nécessaire. Lors des mesures *in situ*, réalisées à l'air, une très petite quantité de matériau a été chauffée progressivement de 30°C à 480°C à la vitesse de 10°C.min⁻¹, avec des pas de 10, 20 ou 30°C suivant l'évolution du spectre observé. Une période de stabilisation de 10 minutes a été imposée avant chaque acquisition et la focalisation a été systématiquement vérifiée. Lors de l'étude des matériaux cyclés, le pilulier contenant l'échantillon a été ouvert au dernier moment et l'analyse rapide (< 10 min) a été réalisée à l'air.

II.5. Calculs théoriques (réalisés par Dany Carlier)

Des calculs ab initio ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode de calcul DFT+U (LDA+U ou GGA+U) permet de traiter plus précisément les systèmes fortement corrélés, tels que les matériaux à base de métaux de transition ou de terres rares [2,3]. Les structures étudiées au cours de ce travail ont été totalement relaxées, en laissant évoluer les paramètres de maille et les positions atomiques, afin de déterminer la configuration énergétique la plus basse à 0 K. Les énergies totales ont été calculées à l'aide de la méthode « Generalized Gradient Approximation » (GGA) (PBE) [4] +U, avec la méthode « Projector Augmented Wave » (PAW) [5], disponible dans le code « Vienna Ab initio Simulation Package » (VASP) [6]. Des études précédentes ont démontré que la méthode GGA était plus appropriée que la méthode LDA, car elle permet une meilleure simulation des interactions magnétiques et des distorsions de type Jahn-Teller [7]. Dans de nombreuses études DFT+U, la valeur du paramètre U est choisie de manière à faire coïncider les largeurs de bandes interdites calculées et expérimentales, ou par analogie avec d'autres études décrites dans la littérature impliquant des ions de même type et de même configuration de spin. Plus récemment, Zhou et al. ont développé une méthode afin d'évaluer de manière ab initio la valeur du paramètre U [8] pour une valeur de coefficient d'échange J donnée. Dans notre étude, l'approche de Dudarev a été utilisée. Selon celle-ci, les paramètres U et J ne sont pas rentrés séparément, étant donné que seule la différence (U-J) est réellement importante. Cette approche permet donc de ne rentrer qu'un seul paramètre, que nous nommerons par la suite $U_{\text{eff}} = U - J$. Dans notre étude, les phases contiennent des ions Fe^{3+} à l'état haut-spin, nous avons donc choisi comme valeur pour le paramètre U_{eff} , celle déterminée par Malik et al. pour l'olivine LiFePO_4 contenant également du Fe^{3+} haut-spin [9], à savoir $U_{\text{eff}} = 4.9$ eV. Une énergie de coupure pour la base d'ondes planes de 500 meV et une grille de points K de $3 \times 3 \times 3$ ont été utilisées, de sorte que l'énergie totale converge à moins de 5 meV par maille élémentaire.

Bibliographie du Chapitre II

- [1] J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- [2] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [3] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [5] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [6] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [7] S.K. Mishra, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **59**, 6120 (1999).
- [8] F. Zhou, M. Cococcioni, C.A. Marianetti, D. Morgan, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **70**, 235121 (2004).
- [9] R. Malik, F. Zhou, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **79**, 214201 (2009).

Chapitre III

Etude de la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$

III.1. Introduction

Au cours de nos recherches menées afin de proposer de nouveaux matériaux d'insertion polyanioniques, comme matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium, $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ est apparu comme étant un candidat potentiellement intéressant, avec une capacité spécifique théorique de 153 mAh.g^{-1} et un réseau tridimensionnel présentant des tunnels, pouvant favoriser la diffusion des ions lithium. $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ appartient à la famille de matériaux de type LiMPO_4X , M étant un métal (Fe, Al, V) et X étant OH ou F.

La structure du matériau $\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$, également appelé amblygonite-montebrazite sous sa forme naturelle, a été résolue pour la première fois par Simonov [1], puis par Baur [2]. Elle est décrite dans le système triclinique par le groupe d'espace $P-1$ et consiste en un réseau tridimensionnel construit à partir d'octaèdres $\text{AlO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ et de tétraèdres PO_4 , les ions lithium étant localisés dans des tunnels. Plus récemment, Groat et al. [3] ont étudié plusieurs minéraux naturels d'amblygonite-montebrazite, caractérisés par des rapports $\text{F}/(\text{F}+\text{OH})$ différents. A l'aide de la spectroscopie RMN-MAS du ^6Li , ils ont montré que le nombre de sites de lithium (1 ou 2), ainsi que leur taux d'occupation, dépendaient fortement de la composition en F et en OH.

Le matériau naturel $\text{LiFePO}_4(\text{OH},\text{F})$, appelé tavorite, a été étudié par Roberts et al. à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre [4]. La tavorite synthétique $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ a été étudiée par Genkina et al. [5] et Yakubovich et al. [6], à l'aide de la diffraction des rayons X sur monocristaux. Genkina et al. ont ainsi localisé les atomes de lithium dans un environnement octaédrique oxygéné, mais ne sont pas parvenus à positionner les atomes d'hydrogène dans la structure. Cette résolution partielle les a menés à proposer, comme nous le discuterons par la suite, un environnement pour le lithium avec une sixième distance $\text{Li} - \text{O}$ trop longue. Yakubovich et al. ont proposé, pour les atomes de lithium, deux sites partiellement occupés et entourés de cinq atomes d'oxygène. Cependant cette étude a été menée sur une tavorite caractérisée par la présence d'atomes de fer supplémentaires à l'état divalent, situés dans les positions théoriquement vacantes (0, 1/2, 1/2), la phase ayant ainsi

pour formule chimique $\text{LiFe}^{3+}\text{Fe}^{2+}_x[\text{PO}_4]_{1-x}[(\text{OH})_{1-2x}\text{O}_{2x}]$. De ce fait, il n'existe à notre connaissance aucune étude structurale complète d'une phase LiFePO₄(OH) pure. Concernant la phase LiFePO₄F, elle n'était évoquée jusqu'il y a peu que dans un brevet de Barker et al. [7], mais aucune mention des positions atomiques, ni des performances électrochimiques n'était faite ; seuls les paramètres de maille étaient donnés. Elle a été reportée pour la première fois dans la littérature très récemment par Recham et al. [8] : les phases LiFePO₄F et LiTiPO₄F ont ainsi été synthétisées par voies céramique et ionothermale et caractérisées d'un point de vue structural (à partir de la diffraction des rayons X sur poudre) et électrochimique.

Il convient également de faire mention de la phase LiVPO₄F, qui est isostructurale de l'amblygonite-montebrazite et qui a été étudiée en détail par Barker et al. pour ses performances électrochimiques très intéressantes (capacité réversible d'environ 140 mAh.g⁻¹ à un potentiel moyen de 4.2 V (vs Li⁺/Li)) [7, 9-12]. Toutefois, à notre connaissance, aucune caractérisation structurale détaillée de ce système n'a été reportée jusqu'à présent.

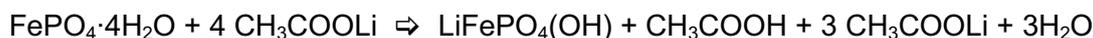
Au cours de ce chapitre, nous donnerons une caractérisation structurale complète du matériau LiFePO₄(OH) et en particulier nous localiserons précisément les atomes de lithium et d'hydrogène dans la structure. Cette détermination structurale a également été couplée à des calculs théoriques, menés pour les phases de type LiFePO₄X (X = OH,F), afin de déterminer la stabilité relative des sites de lithium en fonction de la composition du matériau.

Enfin, malgré l'affirmation de Yang et al., selon laquelle LiFePO₄(OH) serait inactif électrochimiquement entre 1.9 et 4.1 V (vs. Li⁺ / Li) [13], nous avons décidé de réexaminer le comportement électrochimique de ce matériau.

III.2. Synthèse de LiFePO₄(OH)

FePO₄.4H₂O (97%, Fluka) et CH₃COOLi.2H₂O (97%, Fluka) ont été utilisés comme précurseurs. Le matériau LiFePO₄(OH) a été préparé par voie hydrothermale [14] : FePO₄.4H₂O et CH₃COOLi.2H₂O ont été mélangés dans un rapport molaire 1 : 4, en milieu aqueux, dans un réacteur Parr de 600 mL, le tout étant chauffé à la température de 170°C

pendant 24 heures. Il est à noter qu'en suivant scrupuleusement les conditions de synthèse décrites dans la référence [14], c'est-à-dire en utilisant un rapport molaire 1 : 1.2, la formation de giniite Fe₅(PO₄)₄(OH)₂.2H₂O était systématiquement observée. La réaction est donc la suivante :



Le mélange CH₃COOH / CH₃COOLi impose un pH final voisin de 4.5. La poudre jaune-vert ainsi obtenue a ensuite été séchée à 80°C durant une nuit.

Afin de confirmer la composition chimique de l'échantillon, les rapports Fe/P et Li/P ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre ICP-OES ; ils étaient respectivement égaux à 1.03(1) et à 0.98(1). La quantité d'hydrogène présente dans l'échantillon a également été évaluée à 1.00(2) H par unité formulaire, par chromatographie en phase gazeuse. Ces résultats sont en bon accord avec la composition théorique de LiFePO₄(OH).

III.3. Résultats et discussion

III.3.a. Détermination structurale

III.3.a-i. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X (DRX) d'une phase LiFePO₄(OH) pure est présenté à la Figure III.1. Toutes les réflexions peuvent être indexées dans le système triclinique, à l'aide du groupe d'espace *P*-1, en bon accord avec les travaux menés par Genkina et al [5]. Les pics de diffraction relativement fins suggèrent que le matériau est bien cristallisé. En appliquant la formule de Scherrer [15] aux raies (100), (0-11), (001) et (-101), nous obtenons une longueur de cohérence moyenne de l'ordre de 75 nm. D'après le cliché de microscopie électronique donné sur la même figure, les particules primaires se présentent sous la forme de plaquettes d'une longueur d'environ 2 à 3 µm et de 300 à 500 nm d'épaisseur. Ces particules primaires ont donc une taille significativement supérieure à celle des domaines de cohérence déterminée à partir des données de diffraction des rayons X.

Ce diffractogramme des rayons X a été affiné, en se basant sur le modèle structural proposé par Genkina et al. [5]. Etant donné que la diffraction des rayons X n'est pas suffisamment sensible à la présence d'atomes légers (tels que l'hydrogène et le lithium dans notre cas), nous avons choisi de ne considérer que les trois atomes lourds, soit le modèle structural $(\text{Fe}(1))_{1c}(\text{Fe}(2))_{1a}\{(\text{P})_{2i}[(\text{O})_{2i}]_4\}(\text{O})_{2i}$: deux atomes de fer occupant les positions spéciales 1c (0, 1/2, 0) et 1a (0, 0, 0), un atome de phosphore et cinq atomes d'oxygène (l'un d'eux étant lié à l'atome d'hydrogène) localisés dans des positions 2i (x, y, z).

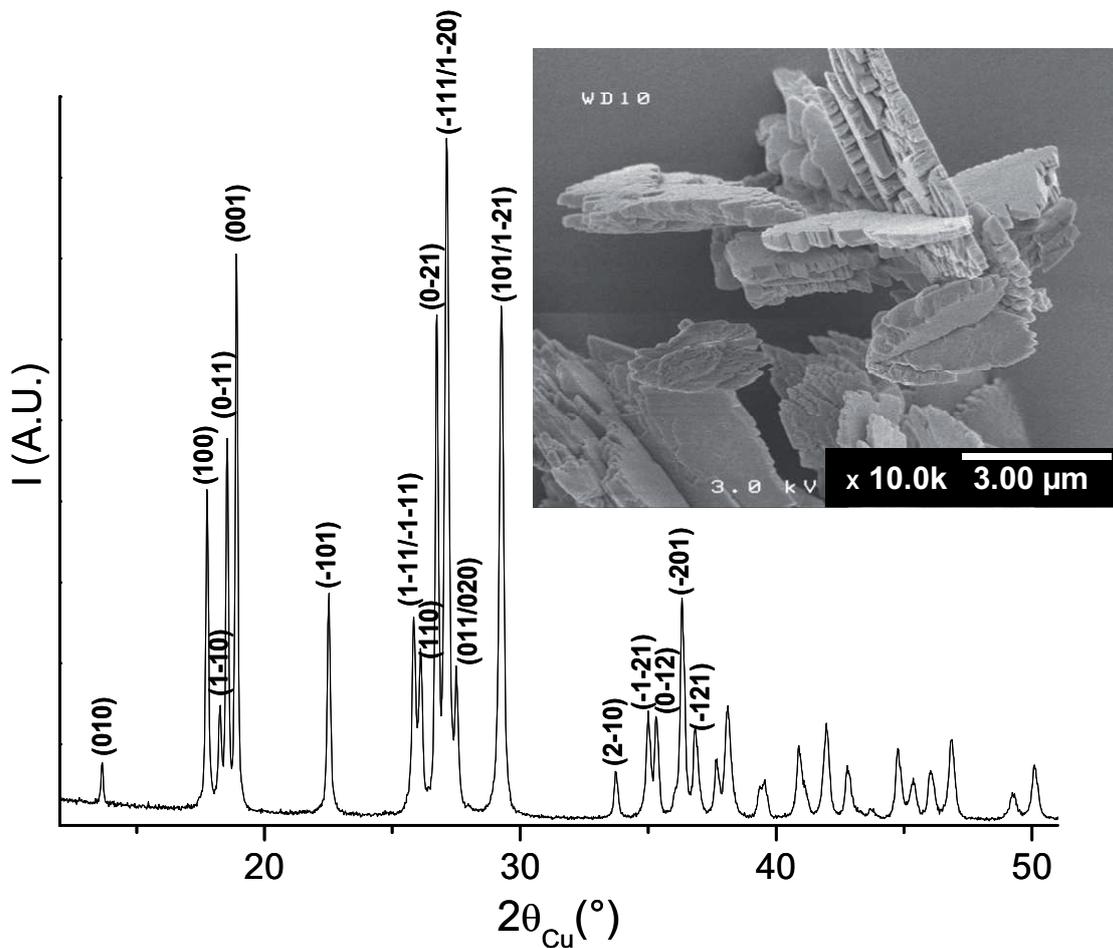


Figure III.1 : Diffractogramme DRX et cliché de microscopie électronique à balayage de la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$.

L'affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X sur poudre de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ a ensuite été mené : la ligne de base a été modélisée à l'aide d'une fonction polynomiale et les paramètres structuraux, ainsi que les paramètres de profil ont été affinés (en utilisant une fonction de type pseudo-Voigt pour le profil). 46 paramètres ont été affinés

au total, sur la base de 556 réflexions ; les facteurs de reliabilité obtenus en fin d'affinement sont $R_{\text{wp}} = 13.9\%$ et $R_{\text{Bragg}} = 6.5\%$. La Figure III.2 donne le résultat de l'affinement et met en évidence quelques problèmes quant à la minimisation de la différence d'intensité ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$). Les paramètres de maille ainsi déterminés sont $a = 5.3528(6) \text{ \AA}$, $b = 7.2896(7) \text{ \AA}$, $c = 5.1187(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.359(4)^\circ$, $\beta = 97.733(5)^\circ$ et $\gamma = 106.359(5)^\circ$ ($V = 174.98(3) \text{ \AA}^3$). Ces valeurs sont proches de celles déterminées par Roberts et al. pour la tavorite naturelle [4] en utilisant la méthode de Le Bail : $a = 5.350(1) \text{ \AA}$, $b = 7.291(1) \text{ \AA}$, $c = 5.117(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.30(1)^\circ$, $\beta = 97.75(1)^\circ$ et $\gamma = 106.47(1)^\circ$ ($V = 174.78(6) \text{ \AA}^3$). La représentation de la charpente de la structure ainsi obtenue est présentée en Figure III.3 ; elle consiste en un réseau tridimensionnel. Les octaèdres FeO_6 de fer (III) partagent des sommets pour former des chaînes selon l'axe b . Ces chaînes sont interconnectées par des tétraèdres PO_4 , formant ainsi des tunnels de deux tailles différentes selon les axes a et c .

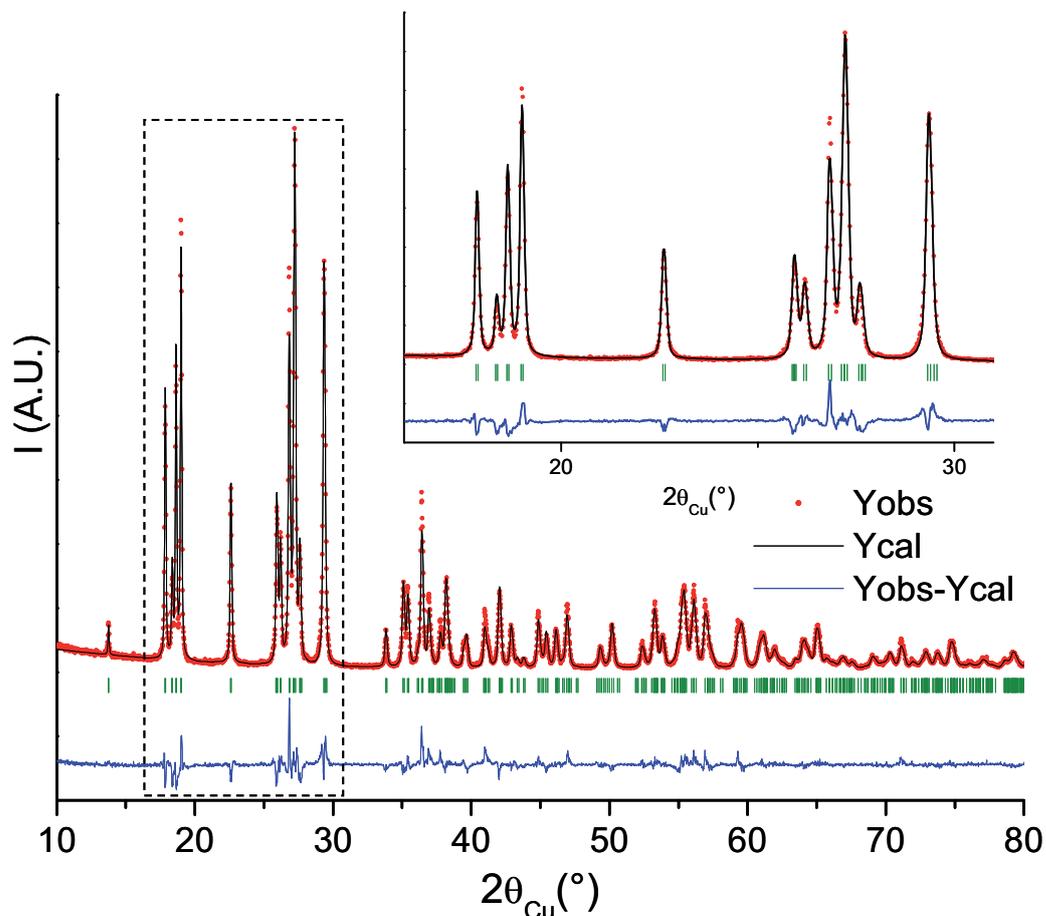


Figure III.2 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé de la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $16\text{-}31^\circ$ (2θ) est également donné.

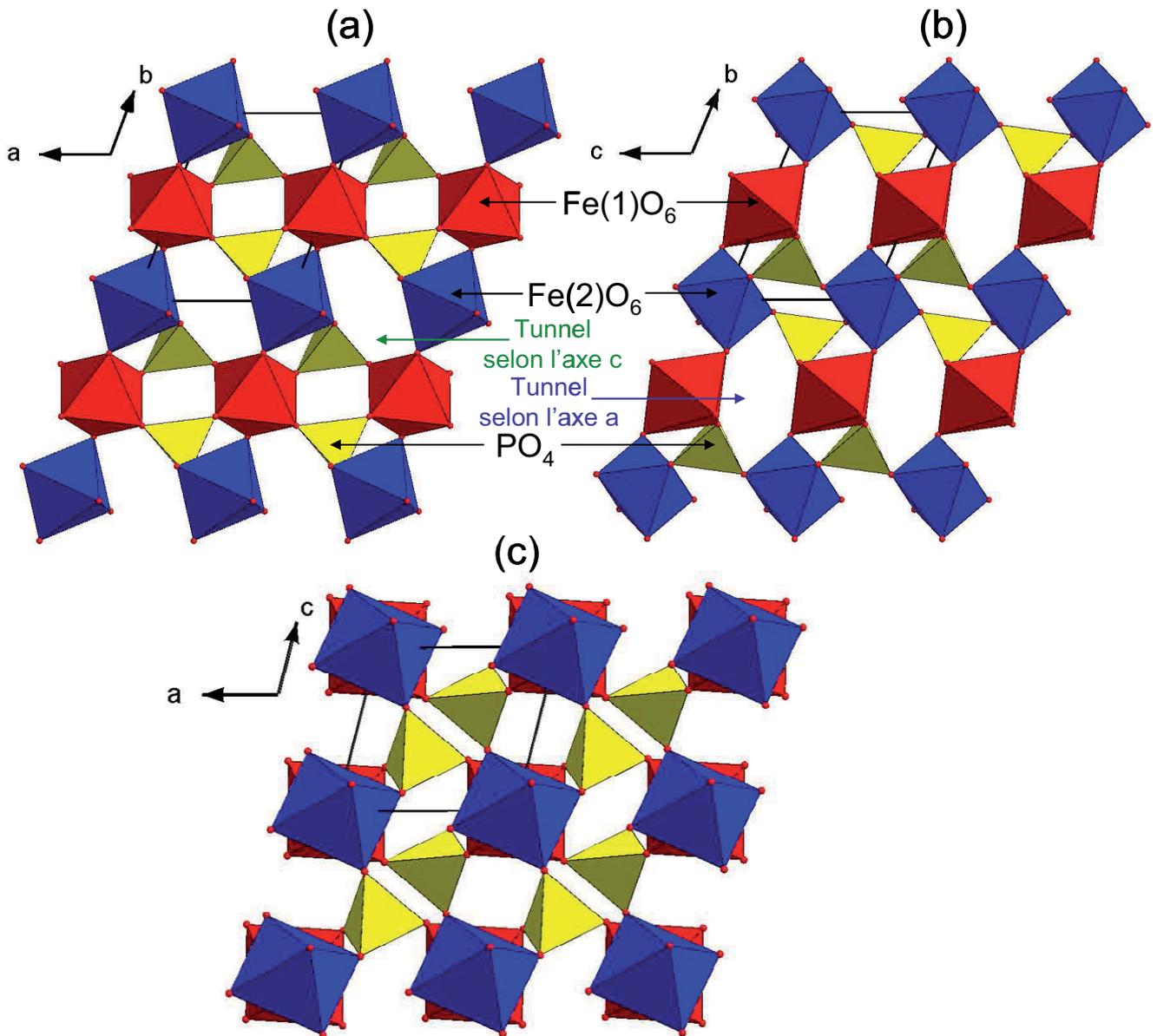


Figure III.3 : Représentation de la charpente du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. La maille élémentaire est également indiquée.

(a) Projection dans le plan xy, (b) Projection dans le plan yz et (c) Projection dans le plan xz.

III.3.a-ii. Diffraction des neutrons

Afin de localiser précisément les atomes de lithium et d'hydrogène dans cette structure, il était nécessaire de réaliser une étude en diffraction des neutrons. L'avantage principal de la diffraction des neutrons, par rapport à la diffraction des rayons X, est que les coefficients de diffusion de l'hydrogène et du lithium sont beaucoup plus élevés ; il est de ce fait possible de les localiser avec précision. Leur localisation sera d'autant plus aisée que les atomes de lithium et d'hydrogène possèdent des longueurs de diffusion cohérentes négatives, égales respectivement à $-0.3739 \cdot 10^{-12}$ cm et $-0.1900 \cdot 10^{-12}$ cm, tandis que celles des atomes de fer, phosphore et oxygène sont positives. D'un point de vue pratique, cela signifie donc que les positions des atomes de lithium et d'hydrogène apparaissent avec une densité négative sur les cartes de Fourier différence, la position de l'hydrogène apparaissant d'ailleurs avec une densité plus fortement négative que celle du lithium. Dernier avantage de la diffraction des neutrons : les taux d'occupation des sites des atomes « légers » (du point de vue DRX), ainsi que les facteurs de déplacements anisotropes peuvent être affinés, ce qui en règle générale ne peut pas être fait avec les données de diffraction des rayons X sur poudre.

L'affinement structural du diffractogramme des neutrons par la méthode de Rietveld a été mené, dans un premier temps, en prenant en compte les résultats obtenus grâce à l'affinement du diffractogramme des rayons X, c'est-à-dire en fixant le modèle structural à $(\text{Fe}(1))_{1c}(\text{Fe}(2))_{1a}\{(\text{P})_{2i}[(\text{O})_{2i}]_4\}(\text{O})_{2i}$ (groupe d'espace $P-1$) et en considérant tous les paramètres structuraux déterminés précédemment à partir du DRX. Après cette première étape, comme attendu (du fait de l'absence des atomes d'hydrogène et de lithium dans la structure), la minimisation de la différence d'intensité est mauvaise, ce que traduisent également les facteurs de reliabilité R_{wp} et R_{Bragg} qui sont égaux respectivement à 17.2 % et 9.8 %. Les cartes de Fourier différence ont alors été calculées à l'aide du logiciel GFourier. En observant la carte calculée à $z = 0.344$, présentée en Figure III.4a, de la densité nucléaire résiduelle a été détectée en position $2i$ (~ 0.070 , ~ 0.340 , ~ 0.344) et attribuée à la présence

d'un atome d'hydrogène, du fait de la courte distance (1.04 Å) entre cette position et l'atome d'oxygène le plus proche (O(3)).

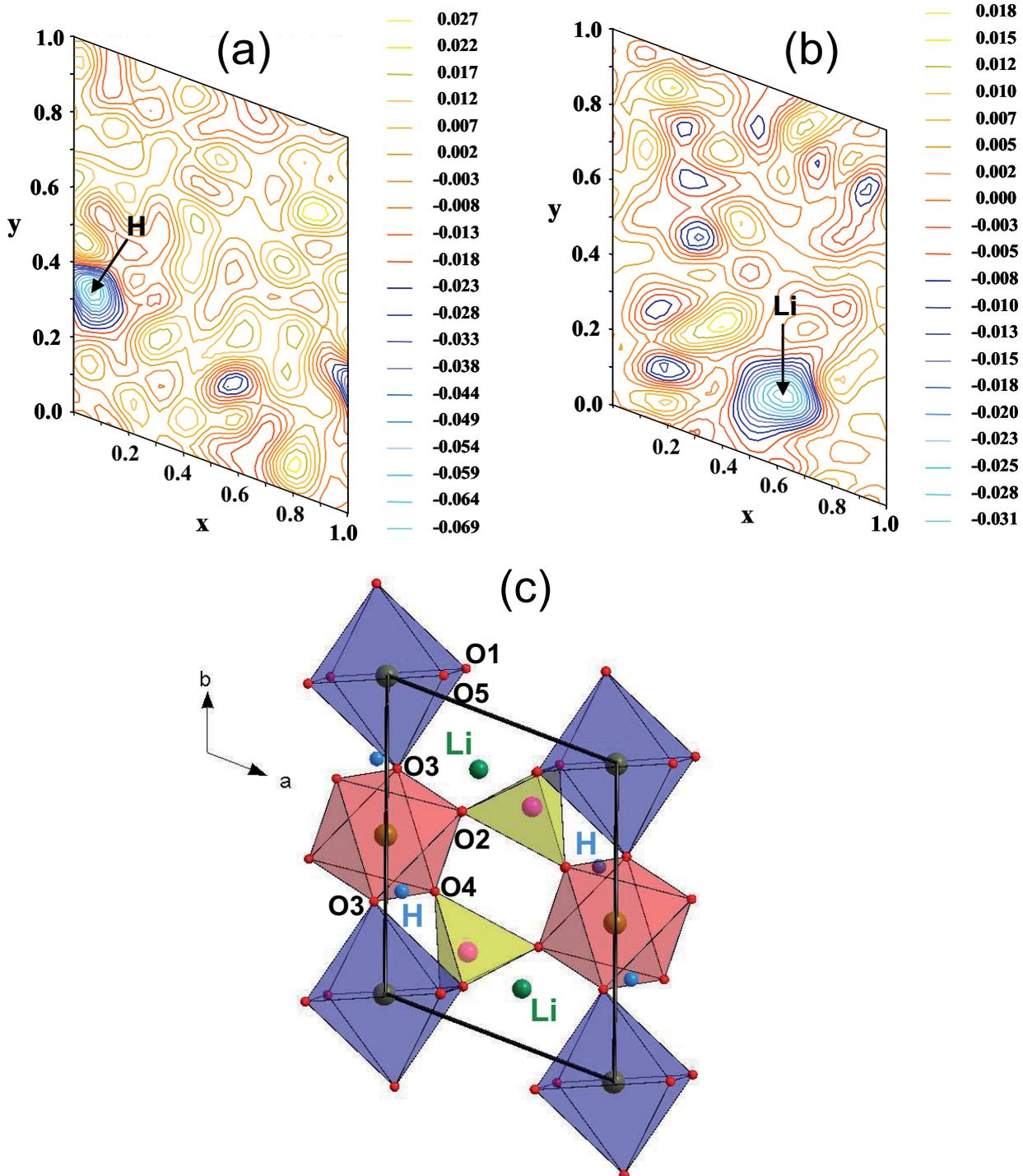


Figure III.4 : Cartes de Fourier différence montrant la densité nucléaire résiduelle dans les plans perpendiculaires à l'axe z , en ne considérant que les atomes de Fe, P et O dans le modèle structural : (a) $z = 0.344$ et (b) $z = 0.250$. (c) Localisation des atomes de lithium et d'hydrogène dans la maille élémentaire, d'après les cartes de Fourier différence.

Sur une seconde carte de Fourier, calculée cette fois-ci à $z = 0.25$ et présentée en Figure III.4b, de la densité nucléaire résiduelle a été localisée en position $2i$ (~ 0.625 , ~ 0.186 , ~ 0.236) et attribuée à la présence d'un atome de lithium. La Figure III.4c montre les positions ainsi déterminées pour les atomes de lithium et d'hydrogène au sein de la maille. Un dernier affinement de type Rietveld a alors été réalisé en prenant en compte le modèle structural complet $\text{Li}_{2i}(\text{Fe}(1))_{1c}(\text{Fe}(2))_{1a}\{(\text{P})_{2i}[(\text{O})_{2i}]_4\}(\text{O})_{2i}\text{H}_{2i}$. Les positions finales affinées ont ainsi été déterminées : l'atome de lithium est situé en position $(0.610(8), 0.187(6), 0.255(7))$, proche ($d = 0.13 \text{ \AA}$) de la position déterminée par Genkina et al. $(0.606, 0.205, 0.262)$ [5], et l'atome d'hydrogène en position $(0.069(4), 0.342(3), 0.355(4))$. Nous avons pu observer une très nette diminution des facteurs de reliabilité avec $R_{\text{wp}} = 6.7 \%$ et $R_{\text{Bragg}} = 2.8 \%$, ainsi qu'une bonne minimisation de la différence d'intensité ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$), comme le montre la Figure III.5. A ce stade, la carte de Fourier différence ne fait plus apparaître de présence notable de densité nucléaire résiduelle, prouvant ainsi que la structure de LiFePO₄(OH) a été résolue. De plus, l'existence d'un unique site de lithium est en bon accord avec l'observation d'un signal fin en spectroscopie RMN-MAS du ⁷Li (cf Annexe III.1), avec un déplacement chimique de l'ordre de 210 ppm (par rapport à une solution aqueuse LiCl (1M)). Des études RMN-MAS du ³¹P et du ¹H ont également été menées sur ce matériau (entre autres) et font actuellement l'objet de la thèse d'Aurore Castets au sein de notre laboratoire.

Les paramètres structuraux déterminés grâce à cet affinement sont donnés dans le Tableau III.1, une représentation finale de la structure de LiFePO₄(OH) est visible en Figure III.6a et les distances interatomiques correspondantes sont détaillées dans le Tableau III.2. Il apparaît désormais clairement que les atomes de lithium sont localisés dans les tunnels orientés selon l'axe c , tandis que les tunnels orientés selon l'axe a contiennent les atomes d'hydrogène (ces 2 tunnels ayant été décrits dans la Figure III.3). Comme exposé sur la Figure III.6b, l'atome de phosphore occupe le centre d'un tétraèdre régulier ($\Delta = 4.2 \cdot 10^{-5}$), avec des distances P – O de l'ordre de 1.54 à 1.56 Å, conformes aux valeurs attendues. Les atomes de fer sont quant à eux les atomes centraux d'octaèdres possédant des liaisons Fe – O relativement homogènes (entre 2.00 et 2.02 Å) pour le Fe(1) et plus disparates (entre 1.96

et 2.03 Å) pour le Fe(2). Il est intéressant de noter que l'octaèdre $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ ($\Delta = 2.7 \cdot 10^{-4}$) est nettement plus distordu que l'octaèdre $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ ($\Delta = 1.7 \cdot 10^{-5}$). Les atomes d'hydrogène sont liés aux atomes d'oxygènes O(3), partagés par deux octaèdres FeO_6 adjacents, par des liaisons O – H de 0.97 Å de long, en bon accord avec la littérature (0.96 Å pour la liaison O – H dans l'eau libre).

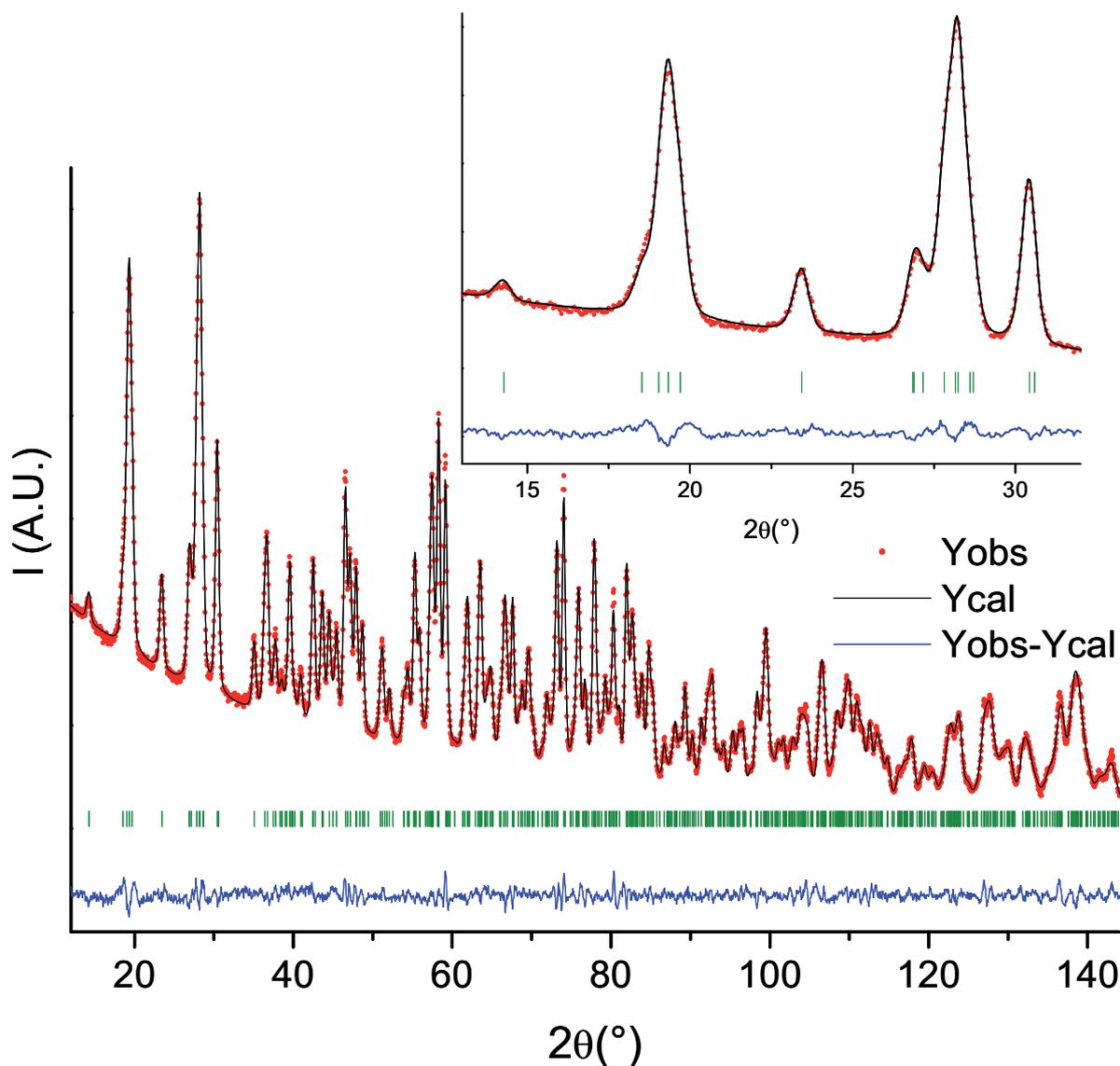


Figure III.5 : Comparaison des diffractogrammes neutrons expérimental et calculé de la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle 13-32° (2θ) est également donné.

LiFePO ₄ (OH)						
Space group: P-1						
$a = 5.3528(6) \text{ \AA}$		$\alpha = 109.359(4)^\circ$			$V = 174.98(3) \text{ \AA}^3$	
$b = 7.2896(7) \text{ \AA}$		$\beta = 97.733(5)^\circ$				
$c = 5.1187(5) \text{ \AA}$		$\gamma = 106.359(5)^\circ$				
Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B _{iso}
Fe(1)	1c	0	1/2	0	1	0.5(1)
Fe(2)	1a	0	0	0	1	1.0(2)
P	2i	0.638(2)	0.769(2)	0.326(2)	1	0.5(2)
O(1)	2i	0.660(2)	0.879(2)	0.112(2)	1	0.7(1)
O(2)	2i	0.338(2)	0.664(2)	0.313(2)	1	1.0(2)
O(3)	2i	0.950(2)	0.278(2)	0.163(2)	1	0.7(1)
O(4)	2i	0.789(2)	0.614(2)	0.268(2)	1	1.0(2)
O(5)	2i	0.241(2)	0.066(2)	0.367(2)	1	0.9(2)
H	2i	0.069(4)	0.342(3)	0.355(4)	1	3.0(4)
Li	2i	0.610(8)	0.187(6)	0.255(7)	1	2.9(7)
Conditions of the run						
Wavelength					1.5946(1) \AA	
Temperature					300 K	
Angular range					0° ≤ 2θ ≤ 160°	
Number of points					3198	
Zero-shift (2θ)					0.060(8)°	
Number of fitted parameters					49	
Profile parameters						
Pseudo-Voigt function					$\eta = 0.52(4)$	
					$U = 0.38(3)$	
					$V = -0.51(5)$	
					$W = 0.39(2)$	
<i>Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution</i>						
$R_{wp} = 6.7 \%$; $R_{Bragg} = 2.8 \%$; $Scor = 2.7$						

Tableau III.1 : Paramètres structuraux et de profil obtenus par un affinement de type Rietveld du diffractogramme des neutrons enregistré pour la phase LiFePO₄(OH).

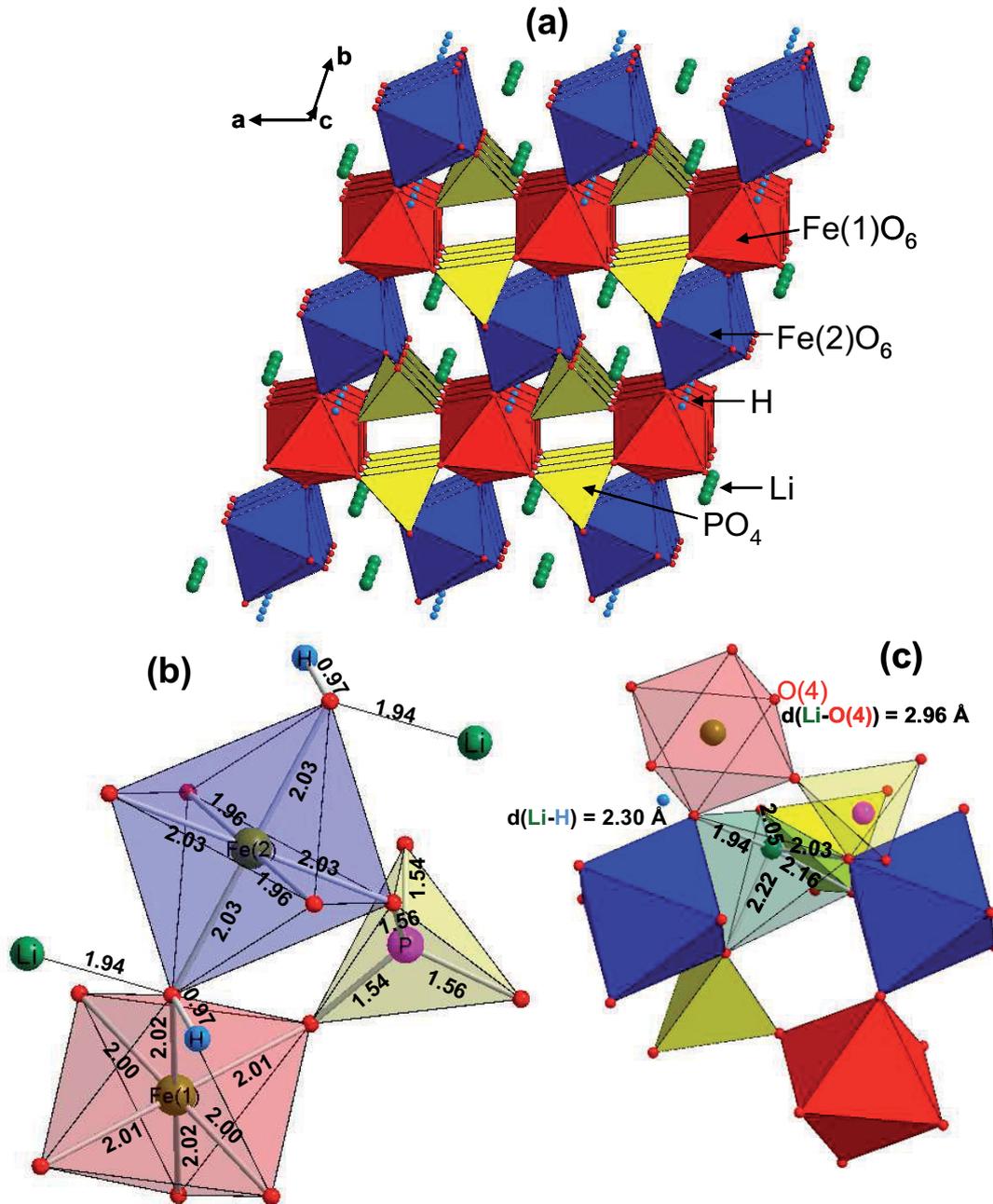


Figure III.6 : (a) Structure cristalline de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, (b) détail des environnements des atomes de fer et de phosphore et (c) détail de l'environnement du lithium (les distances interatomiques sont données en Å).

Fe(1)O ₆ octahedron		Fe(2)O ₆ octahedron	
Fe(1) – O(2) (x2)	2.00(2)	Fe(2) – O(5) (x2)	1.96(2)
– O(4) (x2)	2.01(2)	– O(1) (x2)	2.03(2)
– O(3) (x2)	2.02(2)	– O(3) (x2)	2.03(2)
Average	2.01	Average	2.01
Distortion	1.7.10 ⁻⁵	Distortion	2.7.10 ⁻⁴
PO ₄ tetrahedron		LiO ₅ pentahedron	
P – O(5)	1.54(2)	Li – O(3)	1.94(6)
– O(4)	1.54(2)	– O(1)	2.03(6)
– O(2)	1.56(2)	– O(2)	2.05(6)
– O(1)	1.56(2)	– O(5)	2.16(6)
		– O(1)'	2.22(6)
Average	1.55	Average	2.08
Distortion	4.2.10 ⁻⁵	Distortion	2.3.10 ⁻³

Tableau III.2 : Distances interatomiques (en Å) dans les différents polyèdres de la structure.

La distorsion est calculée selon la formule : $\Delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2$, où d_i est la longueur de la

liaison i , $\langle d \rangle$ la longueur moyenne des liaisons et N le nombre de liaisons.

Comme décrit à la Figure III.6c, l'unique site de lithium, localisé en position 2i, est entouré de cinq atomes d'oxygène, formant ainsi un pentaèdre très distordu avec des distances Li – O comprises entre 1.94 Å et 2.22 Å ($\Delta = 2.3.10^{-3}$). Le sixième atome d'oxygène O(4) ne peut pas être considéré comme faisant partie de la sphère de coordination de l'atome de lithium pour former un octaèdre LiO₆, la distance Li – O(4) de 2.96 Å étant de toute évidence trop longue. Ce constat est confirmé par la méthode de Brown, qui permet le calcul des valences de liaison [16] : en considérant uniquement les cinq liaisons Li – O, nous obtenons une charge ponctuelle de 0.99(1) pour le lithium, ce qui est parfaitement en accord avec la valeur attendue.

Les déplacements locaux des atomes peuvent aussi être déterminés, en affinant les coefficients d'agitation thermique anisotropes (B_{aniso}) des atomes. Le résultat le plus intéressant a été obtenu pour le lithium, pour lequel les coefficients sont : $B_{11} \sim 800 \text{ \AA}^2$,

B22 ~ 200 Å² et B33 ~ 20 Å², montrant ainsi que le lithium vibre préférentiellement dans le plan *ab* et pratiquement pas selon l'axe *c*, qui est pourtant la direction des « tunnels de lithium ». Concernant les atomes d'hydrogène, les coefficients d'agitation thermique anisotropes sont B11 ~ 400 Å², B22 ~ 120 Å² et B33 ~ 150 Å², ce qui montre cette fois que les atomes d'hydrogène vibrent selon les trois directions de l'espace et préférentiellement selon l'axe *a*, c'est-à-dire suivant la direction des « tunnels d'hydrogène ». Pour conclure sur cette partie, les ions lithium bougent de façon anisotrope dans leur site, tandis que les atomes d'hydrogène présentent un déplacement plus isotrope.

III.3.a-iii. Spectroscopie Mössbauer

Une analyse par spectroscopie Mössbauer a été réalisée, le spectre obtenu pour la phase LiFePO₄(OH) est présenté en Figure III .7a. Afin de parvenir à une bonne minimisation de la différence entre les spectres expérimental et calculé, et plus particulièrement pour prendre en compte la légère asymétrie du spectre, celui-ci a été calculé comme une distribution de doublets quadripolaires, la largeur à mi-hauteur étant fixée à la valeur attendue de 0.30 mm.s⁻¹. Comme le montre la Figure III.7b, il a été nécessaire de prendre en compte deux distributions de fer trivalent en configuration octaédrique, afin de décrire correctement le spectre expérimental. Les paramètres caractéristiques déduits de cet affinement, la valeur du déplacement isomérique (δ), ainsi que celle de l'éclatement quadripolaire (Δ), sont donnés dans le Tableau III.3. Le spectre montre deux doublets avec des déplacements isomériques de 0.415 et 0.405 mm.s⁻¹, ce qui confirme la présence de deux sites octaédriques distincts pour les atomes de fer trivalent Fe(1) et Fe(2), ces deux sites étant très proches. Les proportions déterminées par le calcul sont en accord avec la structure cristallographique déterminée précédemment (en théorie 50% - 50%). Il serait tentant de vouloir associer la distribution DIS1, présentant l'éclatement quadripolaire le plus important ($\Delta = 0.67$ mm.s⁻¹), au site de fer le plus distordu Fe(2) ($\Delta = 2.7 \cdot 10^{-4}$) et la distribution DIS2, possédant l'éclatement quadripolaire le plus faible ($\Delta = 0.57$ mm.s⁻¹) au site de fer le moins distordu Fe(1) ($\Delta = 1.7 \cdot 10^{-5}$), mais ce serait oublier que l'éclatement

quadripolaire est également sensible à l'environnement électronique. Pour attribuer avec certitude les distributions observées aux sites de fer de la structure, des calculs théoriques seraient nécessaires, comme réalisés par exemple sur SnO_2 [17].

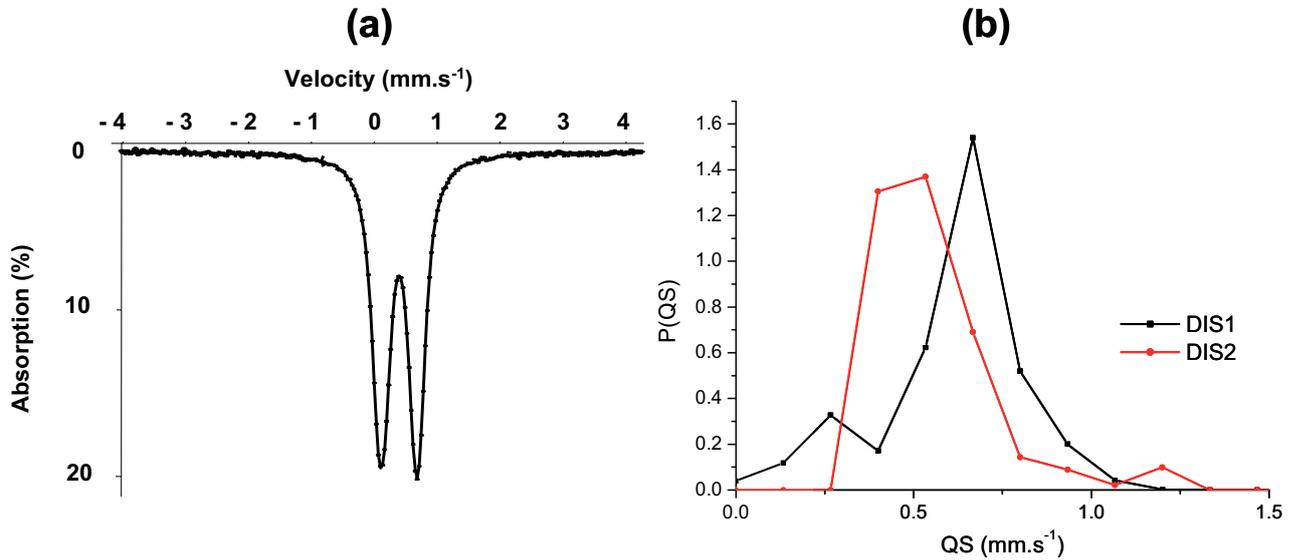


Figure III.7 : (a) Spectres Mössbauer expérimental et calculé obtenus pour la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, présentés dans l'intervalle de vitesse $[-4 ; +4] \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, mais enregistré entre -10 et $+10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) distributions d'éclatements quadripolaires associés.

DIS	δ (mm/s)	Γ (mm/s) (fixed)	Δ (mm/s)	%	Site
1	0.405(2)	0.300	0.67	49.6	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
2	0.415(2)	0.300	0.57	50.4	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$

Tableau III.3 : Paramètres Mössbauer affinés, obtenus pour la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$.

(δ = déplacement isomérique, Γ = largeur à mi-hauteur et Δ = éclatement quadripolaire).

Le nombre de sites de lithium, ainsi que leur environnement dans les matériaux de type LiMPO_4X (avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{V}, \dots$ et $\text{X} = \text{OH}, \text{F}$), ont déjà été discutés dans la littérature. En ce qui concerne la tavorite $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, Yakubovich et al. [6] ont considéré, pour leur matériau $(\text{LiFe}^{3+}\text{Fe}^{2+}_x[\text{PO}_4][(\text{OH})_{1-2x}\text{O}_{2x}])$, deux positions pour les atomes de lithium, localisés au sein de pentaèdres LiO_5 . Concernant la tavorite LiFePO_4F , Recham et al. [8] ont choisi,

par analogie avec les travaux de Yakubovich, de considérer l'existence de deux sites de lithium à moitié occupés. L'amblygonite-montebrazite $\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$ a été étudiée pour la première fois par Simonov et Belov [1] et Baur [2]; ils ont conclu respectivement à la présence de deux sites et d'un seul site pour l'atome de lithium. Bien plus récemment, les travaux de Groat [3] tendent à montrer que l'existence d'un ou de deux sites de lithium, ainsi que leurs taux d'occupation respectifs, dépendent de la composition chimique du matériau, c'est-à-dire du rapport $\text{F}/(\text{F}+\text{OH})$. Lorsque seuls les groupements OH sont présents, les ions lithium occupent un seul site. Au fur et à mesure que le rapport $\text{F}/(\text{F}+\text{OH})$ augmente, le taux d'occupation d'un second site de Li augmente également. Avec un rapport $\text{F}/(\text{F}+\text{OH})$ égal à 0.5, les deux sites sont occupés à moitié.

Ayant pris connaissance de ces différences d'interprétation reportées dans la littérature et souhaitant vérifier si nos résultats obtenus grâce à la diffraction des neutrons (à savoir un unique site pour le lithium en configuration LiO_5) sont bien ceux prévus par la théorie, nous avons décidé d'avoir recours aux calculs théoriques. Dans cette étude, nous chercherons à comparer la stabilité des différents sites possibles pour le lithium dans les structures de type LiFePO_4X , en fonction de la composition chimique (c'est-à-dire $\text{X} = \text{OH}$ ou F). Nous avons donc choisi de nous concentrer uniquement sur les phases au fer, mais une étude plus complète de la famille LiMPO_4X a également été réalisée dans notre groupe et sera publiée prochainement.

III.3.b. Détermination de la stabilité relative des sites de lithium dans les matériaux de type LiFePO_4X

Les énergies totales ont été calculées à l'aide des deux méthodes, à savoir GGA et GGA + U, mais étant donné que les paramètres de maille obtenus avec la méthode GGA + U étaient plus proches des valeurs théoriques, seuls ces résultats seront présentés ici. Pour les deux phases, $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et LiFePO_4F , le point de départ des calculs étaient les paramètres de maille et les positions atomiques (en particulier celles des deux positions

de lithium) déterminés par Yakubovich et al. [6]. Le Tableau III.4 détaille les paramètres structuraux calculé pour les matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et LiFePO_4F dans leur configuration complètement relaxée, en considérant deux types de couplage (ferro- et antiferromagnétique) et compare ces paramètres avec ceux que nous avons déterminés expérimentalement pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, ainsi qu'avec ceux obtenus par Recham et al. pour LiFePO_4F [8]. Il est à noter que la description de la maille utilisée par Recham et al. a dû être modifiée afin d'obtenir des paramètres comparables à ceux que nous avons calculés.

Une mesure d'aimantation (effectuée entre 5 et 350 K avec un champ magnétique de 1 T) a permis de révéler un caractère antiferromagnétique à basse température pour la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (cf Annexe III.2). Ceci est confirmé par les calculs : ceux réalisés avec l'hypothèse d'un couplage antiferromagnétique entre les ions Fe^{3+} adjacents au sein d'une même chaîne et un couplage ferromagnétique entre les chaînes, ont abouti à des phases plus stables que dans le cas d'un couplage ferromagnétique. Cependant, les calculs étant réalisés à 0 K et les paramètres expérimentaux étant obtenus à température ambiante (diffraction des rayons X et des neutrons), nous avons choisi de présenter les résultats obtenus avec les deux types de couplage, la phase étant paramagnétique à température ambiante. On constate que les paramètres structuraux optimisés ne diffèrent que très peu suivant le type de couplage : par exemple $V_{\text{LiFePO}_4(\text{OH})} = 180.07 \text{ \AA}^3$ dans le cas d'un couplage ferromagnétique et 180.14 \AA^3 dans le cas d'un couplage antiferromagnétique ; $V_{\text{LiFePO}_4\text{F}} = 180.12 \text{ \AA}^3$ dans le cas d'un couplage ferromagnétique et 180.08 \AA^3 dans le cas d'un couplage antiferromagnétique.

Dans le cas de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, l'énergie minimale du système est obtenue dans les deux cas pour la structure relaxée avec le lithium en site Li(1), site comparable à celui déterminé précédemment par diffraction des neutrons (voir Figure III.4). Cette configuration s'avère être plus stable que celle avec le lithium en site Li(2), de 60 meV en couplage ferromagnétique et de 77 meV en couplage antiferromagnétique : une énergie bien plus importante que l'agitation thermique à température ambiante ($kT \sim 25 \text{ meV}$). De plus, les

calculs confirment parfaitement les paramètres de maille, ainsi que les positions atomiques que nous avons déterminés précédemment par diffraction des neutrons, les valeurs expérimentales étant bien plus proches de celles obtenues pour la configuration la plus stable (lithium en site 1).

Dans le cas de LiFePO_4F , l'énergie minimale du système est observée dans les deux cas pour la structure relaxée avec le lithium en site 2. Cette configuration s'avère être plus stable que celle avec le lithium en site Li(1), de 24 meV en couplage ferromagnétique et de 50 meV en couplage antiferromagnétique. Cette différence d'énergie entre les structures obtenues avec le lithium en site Li(2) et le lithium en site Li(1) étant relativement faible dans le cas du couplage ferromagnétique (24 meV \sim kT (25 meV) agitation thermique à l'ambiante), on peut très bien imaginer une occupation partielle des deux sites, le site Li(2) étant prédominant. Lorsque l'anion F^- est remplacé par le groupement OH^- (pour passer de LiFePO_4F à $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$), il devient nécessaire de prendre en compte les répulsions électrostatiques entre les cations Li^+ et H^+ . Comme décrit sur la Figure III.8, l'ion Li^+ en site Li(1) est entouré de cinq atomes d'oxygène, avec des distances Li – O comprises entre 1.99 et 2.16 Å (d'après les calculs) ; ce site Li(1) est également situé à une distance de 2.33 Å d'un atome d'hydrogène. Par conséquent, l'ion Li^+ en site Li(2) également entouré de cinq atomes d'oxygène, avec un intervalle de distance plus important (Li(1) – O = 1.94 – 2.47 Å), sera déstabilisé du fait d'interactions électrostatiques plus fortes avec l'ion H^+ situé à une distance plus courte (2.29 Å). Toutes ces valeurs sont en bon accord avec nos résultats obtenus par diffraction des neutrons. Il est à noter que Yakubovich et al. ont rapporté la présence d'ions de fer divalent Fe(II) supplémentaires dans leur phase " $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ " de formule chimique $\text{LiFe}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}[\text{PO}_4][(\text{OH})_{1-2x}\text{O}_{2x}]$. Le site de l'atome de Fe(II) supplémentaire est trop proche du site de l'atome d'hydrogène ($d(\text{Fe} - \text{H}) = 1.72 \text{ \AA}$) pour qu'ils puissent être occupés simultanément. En d'autres termes, lorsque le Fe(II) supplémentaire est présent, l'atome d'oxygène O(3), partagés par deux octaèdres $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ adjacents doit être déprotoné, permettant ainsi, selon nous, une occupation partielle des deux sites de lithium, comme proposé par Yakubovich et al.

LiFePO ₄ (OH)		GGA + U calculation (U-J = 4.9 eV)		GGA + U calculation (U-J = 4.9 eV)		Experimental	
		Ferromagnetic coupling		Antiferromagnetic		This work	
		Li in site 1 Most stable	Li in site 2	Li in site 1 Most stable	Li in site 2		
Energy	ΔE (meV / Li)	0	+60	0	+77	1 Li position site 1	
Cell parameters	a (Å)	5.409	5.442	5.410	5.424	5.3528(6)	
	b (Å)	7.373	7.379	7.372	7.367	7.2896(7)	
	c (Å)	5.145	5.158	5.146	5.162	5.1187(5)	
	α (°)	109.00	108.85	109.00	108.72	109.359(4)	
	β (°)	98.20	97.52	98.19	97.63	97.733(5)	
	γ (°)	106.17	107.32	106.17	106.90	106.359(5)	
	V (Å ³)	180.07	181.11	180.14	181.00	174.98(3)	
Li position(s)	x	0.607	0.606	0.606	0.601	0.610(8)	
	y	0.177	0.244	0.176	0.221	0.187(6)	
	z	0.245	0.246	0.250	0.247	0.255(7)	
H position	x	0.066	0.059	0.064	0.060	0.069(4)	
	y	0.343	0.340	0.343	0.339	0.342(3)	
	z	0.356	0.347	0.365	0.351	0.355(4)	
Distances (Å)	d (Li – O)	1.99	1.94	1.99	1.96	1.94	
		2.03	1.96	2.03	1.98	2.03	
		2.11	2.08	2.12	2.12	2.05	
		2.15	2.27	2.13	2.16	2.16	
		2.16	(2.47)	2.16	too long	2.22	
	d (O – H)	1.01	1.01	1.01	1.01	0.97(1)	
d (Li – H)	2.33	2.29	2.33	2.31	2.30(2)		
LiFePO ₄ F		GGA + U calculation (U-J = 4.9 eV)		GGA + U calculation (U-J = 4.9 eV)		Experimental	
		Ferromagnetic coupling		Antiferromagnetic		Recham et al. [8]	
		Li in site 1	Li in site 2 Most stable	Li in site 1	Li in site 2 Most stable		
Energy	ΔE (meV / Li)	+24	0	+50	0	2 Li positions	
Cell parameters	a (Å)	5.345	5.363	5.345	5.363	5.3044(3)	
	b (Å)	7.392	7.422	7.390	7.421	7.2612(4)	
	c (Å)	5.189	5.193	5.189	5.194	5.1551(3)	
	α (°)	109.06	108.43	109.06	108.43	107.855(6)	
	β (°)	98.04	97.96	98.04	97.95	98.618(5)	
	γ (°)	106.66	107.93	106.64	107.93	107.356(5)	
	V (Å ³)	179.35	180.12	179.37	180.08	173.91(2)	
Li position(s)	x	0.618	0.629	0.618	0.629	0.60(5)	0.68(4)
	y	0.190	0.291	0.190	0.291	0.23(4)	0.33(5)
	z	0.269	0.277	0.269	0.277	0.23(5)	0.23(4)

Tableau III.4 : Détermination du site le plus stable pour le lithium dans LiFePO₄(OH) et LiFePO₄F à partir de calculs théoriques et comparaison entre les paramètres calculés et expérimentaux. L'énergie de la structure avec le lithium dans le site le plus stable a été fixée arbitrairement à 0.

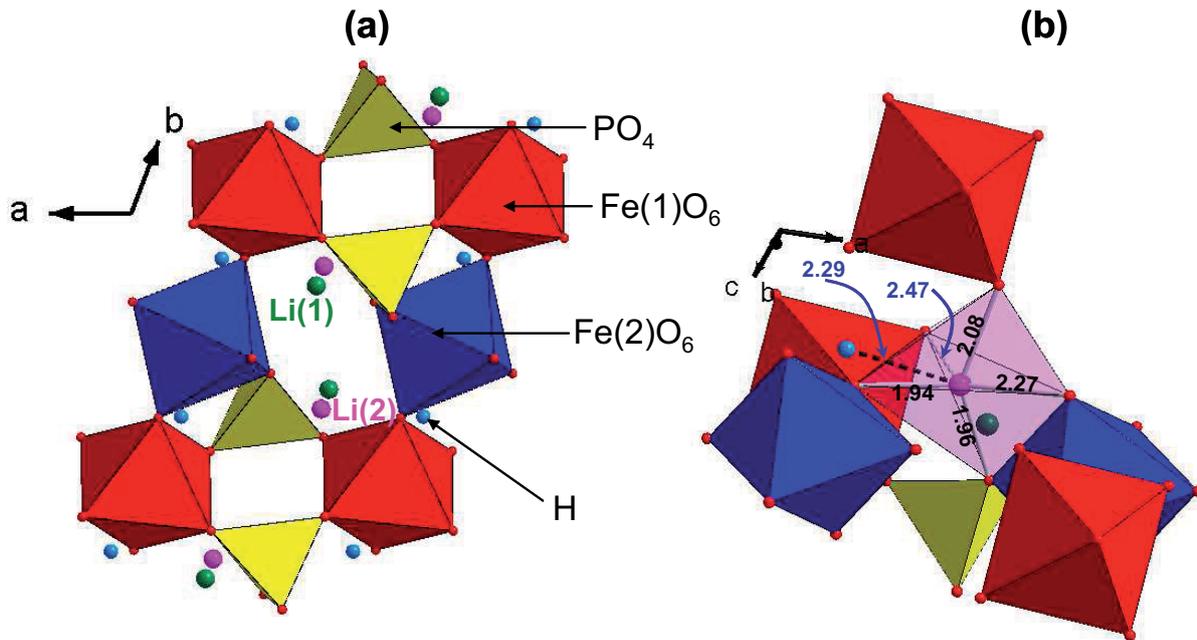


Figure III.8 : (a) Positions des sites $\text{Li}(1)$ et $\text{Li}(2)$ d'après le résultat des calculs (voir Tableau III.4). (b) Environnement du site "instable" $\text{Li}(2)$ dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ d'après le résultat des calculs.

Le site stable $\text{Li}(1)$ a déjà été décrit précédemment à la Figure III.6.

III.3.c. Tests électrochimiques en batteries au lithium

$\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ a été testé comme matériau d'électrodes positives dans des batteries au lithium de laboratoire de type Swagelock[®]. La Figure III.9 montre les variations du potentiel de la batterie, en fonction de la composition en lithium de $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4(\text{OH})$ ($0 \leq x < 1$), ainsi que la capacité obtenue durant les premiers cycles de charge / décharge, en mode galvanostatique, réalisés entre 2.0 et 4.5 V (vs. Li^+ / Li) à régime C/50. La batterie a été testée dans un premier temps en charge, afin de tenter de désintercaler le lithium déjà présent dans le matériau actif, à travers l'oxydation du Fe^{3+} en Fe^{4+} . Comme le montre l'insert de la Figure III.9, cette oxydation aurait lieu à un potentiel supérieur à 4.7 V (vs. Li^+ / Li), bien en dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Ceci, couplé à l'absence de réversibilité, nous permet d'affirmer qu'aucune désintercalation significative de lithium n'est observée dans notre cas.

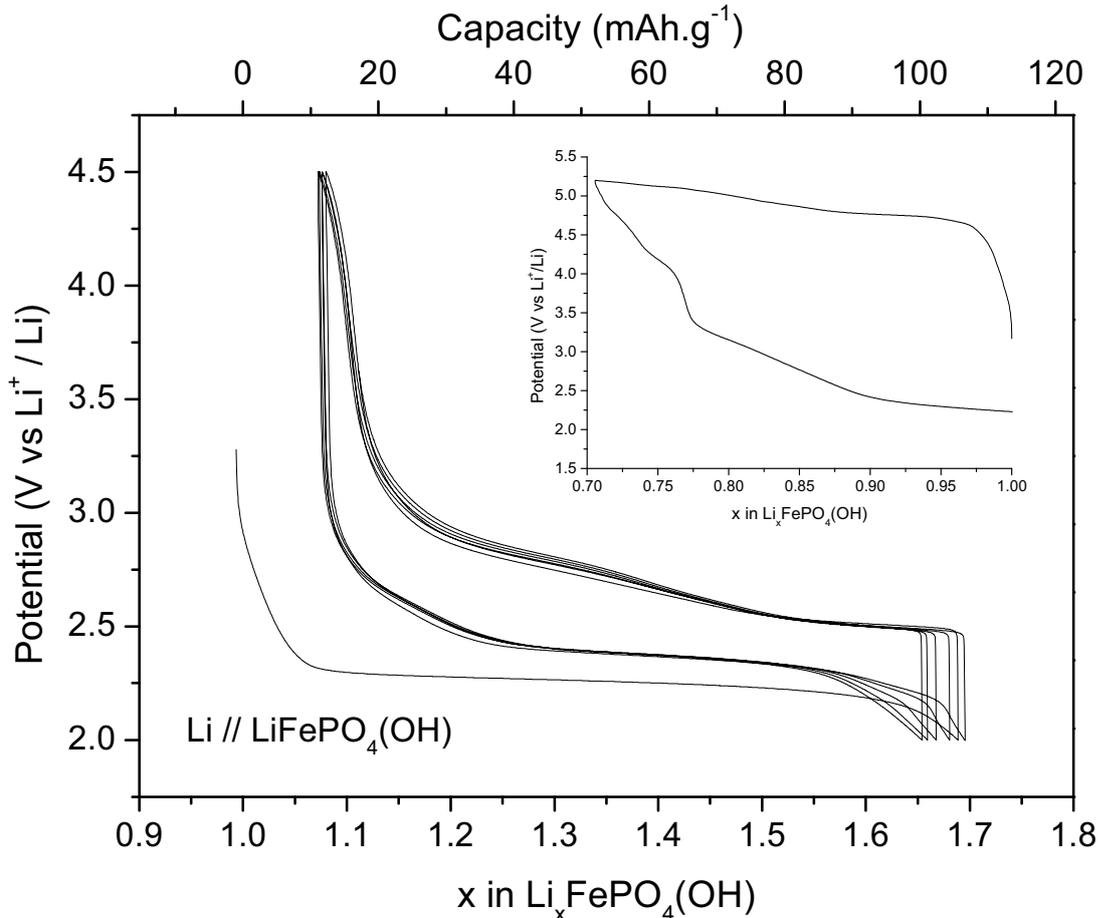


Figure III.9 : Premiers cycles électrochimiques observés pour une batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$, cyclée entre 2.0 et 4.5 V (vs. Li^+ / Li) à régime C/50. Une tentative de charge initiale de la batterie est présentée en insert.

Concernant la phase LiFePO_4F , le potentiel moyen de décharge de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4\text{F}$ étudiée par Recham et al. [8] se situe aux environs de 2.5 V (vs. Li^+ / Li), soit (comme nous le verrons par la suite) 0.2 V environ au-dessus du potentiel de décharge de notre batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4\text{F}$. Au cours de leur étude, Recham et al. ont observé une désintercalation d'environ 0.12 Li par unité formulaire, soit l'oxydation du Fe^{3+} en Fe^{4+} dans $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4\text{F}$, à un potentiel compris entre 3.2 et 4.2 V (vs. Li^+ / Li). Par analogie nous aurions donc pu en théorie observer une désintercalation dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ entre 3.0 et 4.0 V (vs. Li^+ / Li), ce qui n'est a priori pas le cas.

La batterie a ensuite été testée en décharge, avec plus de réussite. Le potentiel moyen de décharge est de l'ordre de 2.3 V (vs. Li^+ / Li), couplé à une capacité de

105 mAh.g^{-1} au cours de la première décharge, ces valeurs se stabilisant ensuite aux environs de 2.4 V (vs. Li^+ / Li) et de 90 mAh.g^{-1} pour les cycles suivants. Pour rappel, ces valeurs ont été obtenues en utilisant une préparation d'électrode non optimisée, ainsi que des batteries de type Swagelock®. Il est intéressant de noter que, même dans ces conditions non optimisées, la polarisation est relativement faible ($\sim 200\text{-}300$ mV).

Au début de la décharge, le potentiel décroît continûment de façon assez rapide jusqu'à la composition $\text{Li}_{1.05}\text{FePO}_4(\text{OH})$, suggérant une réaction de type solution solide. Ensuite, le potentiel de la batterie reste stable, avec un plateau de décharge aux alentours de 2.25 V (vs. Li^+ / Li) jusqu'à la composition $\text{Li}_{-1.6}\text{FePO}_4(\text{OH})$, comportement caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. Cette transition de phase est irréversible, étant donné que le plateau n'apparaît plus lors de la charge suivante.

Malgré l'affirmation de Yang et al. [13] (qui pourrait résulter d'une différence de morphologie et/ou de taille des particules de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, du fait de méthodes de synthèse différentes), nous avons donc observé une activité électrochimique intéressante. Les mécanismes ont été étudiés en détail, en combinant notamment les analyses en diffraction des rayons ex- et in situ. Les résultats sont présentés en détail dans le Chapitre 4.

Nous avons également pu observer que, en fonction de la température de synthèse de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et donc de la taille des particules, l'étendu de ces deux domaines (solution solide et domaine biphasé) peut être modifiée.

III.3.d. Influence de la température de synthèse sur la taille des particules et sur les performances électrochimiques de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$

Dans un souci de réduction de la taille des particules, nous avons commencé par déterminer la température minimale à laquelle la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ pouvait être formée ; celle-ci se situe à 135°C (pour une durée de synthèse de 24h). Nous avons donc choisi d'étudier les matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ synthétisés aux quatre températures suivantes : 135, 150, 170 et 200°C, en prenant soin de conserver tous les autres paramètres (concentration,

durée de la synthèse,...) identiques à ceux décrits précédemment. Bien entendu, le matériau synthétisé à 170°C , étudié en détail précédemment, n'a pas été resynthétisé. Il est à noter que, dans un second temps, l'influence de la durée de la synthèse sur la taille des particules a également été testée (avec des durées de 12h et 24h), sans résultats probants.

Les quatre matériaux obtenus sont de couleur jaune-vert. Ils ont été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes obtenus étant présentés à la Figure III.10. On peut remarquer que les matériaux synthétisés sont tous purs. Les paramètres de maille ont été déterminés grâce à l'affinement des DRX par la méthode de Le Bail et sont similaires (à 0.2% près) à ceux déterminés précédemment pour le matériau synthétisé à 170°C . Les rapports Fe/P et Li/P ont également été déterminés à l'aide d'un spectromètre ICP-OES après complète dissolution de la poudre dans une solution d'acide chlorhydrique. Ces rapports sont tous de l'ordre de 1 pour Fe/P et pour Li/P.

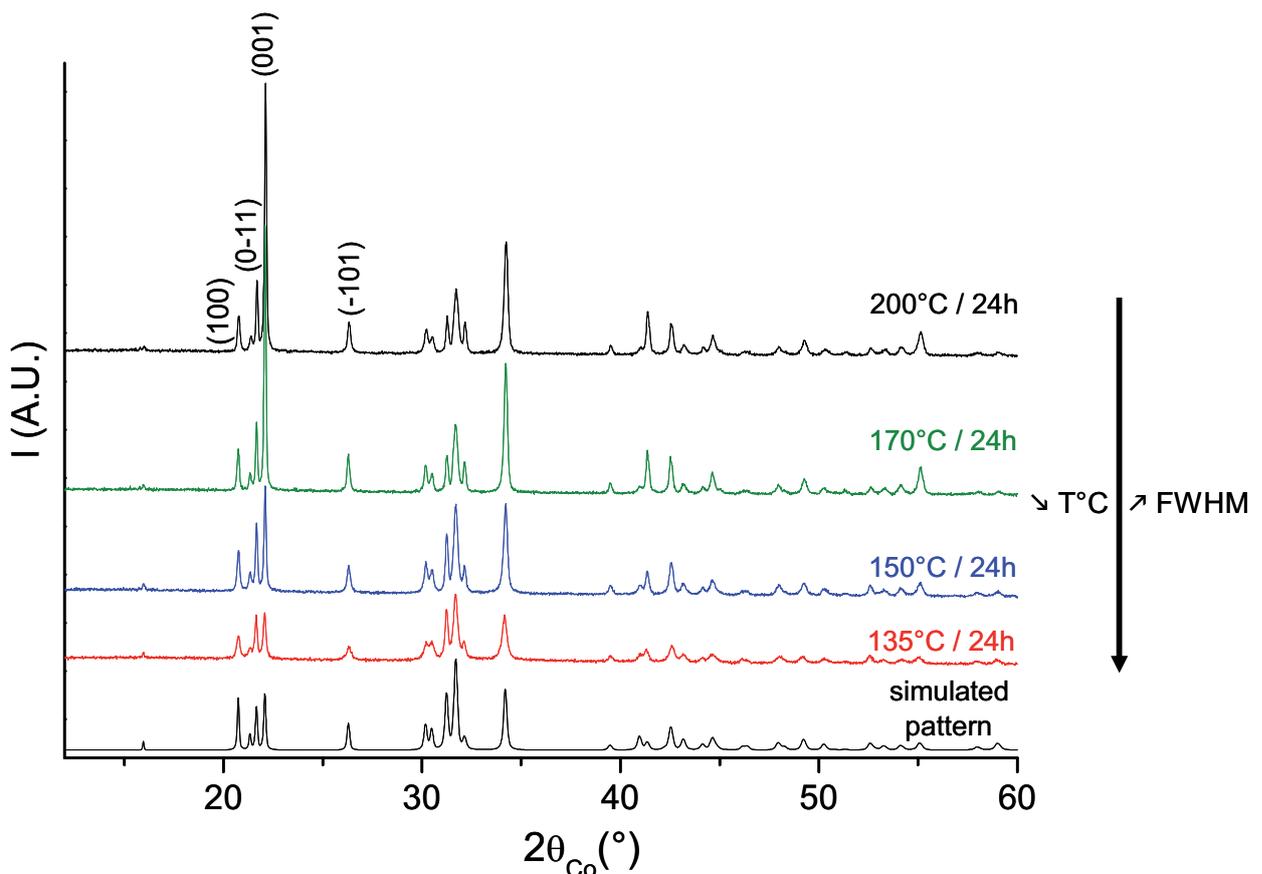


Figure III.10 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ synthétisés à quatre températures différentes et diffractogramme théorique simulé pour comparaison. Les largeurs à mi-hauteur sont calculées sur 4 raies caractéristiques : (100), (0-11), (001) et (-101).

De la même manière les spectres obtenus en spectroscopie Mössbauer pour les matériaux synthétisés à 170°C et 135°C sont quasiment identiques (déplacements isomériques similaires $\delta \sim 0.40 - 0.41 \text{ mm.s}^{-1}$ mais éclatement quadripolaire légèrement plus important pour le matériau synthétisé à 135°).

L'observation majeure pouvant être faite à partir de ces résultats est, comme attendu, que la largeur à mi-hauteur des pics augmente avec la diminution de la température de synthèse, preuve que la taille des domaines cristallins diminue. Ces tailles ont été calculées en appliquant la formule de Scherrer [15] aux raies (100), (0-11), (001) et (-101) et sont reportées dans le Tableau III.5. On constate que l'évolution est relativement légère entre 200°C et 170°C, ainsi qu'entre 170°C et 150°C, mais nettement plus importante entre 150°C et 135°C. On note également l'apparition, avec l'augmentation de la température de synthèse, d'un phénomène d'orientation préférentielle selon la direction (001), probable direction de croissance des cristallites.

Synthesis temperature (°C)	135	150	170	200	
FWHM (°)	(100)	0.194	0.147	0.136	0.125
	(0-11)	0.133	0.113	0.107	0.102
	(001)	0.164	0.114	0.103	0.095
	(-101)	0.287	0.184	0.165	0.146
Coherence length (nm)	(100)	50	65	70	75
	(0-11)	70	85	90	90
	(001)	55	80	90	100
	(-101)	35	50	55	65
	Average	52.5	70	76.5	82.5

Tableau III.5 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies (100), (0-11), (001) et (-101) en fonction de la température de synthèse de LiFePO₄(OH) et calcul des tailles de domaines cristallins correspondantes.

Afin de vérifier si la diminution de la taille des domaines cohérents avec la diminution de la température de synthèse, s'accompagne également d'une réduction de la taille des particules, ces quatre matériaux ont été étudiés en microscopie électronique à balayage. Des clichés représentatifs de ces phases sont donnés en Figure III.11. Concernant les particules synthétisées à 150°C, 170°C et 200°C, la vue globale montre des morphologies très similaires avec des particules sous la forme de « bâtonnets ». Leur taille varie en revanche de façon significative : la longueur moyenne de 3 μm environ pour les particules synthétisées à 200°C diminue à environ 2 μm de longueur moyenne pour les particules synthétisées à 150°C. Le cas des particules synthétisées à 135°C est en revanche très différent, puisque l'on observe deux types de morphologie. Celle de type « bâtonnets », tout d'abord, qui caractérise les phases synthétisées à plus haute température, avec des longueurs de bâtonnets de l'ordre de 1 μm (soit une taille divisée par trois par rapport au matériau synthétisé à 200°C) et d'autre part des agglomérats de petites particules, d'une taille de l'ordre de 100 nm. La morphologie de type « bâtonnets » reste tout de même majoritaire.

Dans le but de mesurer l'influence que peut avoir cette diminution de la taille des particules sur les performances électrochimiques de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, nous avons étudié le comportement de batteries $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$, avec comme matériau d'électrode positive les phases synthétisées à 135°C et 150°C (sachant que le cyclage de la phase synthétisée à 170°C a été décrit en détail précédemment). Les performances électrochimiques de la phase synthétisée à 200°C ne sont pas présentées ici, la grande taille des particules conduisant à de très faibles capacités. A la Figure III.12 est présentée une comparaison des courbes de première décharge pour les matériaux obtenus à 135, 150 et 170°C. On constate que, si les courbes de décharge des matériaux synthétisés à 150°C et 170°C sont quasiment similaires, le profil de la courbe de décharge du matériau synthétisé à 135°C est en revanche très différent, notamment dans la première partie de la décharge (jusqu'à $x \sim 1.3$). On observe ensuite dans les trois cas une « stabilisation » du potentiel aux environs de 2.3 V (vs. Li^+ / Li), puis une diminution rapide en fin de décharge.

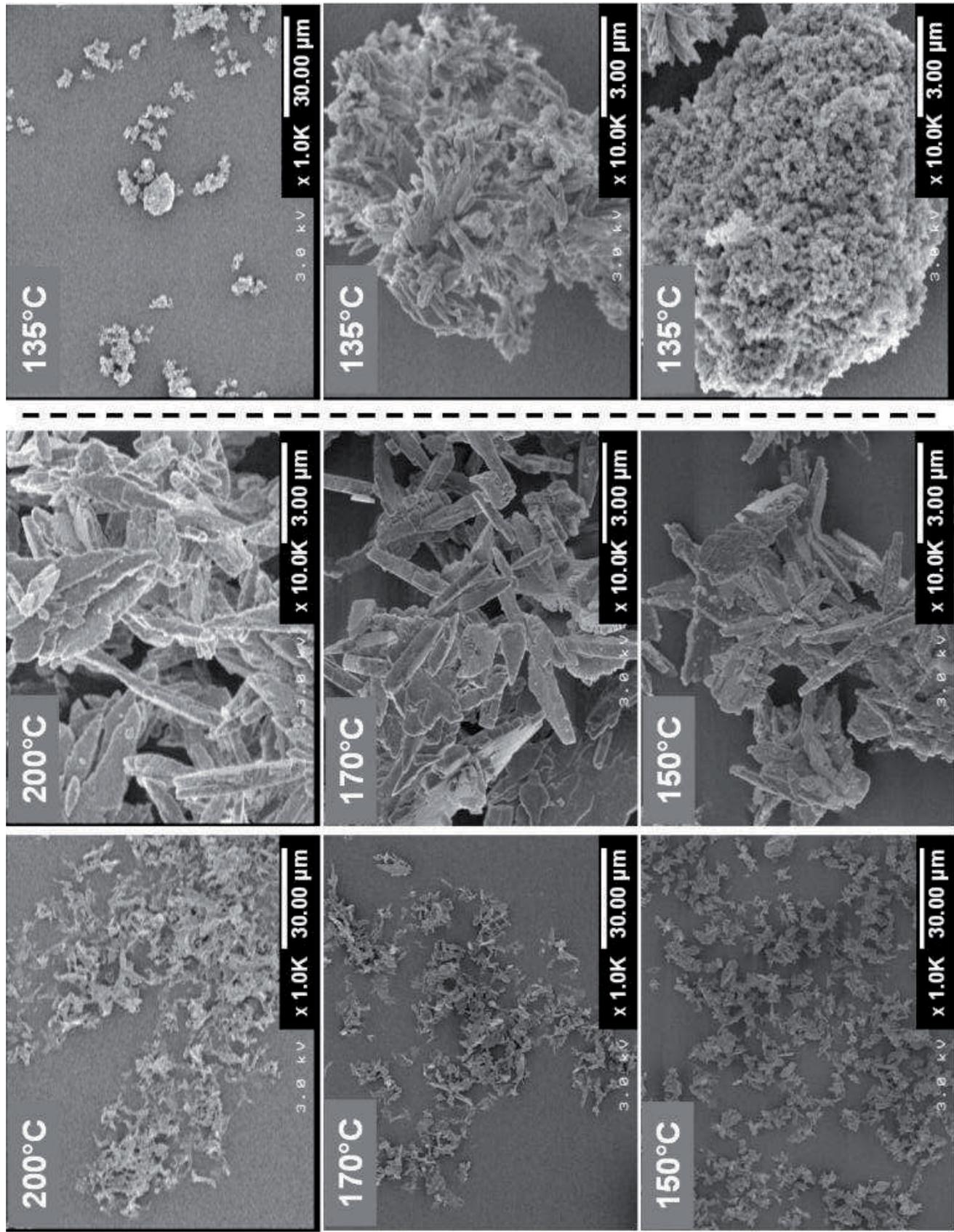


Figure III.11 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ synthétisés à différentes températures.

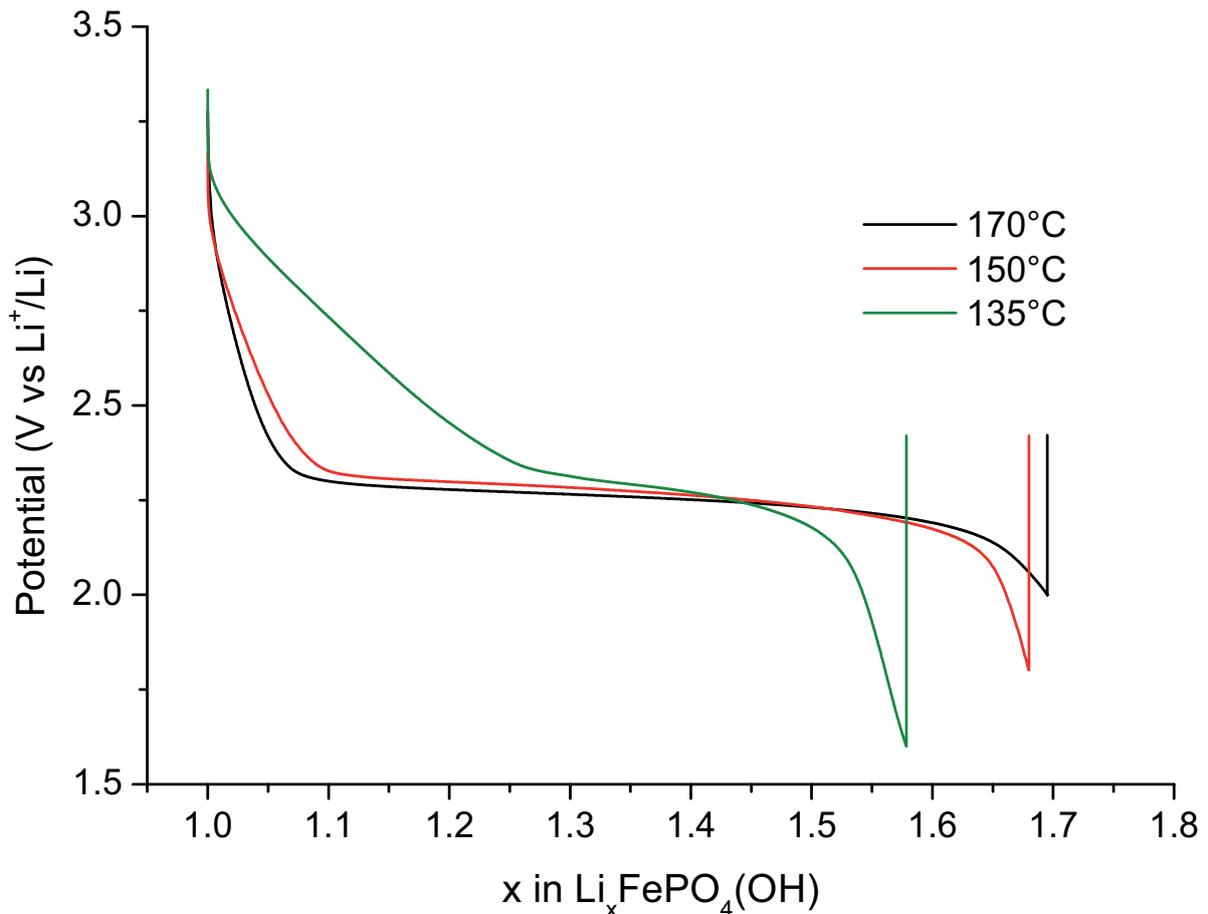


Figure III.12 : Evolution du potentiel en fonction du taux de Li lors de la première décharge, observée pour des batteries $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$, cyclées à régime C/50, dont le matériau actif a été synthétisé à 135°C, 150°C et 170°C.

La différence la plus notable se situant entre les matériaux synthétisés à 135°C et 150°C, ce sont des batteries $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$ contenant ces deux matériaux qui ont ensuite été étudiées plus en détail, grâce à un cyclage de type GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique alternant phases de décharge ou charge et de relaxation en circuit ouvert) ; ces cyclages sont présentés à la Figure III.13. On retrouve bien évidemment, sous courant, les profils de décharge observés lors des cyclages « rapides ». Pour le matériau synthétisé à 150°C, la première partie de la décharge, représentant l'insertion d'environ 0.1 lithium, est de type « solution solide » avec une diminution continue du potentiel ; la seconde partie de la décharge, correspondant à l'insertion d'environ 0.6 lithium, est de type « domaine biphasé » avec un plateau de potentiel à environ 2.4 V (vs. Li^+ / Li).

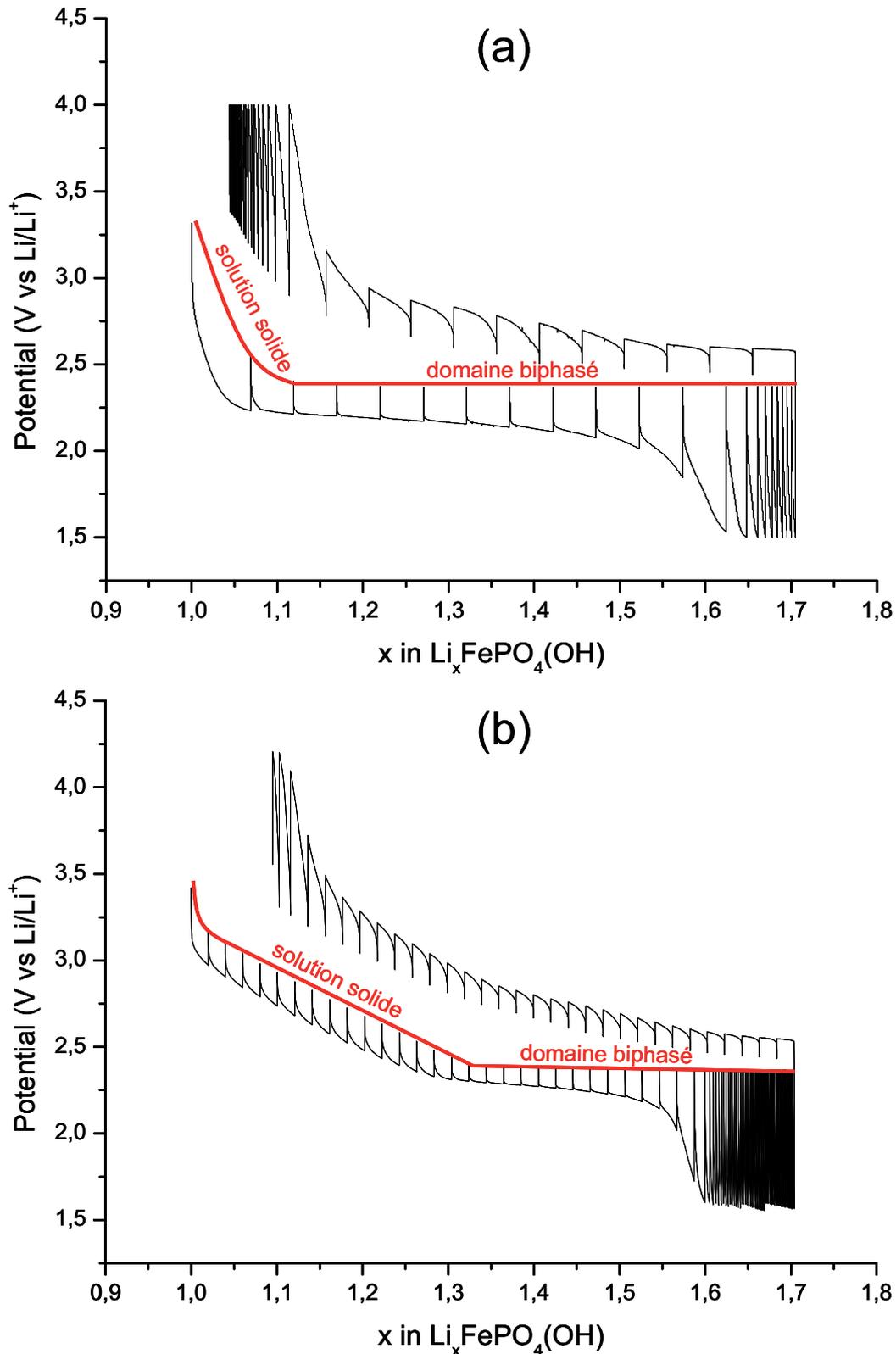


Figure III.13 : Cyclages électrochimiques de type GITT observés pour des batteries $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$, dont le matériau actif a été synthétisé (a) à une température de 150°C et (b) à une température de 135°C.

Comme observé précédemment, le matériau synthétisé à 135°C présente un comportement très différent : si l'insertion de lithium a toujours lieu en deux parties, leur envergure est différente. La partie « solution solide », qui représentait auparavant l'insertion de 0.1 lithium, est nettement plus étendue et représente désormais 0.35 lithium environ, avec un potentiel qui décroît progressivement de 3.3 V à 2.4 V (vs. Li⁺ / Li) environ. On retrouve ensuite le plateau du « domaine biphasé » au même potentiel (~ 2.4 V vs. Li⁺ / Li) que pour la phase synthétisée à 150°C (malgré la différence de taille de particules), mais sur un domaine plus réduit, de taille équivalente au domaine solution solide (~ 0.35 lithium).

Une étude plus détaillée serait nécessaire pour expliquer précisément l'origine de ces différences de comportement électrochimique. Dans la littérature, de nombreuses études ont été menées pour « mesurer » l'impact de la taille de particules sur les propriétés électrochimiques [18-24].

Dans le cas de LiFePO₄, Meethong et al. [18] ont reporté que la simple réduction de la taille des particules à une dimension nanométrique permet de passer du processus biphasé, bien connu pour ce matériau, à un processus de type solution solide avec insertion / désinsertion parfaitement réversible du lithium. Néanmoins d'autres études, notamment celle de Gibot et al. [19], ont également montré que la préparation de petites particules de LiFePO₄ à basse température pouvait s'accompagner de la formation de défauts structuraux dans la structure triphylite [20,21]. Ainsi, la présence de lacunes et de fer dans le site cristallographique du lithium (une des formules proposées par Gibot et al. étant (□_{0.15}Li_{0.79}Fe_{0.06})_{M1}(□_{0.10}Fe_{0.90})_{M2}PO₄) a un effet majeur sur le comportement électrochimique, avec le passage à une réaction d'insertion / désinsertion de type solution solide.

Dans le cas de TiO₂ de structure rutile, comme observée pour LiFePO₄, la diminution de la taille des particules, donc de la longueur de diffusion, entraîne une augmentation de la cinétique d'insertion / désinsertion du lithium et donc de la capacité réversible de cyclage [22-24]. En outre, les travaux de Wagemaker et al. [24] sur TiO₂ de structure anatase, ont également montré que la taille de particules avait aussi un impact sur la nature du mécanisme d'insertion (solution solide, biphasé au sein d'une particule, biphasé de

particules à particules,...). En effet, l'insertion de lithium s'accompagne de fortes variations de volume, qui induisent la formation de contraintes au sein du réseau. Celles-ci étant d'autant moins facilement relaxées que les particules sont petites, la taille a donc un effet sur la nature du mécanisme d'insertion.

Récemment, Van der Ven et Wagemaker [25] ont réalisé une étude *ab initio* à ce sujet. En prenant l'exemple du matériau LiFePO_4 , ils ont ainsi démontré que la présence d'une distribution de tailles de cristallites de dimensions nanométrique (< 100 nm) peut modifier le profil du potentiel lors d'une transformation de phase du premier ordre (type « domaine biphasé »). Le potentiel du plateau caractéristique de la réaction biphasée varie en effet avec la taille des particules nanométriques (effet de l'énergie de surface). Une large distribution de particules nanométriques peut donc mener au remplacement d'un plateau de potentiel par une évolution continue de celui-ci, alors que la réaction reste de type mécanisme biphasé. Les travaux de Nazar et al. sur LiFePO_4 ont d'ailleurs confirmé ces résultats [26].

III.4. Conclusion

Nous avons décrit la synthèse du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ par voie hydrothermale. Sa structure consiste en un réseau tridimensionnel : des octaèdres FeO_6 de fer(III) partagent des sommets pour former des chaînes orientées selon l'axe b . Ces chaînes sont interconnectées par des tétraèdres PO_4 , de manière à ce que le réseau ainsi créé présente des tunnels, orientés selon les axes a et c ; ces derniers contenant les atomes de lithium. Les atomes d'hydrogène sont liés aux atomes d'oxygène O(3) partagés par deux octaèdres FeO_6 adjacents. Ces résultats, obtenus grâce à la diffraction des neutrons, ont ensuite été confirmés par des calculs théoriques (GGA + U). Ces calculs prédisent un site de lithium Li(2) plus stable dans LiFePO_4F (à température ambiante le site Li(1) peut aussi être occupé partiellement), tandis que dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, du fait de l'existence de répulsions électrostatiques plus importantes entre l'ion Li^+ en site Li(2) et l'ion H^+ , le site Li(1) est le plus

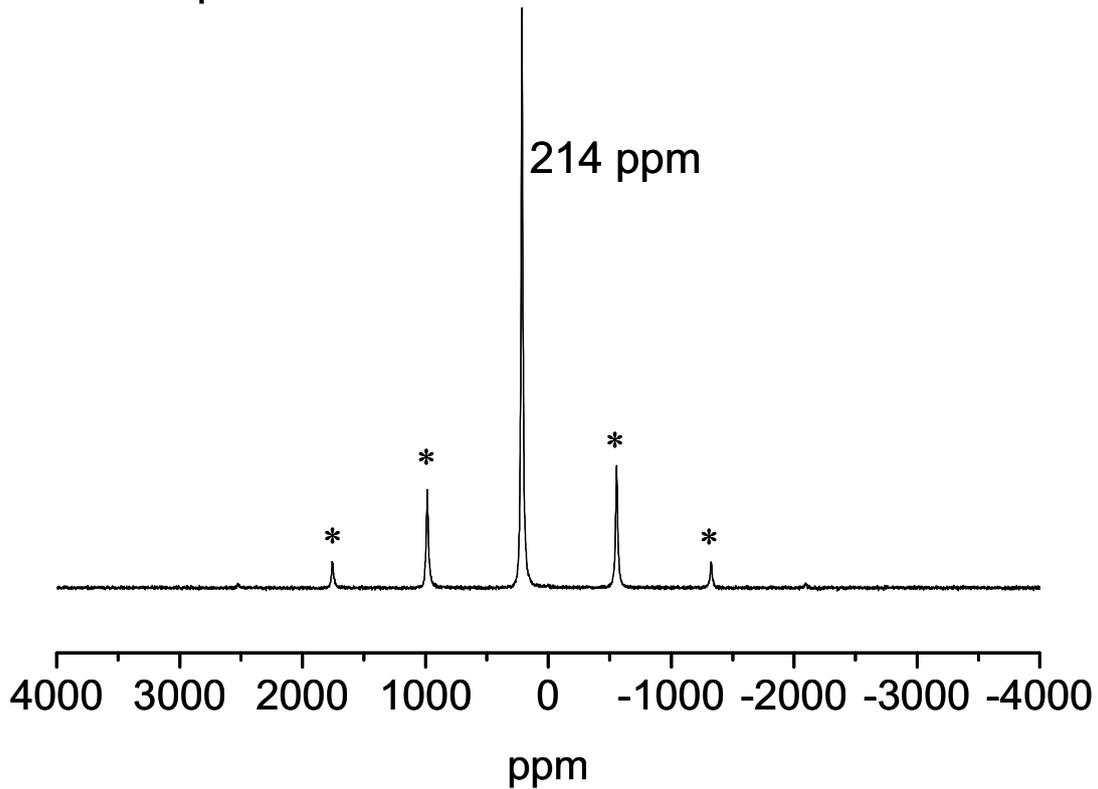
stable et le seul à être occupé. Enfin, une activité électrochimique intéressante a pu être observée pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, avec une capacité d'environ 100 mAh.g^{-1} et un potentiel de décharge de 2.4 V (vs. Li^+ / Li) ; le comportement et les performances électrochimiques pouvant varier fortement avec la température de synthèse du matériau actif.

Bibliographie du Chapitre III

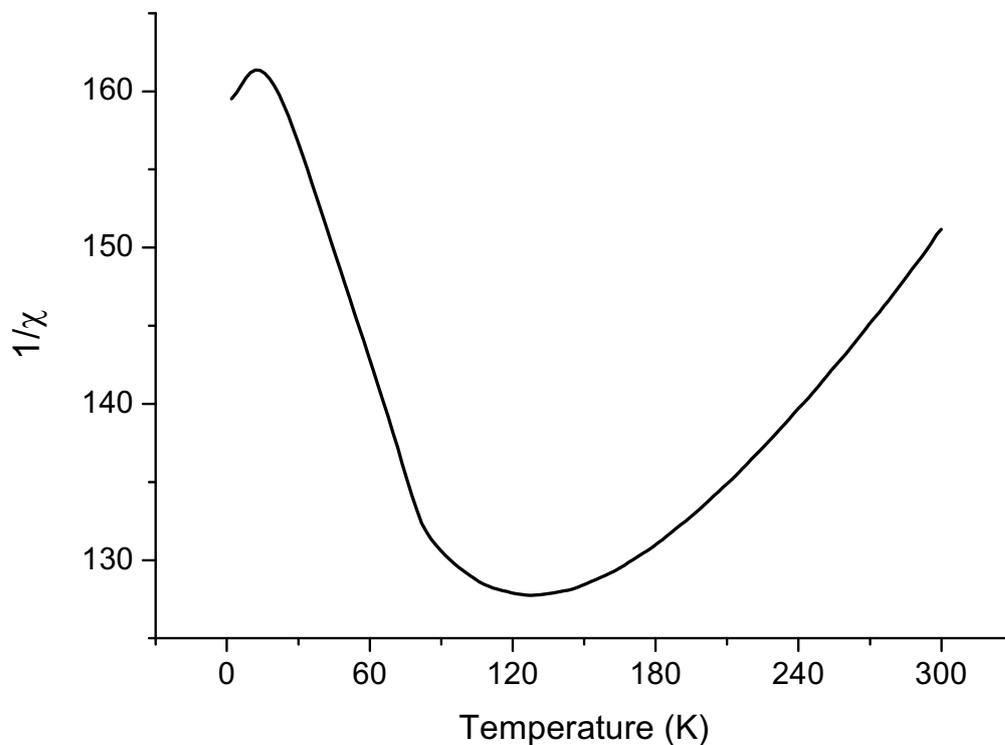
- [1] V.I. Simonov and N.V. Belov, *Kristallografiya* **3**, 429 (1958).
- [2] W.H. Baur, *Acta Cryst.* **12**, 988 (1959).
- [3] L.A. Groat, B.C. Chakoumakos, D.H. Brouwer, C.M. Hoffman, C.A. Fyfe, H. Morell and A.J. Schultz, *American Mineralogist* **88**, 195 (2003).
- [4] A.C. Roberts, P.J. Dunn, J.D. Grice, D.E. Newbury, W.L. Roberts, *Powder Diffraction*, **3**(2), 93 (1988).
- [5] E.A. Genkina, Y.K. Kabalov, B.A. Maksimov and O.K. Mel'Nikov, *Kristallografiya* **29**, 50 (1984).
- [6] O.V. Yakubovich and V.S. Urusov, *Geochemistry International* **35** (7), 630 (1997).
- [7] Barker et al., *Patent No.: US 6,855,462 B2* (2005).
- [8] N. Recham, J-N. Chotard, J-C. Jumas, L. Laffont, M. Armand, and J-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **22**, 1142 (2010).
- [9] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1394 (2003).
- [10] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1670 (2004).
- [11] J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi and J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1776 (2005).
- [12] J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi and J.L. Swoyer, *J. Power Sources* **146**, 516 (2005).
- [13] S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Comm.* **3**, 505 (2001).
- [14] S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Comm.* **4**, 239 (2002).
- [15] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten.* **2**, 98 (1918).
- [16] I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244 (1985).
- [17] H. Yahla, A. Boukra, M. Belhakem, P.E. Lippens, *Solid State Communications* **149**, 2202 (2009).
- [18] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S.A. Speakman, W.C. Carter, and Y.-M. Chiang, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1115 (2007).

- [19] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J-M. Tarascon and C. Masquelier, *Nature Materials* **7**, 741 (2008).
- [20] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, and P.R. Slater, *Chem. Mater.* **17**, 5085 (2005).
- [21] J. Maier and R. Amin, *J. Electrochem. Soc.* **155**(4), A339 (2008).
- [22] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher and J-M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* **15**, 1263 (2005).
- [23] M.A. Reddy, M.S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U.V. Varadaraju, B. Raveau, *Electrochem. Comm.* **8**, 1299 (2006).
- [24] M. Wagemaker, W.J.H. Borghols, and F.M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4323 (2007).
- [25] A. Van der Ven, M. Wagemaker, *Electrochem. Comm.* **11**, 881 (2009).
- [26] K.T. Lee, W.H. Kan, and L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6044 (2009).

Annexes du Chapitre III



Annexe III.1 : Spectre RMN-MAS du ${}^7\text{Li}$ de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ enregistré à 100 MHz avec une vitesse de rotation de 30 kHz (* = bande de rotation).



Annexe III.2 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température enregistrée pour $5 < T < 350$ K et $H = 1$ T, pour la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$.

Chapitre IV

Etude de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

IV.1. Introduction

Au cours du Chapitre 3, nous nous sommes intéressés au système tavorite $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, avec l'idée de former la phase isostructurale LiFePO_4F [1], comme observée pour le système à l'aluminium $\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$ [2]. Si cette phase n'a pas pu être obtenue au cours de cette étude, nous avons en revanche synthétisé un nouveau phosphate de fer (III) hydraté $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Plusieurs études traitant de l'insertion électrochimique de lithium dans des phosphates hydratés sont reportées dans la littérature [3-9], telles que celles pour $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n = 2$ [3, 4] et $n = 4$ [3]). Comme décrits en particulier pour $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9] et $\text{FeVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10], la présence de molécules d'eau dans la structure des matériaux n'affecte aucunement leurs performances électrochimiques vis-à-vis de l'insertion ou de la désinsertion de lithium. Toutefois, la présence de ces molécules d'eau pourrait être problématique au regard de la sécurité (en cas de libération de molécules H_2O , il pourrait se produire une réaction avec l'électrolyte conduisant à la formation de HF).

Dans ce chapitre, nous décrirons donc en détail la caractérisation chimique et structurale de ce nouveau matériau de type phosphate et nous nous attarderons en particulier sur la localisation des atomes d'hydrogène au sein de la structure. Les premiers tests électrochimiques de batteries au lithium, utilisant $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme matériau d'électrode positive, seront également donnés.

De la même manière, les matériaux $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ et $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dont les synthèses sont décrites dans la littérature, ont été synthétisés en vue d'évaluer leurs performances électrochimiques en batterie au lithium. Les résultats obtenus seront également présentés au cours de ce chapitre.

IV.2. Synthèse de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée en deux étapes. La première étape consiste en une synthèse par voie hydrothermale du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, cette synthèse étant décrite en détail dans le Chapitre 3 et dans la référence [1]. $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou H_2FeOPO_4) a

ensuite été obtenu à partir de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (ou HLiFeOPO_4) par un échange ionique Li^+ / H^+ . Une suspension de poudre de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ dans l'eau a été préparée et maintenue à température modérée ($\sim 60^\circ\text{C}$), avec un excès ($\text{H}^+ / \text{Li}^+ \sim 4$) d'acide nitrique (65%, J.T. Baker), durant une semaine. Comme attendu, la mesure de la valeur finale du pH a révélé un pH très acide (compris entre 0 et 1). La phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ainsi obtenue était pure. Il est à noter que la synthèse de ce nouveau matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut également être réalisée dans une solution de méthanol ou d'éthanol, en conservant les mêmes conditions de synthèse (concentration d'acide et temps de réaction).

Le solide de couleur gris-vert pâle a été récupéré par filtration, puis séché à 80°C durant une nuit. Cet échange est, en outre, réversible : une suspension de poudre de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans une solution aqueuse de chlorure de lithium (LiCl), maintenue à température modérée ($\sim 60^\circ\text{C}$), mène à la formation de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ par un échange ionique H^+ / Li^+ . Il est à noter que la déprotonation totale du matériau, dans le but d'obtenir $\text{Li}_2\text{FeOPO}_4$ a été tentée, mais sans succès.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.a. Le système au fer $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{LiFePO}_4(\text{OH})$

IV.3.a-i. Analyses chimiques

Afin de confirmer la composition chimique du matériau synthétisé, les rapports molaires Li / P et Fe / P ont été déterminés par des analyses ICP – OES. Le rapport Fe / P a été trouvé égal à 1.03(1), tandis qu'aucune présence de lithium n'a pu être détectée (concentration inférieure à la limite de détection), prouvant ainsi que l'échange ionique Li^+ / H^+ était bien total. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CHNS) a pour sa part révélé la présence de 1.85(5) H par unité formulaire, ce qui est légèrement inférieur à la valeur attendue (à savoir 2). Toujours avec la même intention de confirmer la composition chimique de l'échantillon, la teneur en eau a été déterminée grâce à une analyse thermogravimétrique (ATG). Le matériau a tout d'abord été chauffé à la vitesse de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 120°C et maintenu à cette température durant douze heures, afin d'évaporer les

molécules d'eau adsorbées à la surface des particules. Cette perte de masse préliminaire représente 0.54 % de la masse totale. Le matériau a ensuite été chauffé, toujours à $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à 800°C . L'ensemble de l'analyse a été réalisé sous oxygène sec. La courbe de perte de masse est donnée en Figure IV.1. La perte de masse totale est de 10.9%, ce qui, en supposant qu'elle corresponde en totalité à de l'eau de structure, représente 1.03 H_2O par FePO_4 . Il est à noter que la perte de masse a lieu en plusieurs étapes, suggérant l'existence de phases intermédiaires. Celles-ci ont fait l'objet d'une étude détaillée, dont les résultats sont présentés dans le Chapitre 3.

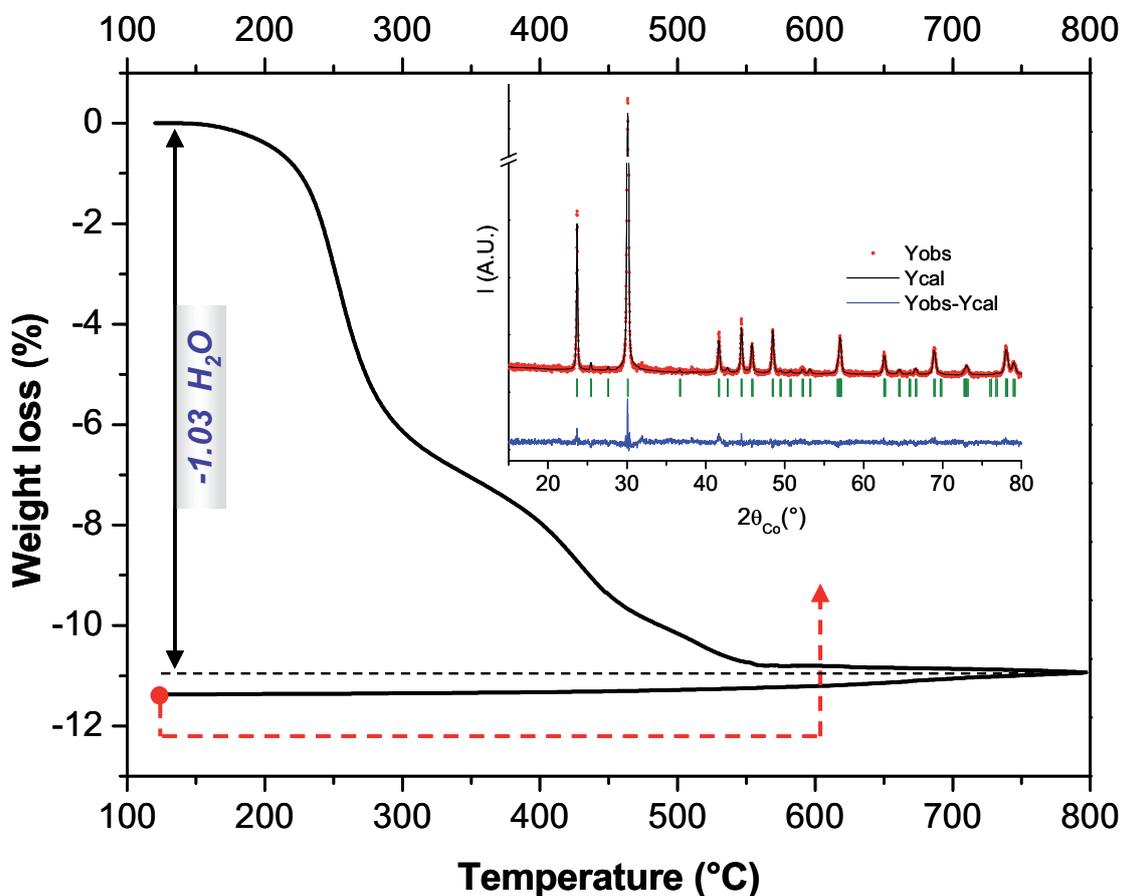


Figure IV.1 : Courbe de perte de masse observée durant l'analyse thermogravimétrique, sous oxygène sec, du matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour le matériau récupéré après refroidissement est donné en insert.

Le matériau obtenu après déshydratation complète de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (chauffé jusqu'à 800°C et refroidi à température ambiante) a été analysé par diffraction des rayons X. Son diffractogramme est donné en insert de la Figure IV.1 et, comme le montre clairement le

résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld, il correspond au FePO_4 de type quartz α décrit dans le groupe d'espace $P3_121$ [11]. Au vu de l'ensemble des résultats obtenus grâce à ces analyses chimiques, il semble donc approprié de décrire le matériau formé par échange ionique Li^+ / H^+ dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ comme étant $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

IV.3.a-ii. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X (DRX) des matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenus purs sont comparés à la Figure IV.2. La réaction d'échange, de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ à $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, conduit à une augmentation de la symétrie du groupe d'espace triclinique $P-1$ au groupe d'espace monoclinique $C2/c$. La nouvelle phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a pu être parfaitement indexée à l'aide du groupe d'espace $C2/c$, par analogie avec les phases déjà décrites dans la littérature $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12] et $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13], phases qui sont isotypes de la nôtre. Les pics de diffraction relativement étroits suggèrent que le matériau est plutôt bien cristallisé. La largeur moyenne à mi-hauteur (FWHM) de trois réflexions représentatives, à savoir (110), (020) et (111) ont été déterminées à l'aide d'un logiciel de simulation de profil ; les tailles des domaines de cohérence, déduites approximativement de la formule de Scherrer [14], sont données dans le Tableau IV.1. Elles semblent indiquer que, quelle que soit la direction cristallographique, la taille du domaine de cohérence est relativement uniforme (environ 45 nm). D'après les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) donnés à la Figure IV.3, les particules ont principalement une forme de bâtonnets ou de plaquettes et forment des agrégats non uniformes d'environ 1 à 2 μm de long et 500 nm d'épaisseur. Sur le plus gros grossissement, perpendiculairement au bâtonnet, on distingue de petits domaines ayant une taille d'environ 50 à 100 nm ; ces domaines sont dans la gamme de taille des domaines de cohérence, estimée à l'aide de la formule de Scherrer à partir d'une analyse grossière des données de diffraction des rayons X.

D'autre part, la comparaison avec les clichés MEB du précurseur $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, révèle que la taille des particules primaires a été légèrement réduite durant la réaction d'échange, en parallèle également d'une diminution de la taille des domaines de cohérence

qui a été estimée approximativement à environ 70 nm pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (cf Chapitre 3 et référence [1]). La procédure mise en œuvre pour analyser le diffractogramme de poudre de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Rietveld a déjà été décrite en détail au Chapitre 3 et dans la référence [1].

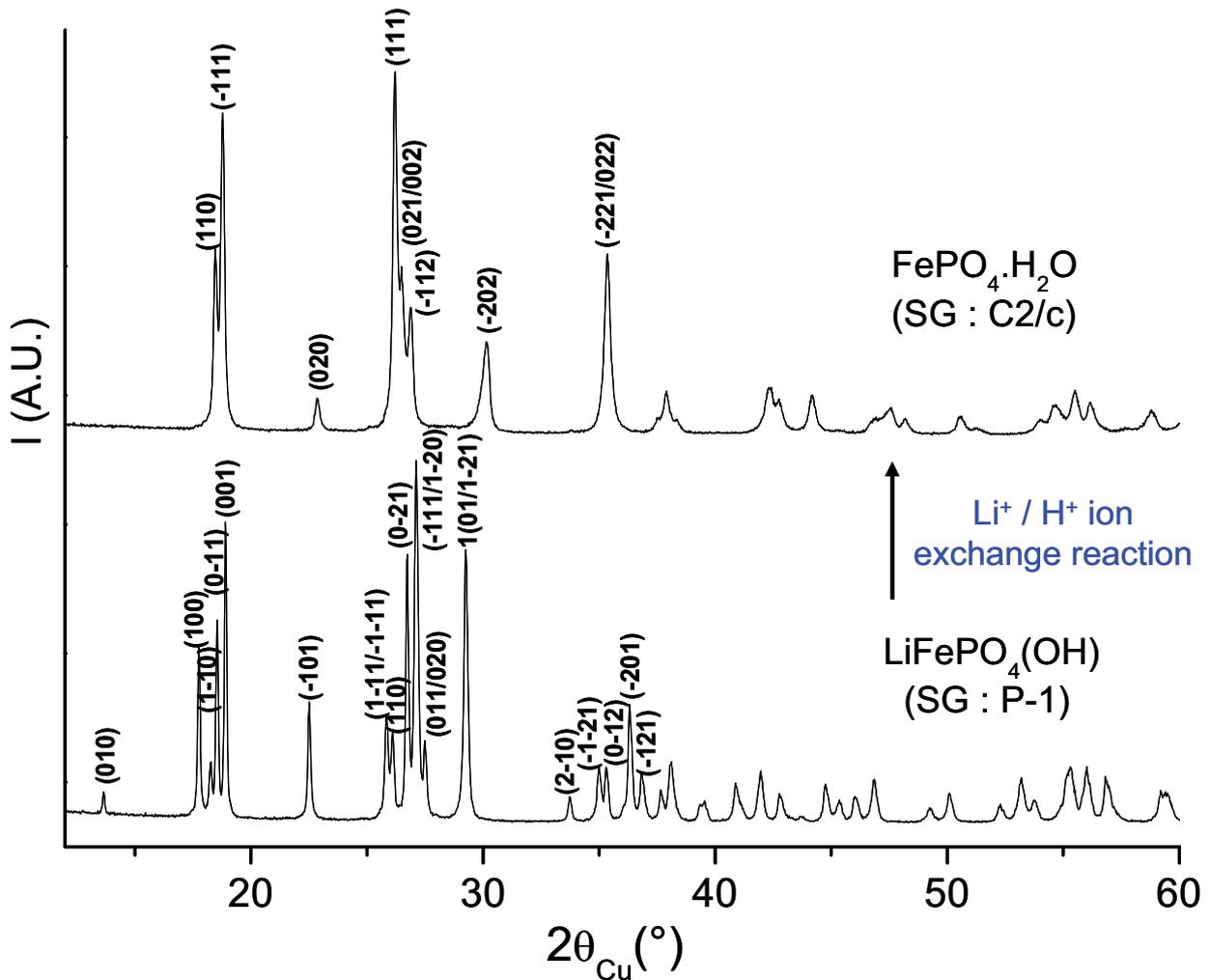


Figure IV.2 : Diffractogrammes des rayons X des phases $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(hkl) indexation	Position 2θ (°)	FWHM (° 2θ)	L (nm)
(110)	18.70	0.19	45
(020)	23.08	0.22	35
(111)	26.41	0.18	50

Tableau IV.1 : Comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM) déterminées pour trois réflexions choisies du DRX de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les tailles des domaines de cohérence (L) ont été estimées à l'aide de la formule de Scherrer.

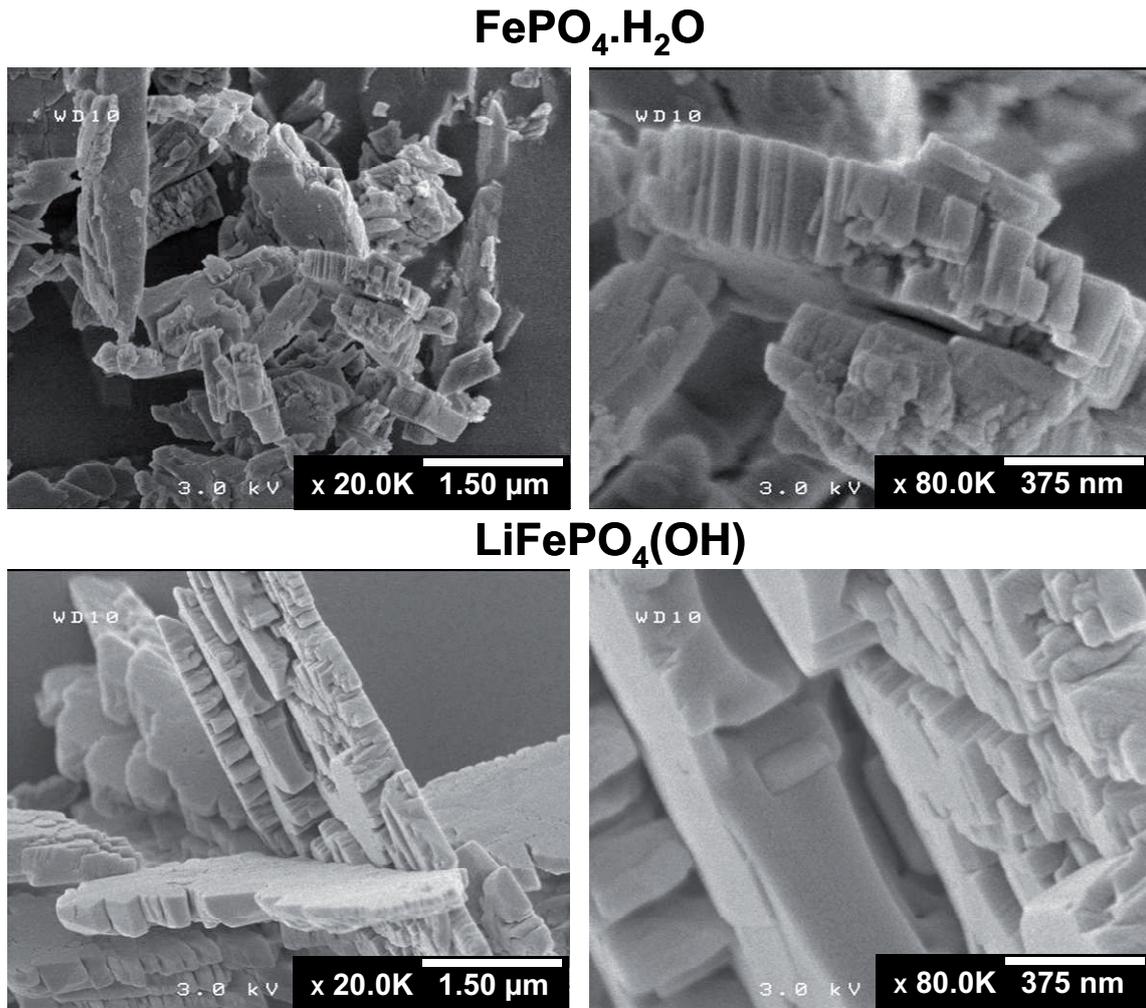


Figure IV.3 : Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$.

29 paramètres ont été affinés (sur la base de 292 réflexions), en considérant une fonction polynomiale afin de modéliser le fond continu et une fonction de type pseudo-Voigt pour décrire le profil. Le point de départ choisi pour l'affinement était le modèle structural proposé par Vaughey et al. pour $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12] (en remplaçant le vanadium par du fer), à savoir $(\text{Fe})_{4c}\{(\text{P})_{4e}(\text{O}(1)_{8f})(\text{O}(2)_{8f})\}(\text{O}(3))_{4e}$ avec l'atome de fer occupant la position spéciale 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0), l'atome de phosphore une position 4e (0, y, $\frac{1}{4}$), deux atomes d'oxygène des positions 8f (x, y, z) et un troisième atome d'oxygène une position 4e (0, y, $\frac{1}{4}$). La Figure IV.4 montre le résultat de cet affinement, les facteurs de reliabilité correspondant étant $R_{\text{wp}} = 17.9 \%$ et $R_{\text{Bragg}} = 7.2 \%$. Les paramètres de maille ainsi déterminés sont $a = 6.708(2) \text{ \AA}$, $b = 7.761(2) \text{ \AA}$, $c = 7.382(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 115.08(2)^\circ$ ($V = 348.1(2) \text{ \AA}^3$).

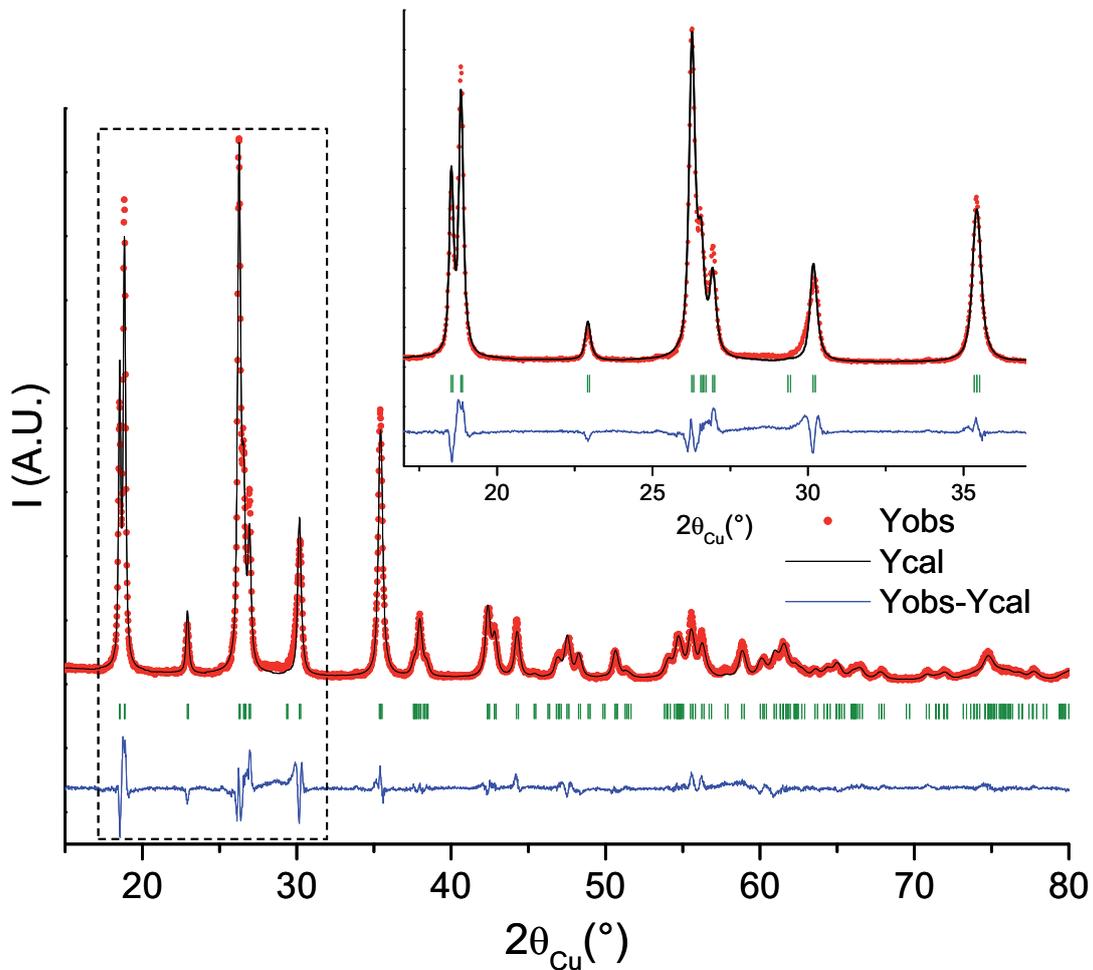


Figure IV.4 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $16\text{-}31^\circ$ (2θ) est également donné.

IV.3.a-iii. Diffraction des neutrons

Afin de localiser précisément les atomes d'hydrogène dans la structure de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, il était nécessaire de réaliser une étude en diffraction des neutrons. L'avantage principal de la diffraction des neutrons est que le pouvoir diffractant de l'hydrogène est nettement plus élevé qu'en diffraction des rayons X ; il est de ce fait possible de le localiser avec précision. De plus, l'atome d'hydrogène possède une longueur de Fermi négative, égale à $-0.3739 \cdot 10^{-12}$ cm, tandis que celles des atomes de fer, phosphore et oxygène sont positives. D'un point de vue pratique, cela signifie concrètement que la position de l'hydrogène apparaît avec une densité négative sur les cartes de Fourier différence.

L'affinement structural du diffractogramme des neutrons par la méthode de Rietveld a été mené, dans un premier temps, en prenant en compte les résultats obtenus grâce à l'affinement du diffractogramme des rayons X, c'est-à-dire en fixant le modèle structural à $(\text{Fe})_{4c}\{(\text{P})_{4e}(\text{O}(1))_{8f}(\text{O}(2))_{8f}\}(\text{O}(3))_{4e}$ (groupe d'espace C2/c) et en considérant tous les paramètres structuraux déterminés précédemment à partir du DRX. Comme décrit en détail dans le Chapitre 3 et dans la publication [1], les cartes de Fourier différence ont été calculées afin de localiser l'atome d'hydrogène dans la structure. Comme le montre la Figure IV.5, une densité résiduelle négative a été trouvée en position 8f (~0.401, ~0.040, ~0.291). La position affinée pour l'atome d'hydrogène est finalement (0.406(4), 0.043(3), 0.295(3)). Le résultat de l'affinement du diffractogramme des neutrons par la méthode de Rietveld est donné à la Figure IV.6. La minimisation de la différence d'intensité ($I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}$) et les facteurs de reliabilité $R_{\text{wp}} = 9.3 \%$ et $R_{\text{Bragg}} = 4.9 \%$ ont été nettement améliorés et apparaissent satisfaisants. En outre, aucune densité résiduelle significative n'a été détectée sur la carte de Fourier, prouvant ainsi que la structure de FePO₄.H₂O a été résolue. Les paramètres structuraux ainsi déterminés sont donnés dans le Tableau IV.2 et la représentation de la structure de FePO₄.H₂O sur la Figure IV.7a. Le squelette de la structure consiste en un réseau tridimensionnel, isostructural de celui de LiFePO₄(OH) décrit précédemment (Chapitre 3 et référence [1]) et donné pour comparaison à la Figure IV.7b.

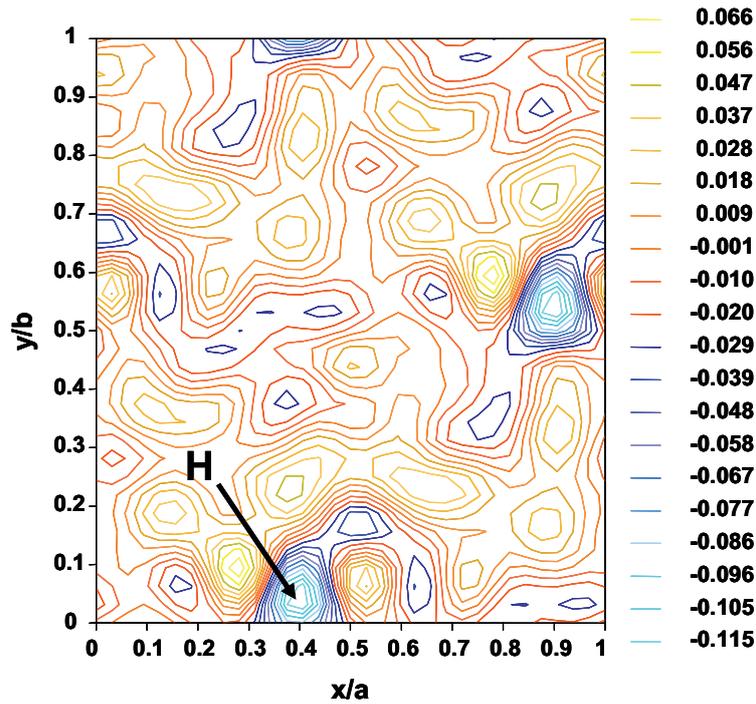


Figure IV.5 : Carte de Fourier différence montrant la densité nucléaire résiduelle dans le plan (a,b) , en ne considérant que les atomes de Fe, P et O dans le modèle structural, à $z \sim 0.291$.

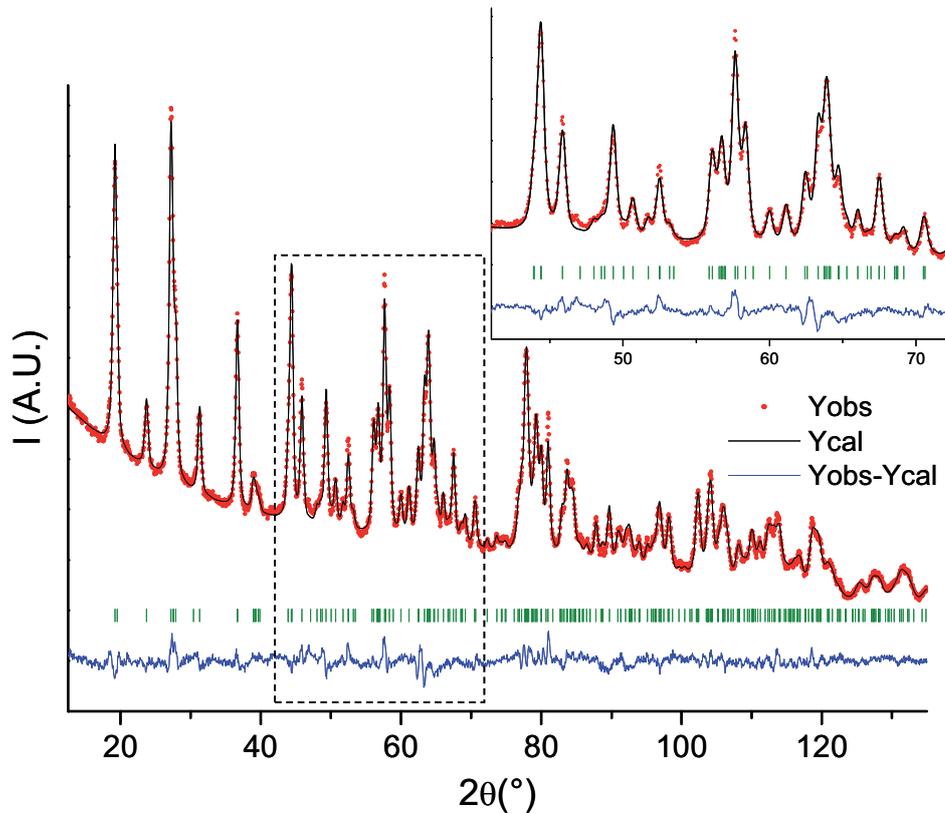


Figure IV.6 : Comparaison des diffractogrammes neutrons expérimental et calculé de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $41\text{-}72^\circ$ (2θ) est également donné.

FePO ₄ .H ₂ O						
Space group: C2/c						
$a = 6.708(2) \text{ \AA}$						
$b = 7.761(2) \text{ \AA}$ $\beta = 115.08(2)^\circ$ $V = 348.1(2) \text{ \AA}^3$						
$c = 7.382(2) \text{ \AA}$						
Atom	Site	Wyckoff position			Occupancy	B _{iso}
Fe	4c	¼	¼	0	1	0.9(2)
P	4e	0	0.090(2)	¼	1	0.7(3)
O(1)	8f	0.205(2)	-0.030(2)	0.348(2)	1	0.9(2)
O(2)	8f	0.035(2)	0.198(1)	0.098(2)	1	1.0(2)
O(3)	4e	0	0.614(2)	¼	1	1.0(3)
H	8f	0.406(4)	0.043(3)	0.295(3)	1	3.7(4)
Conditions of the run						
Wavelength					1.5946(1) Å	
Temperature					300 K	
Angular range					0° ≤ 2θ ≤ 160°	
Number of points					3194	
Zero-shift (2θ)					0.04(2)°	
Number of fitted parameters					35	
Profile parameters						
pseudo-Voigt function						
$\eta = 0.70(6)$						
$U = 0.6(1)$						
$V = -0.6(1)$						
$W = 0.45(4)$						
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution						
$R_{wp} = 9.3 \%$; $R_{Bragg} = 4.9 \%$; $Scor = 3.6$						

Tableau IV.2 : Paramètres structuraux et de profil obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme des neutrons enregistré pour la phase FePO₄.H₂O.

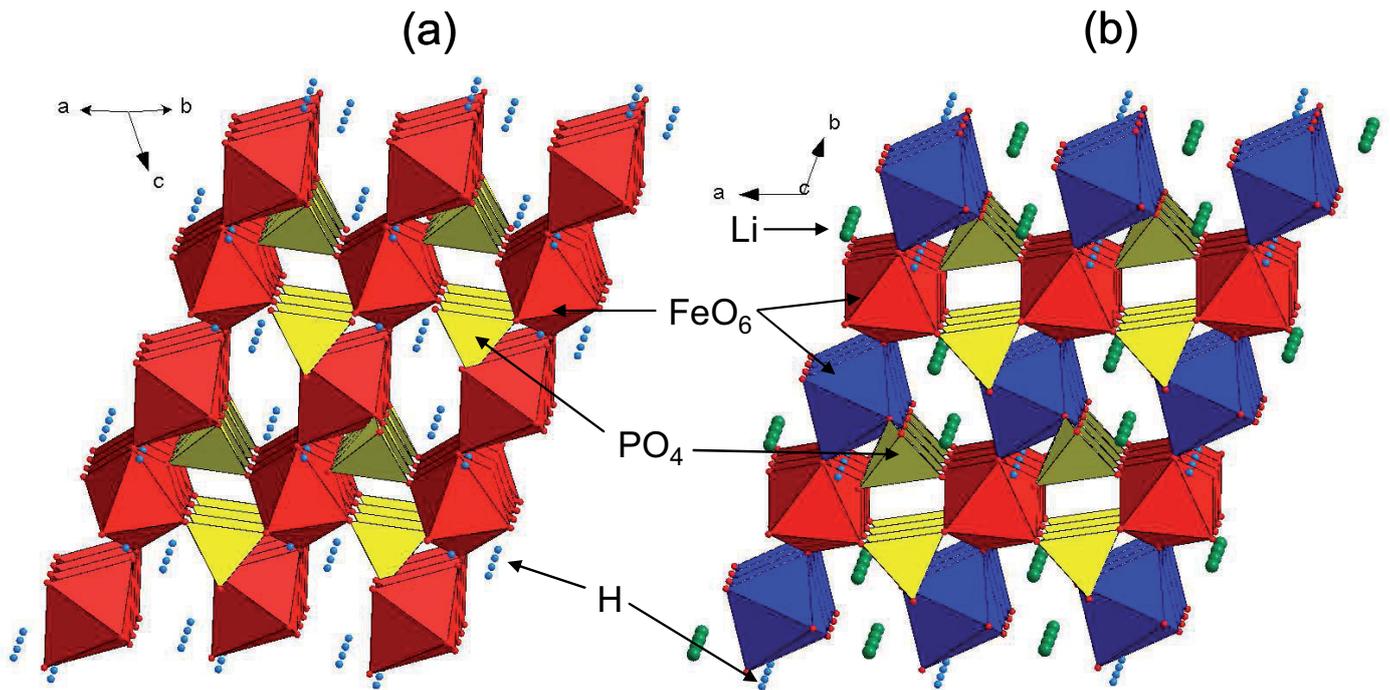


Figure IV.7 : Comparaison des structures de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) et $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (b).

Dans la structure de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, des octaèdres FeO_6 partagent des sommets et forment ainsi des chaînes selon la direction $[101]$. Ces chaînes sont interconnectées par des tétraèdres PO_4 , formant ainsi des tunnels selon les directions $[110]$ et $[-110]$. Il n'existe qu'un seul type d'octaèdres FeO_6 dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, contrairement à $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ où deux types d'octaèdres FeO_6 étaient observés. Dans la structure de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, les chaînes d'octaèdres FeO_6 sont selon l'axe b et les deux tunnels selon les axes a et c . Pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, il apparaît clairement que les deux atomes d'hydrogène sont liés à l'atome d'oxygène $\text{O}(3)$, c'est-à-dire à l'oxygène partagé par deux octaèdres FeO_6 adjacents.

Dans le Tableau IV.3, les différentes distances interatomiques des deux structures sont comparées. La longueur de la liaison $\text{O} - \text{H}$ varie légèrement : elle est de $1.00(1) \text{ \AA}$ dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec un angle $\text{H} - \text{O}(3) - \text{H}$ de 112.6° , contre 104.5° pour l'eau libre) et de $0.97(1) \text{ \AA}$ dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, en bon accord avec la littérature (0.96 \AA pour l'eau libre). Dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'atome de phosphore se trouve au centre d'un tétraèdre avec des distances $\text{P} - \text{O}$ comprises entre 1.50 et 1.56 \AA , légèrement plus distordu ($\Delta = 3.8 \times 10^{-4}$) que dans

$\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ ($\Delta = 4.2 \times 10^{-5}$), avec des distances P – O comprises entre 1.54 et 1.56 Å. Toutefois, la principale différence entre ces deux structures se trouve au niveau des octaèdres FeO_6 . Dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les cations de fer se situent au sein d'octaèdres très distordus ($\Delta = 2.8 \cdot 10^{-3}$), avec des distances Fe – O allant de 1.91 à 2.17 Å et particulièrement allongées selon la direction des chaînes de FeO_6 . Ces octaèdres FeO_6 sont bien plus distordus que ceux observés dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ ($\Delta \text{Fe}(1)\text{O}_6 = 1.7 \cdot 10^{-5}$ avec des distances Fe – O comprises entre 2.00 et 2.02 Å et $\Delta \text{Fe}(2)\text{O}_6 = 2.7 \cdot 10^{-4}$ avec des distances Fe – O comprises entre 1.96 et 2.03 Å). Deux paramètres principaux sont a priori à l'origine de la différence observée entre ces deux structures.

Premièrement, les deux atomes d'hydrogène liés à l'atome d'oxygène pontant O(3) dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (contre un seul dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$) forment une molécule de type « H_2O isolée », qui affaiblit considérablement la liaison Fe – O(3) (le long de la chaîne des FeO_6), entraînant ainsi une forte élongation de cette liaison. Une mesure d'aimantation (effectuée entre 5 et 350 K avec un champ magnétique de 1 T) a d'ailleurs été réalisée, afin de vérifier que la coordination du site de fer était bien de type octaédrique (FeO_6) et non pas plan carré (FeO_4). L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température est présentée en Annexe IV.1. Cette mesure a permis de révéler, comme dans le cas de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ un caractère antiferromagnétique à basse température pour la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La constante de Curie (C) déduite de cette mesure est égale à 2.60 (le moment effectif est lui égal à 4.56). Cette valeur peut être comparée aux valeurs théoriques des différentes coordinations possibles des ions Fe^{3+} , à savoir octaédrique (FeO_6 , C = 4.38), octaédrique allongée (FeO_6 , C = 1.88) et plan carré (FeO_4 , C = 0.38). Par comparaison entre la valeur théorique et les valeurs expérimentales, on déduit que les ions Fe^{3+} dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont bien une coordination octaédrique (distordue).

	FePO ₄ .H ₂ O		LiFePO ₄ (OH)	
FeO₆	Fe – O(2) (x2)	1.91(2) Å	Fe1 – O(2) (x2)	2.00(2) Å
	– O(1) (x2)	2.00(2) Å	– O(4) (x2)	2.01(2) Å
	– O(3) (x2)	2.17(2) Å	– O(3) (x2)	2.02(2) Å
	Average ($\langle d \rangle$)	2.03 Å	Average ($\langle d \rangle$)	2.01 Å
	Distorsion (Δ)	2.8×10^{-3}	Distorsion (Δ)	1.7×10^{-5}
PO₄	P – O(2) (x2)	1.50(2) Å	P – O(5)	1.54(2) Å
	– O(1) (x2)	1.56(2) Å	– O(4)	1.54(2) Å
	Average ($\langle d \rangle$)	1.53 Å	– O(2)	1.56(2) Å
	Distorsion (Δ)	3.8×10^{-4}	– O(1)	1.56(2) Å
			Average ($\langle d \rangle$)	1.55 Å
		Distorsion (Δ)	4.2×10^{-5}	
OH	O(3) – H	1.00(1) Å	O(3) – H	0.97(1) Å
2nd nearest O	O(3) – H ... O(1)	1.65(2) Å	O(3) – H ... O(1)	1.86(2) Å
HH	H – H (same O(3))	1.66(2) Å	H – H (tunnel)	2.65(2) Å
	H – H (tunnel)	2.82(2) Å		
Li environnement (LiO₅)			Li – O(3)	1.94(2) Å
			– O(1)	2.03(2) Å
			– O(2)	2.05(2) Å
			– O(5)	2.16(2) Å
			– O(1)'	2.22(2) Å
		Average ($\langle d \rangle$)	2.08 Å	
		Distortion (Δ)	2.3×10^{-3}	

Tableau IV.3 : Distances interatomiques dans FePO₄.H₂O et LiFePO₄(OH).

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

$\langle d \rangle$ la longueur de liaison moyenne et N le nombre de liaisons.

Deuxièmement, cette structure constituée de polyèdres partageant des sommets peut être aisément distordue afin de faciliter la formation de liaisons hydrogène. Ainsi, comme le montre la Figure IV.8, dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ l'atome d'hydrogène est très proche de l'atome d'oxygène O(1) avec une distance $\text{H} \cdots \text{O}$ de 1.65 Å, conduisant à la formation d'une liaison hydrogène forte compte tenu de la courte distance. Dans le matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, les liaisons hydrogène formées sont légèrement plus faibles du fait d'une distance plus longue (~ 1.86 Å) avec le second atome d'oxygène le plus proche, en bon accord avec une distorsion moins importante des polyèdres. Dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, ces liaisons hydrogène sont également moins nombreuses puisque la moitié des atomes d'hydrogène est remplacée par des atomes de lithium (par rapport à $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ces ions Li^+ plus gros (la liaison $\text{Li} - \text{O}$ est de l'ordre de 2 Å) empêchent également une distorsion coopérative importante de la structure.

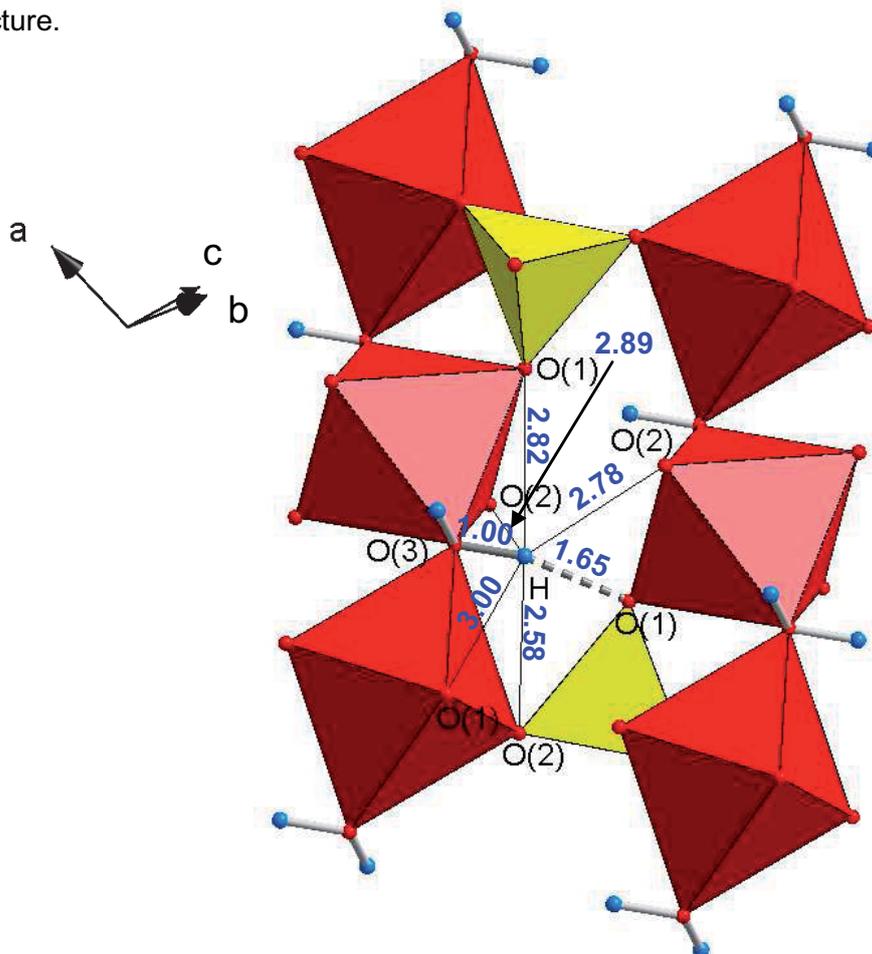


Figure IV.8 : Environnement de l'atome d'H dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, seules les distances $\text{H} - \text{O}$ inférieures à 3.0 Å sont données.

IV.3.a-iv. Spectroscopie Mössbauer

Une analyse par spectroscopie Mössbauer a été réalisée, le spectre obtenu pour la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est présenté en Figure IV.9a. Aucune trace de fer divalent ni d'impureté magnétique n'a pu être détectée dans la limite du seuil de détection de la technique. Afin de parvenir à une bonne minimisation de la différence entre les spectres expérimental et calculé, et plus particulièrement pour prendre en compte la forte asymétrie du spectre, celui-ci a été calculé comme une distribution de doublets quadripolaires, la largeur à mi-hauteur étant fixée à la valeur attendue de 0.30 mm.s^{-1} . Le spectre présente deux caractéristiques particulières, avec d'une part cette forte asymétrie du doublet quadripolaire et d'autre part la présence d'« ailettes » (indiquées par des flèches sur la Figure IV.9a).

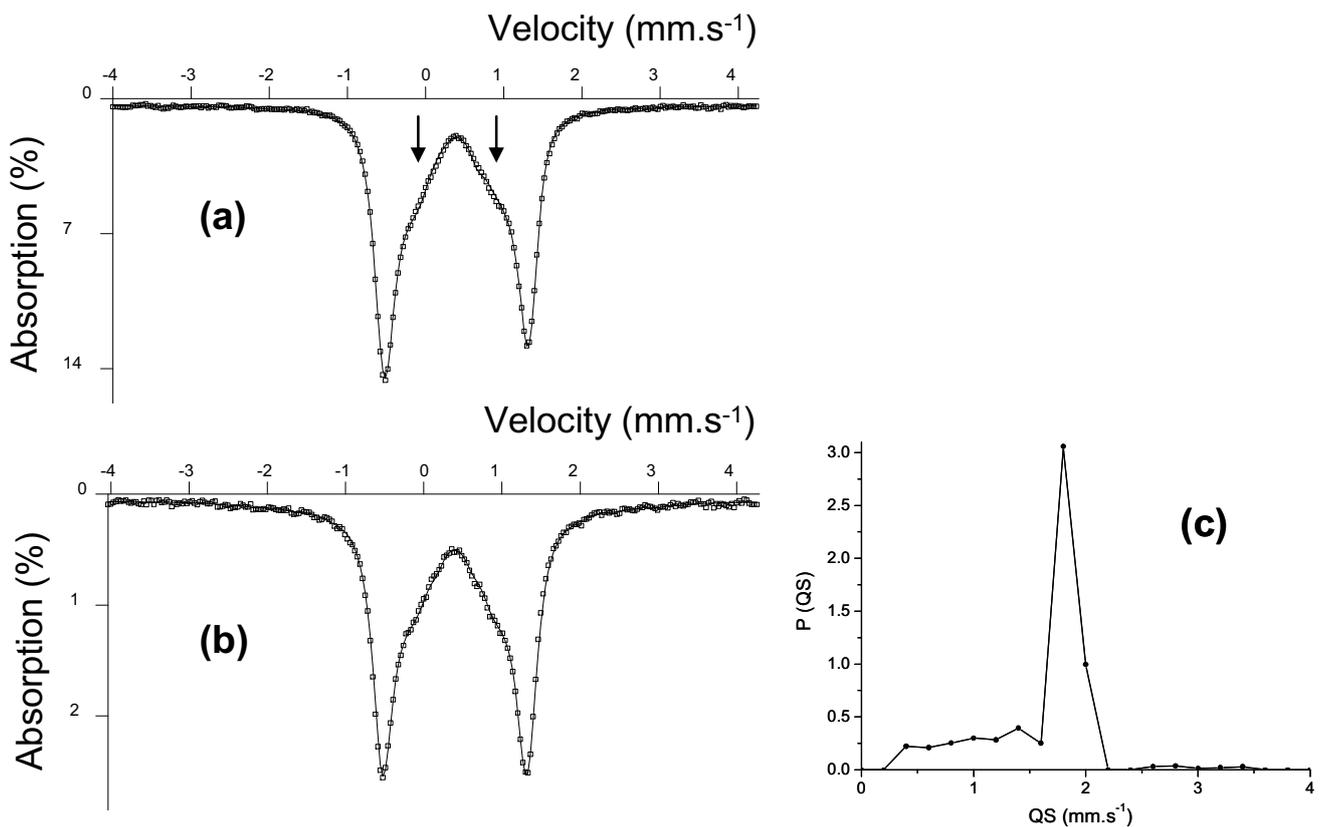


Figure IV.9 : Spectres Mössbauer obtenus pour le composé $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à $\theta = 0^\circ$ (a) et à l'angle magique ($\theta = 54.4^\circ$) (b), et distribution d'éclatements quadripolaires associé au spectre obtenu à l'angle magique (c).

L'origine la plus probable de la forte asymétrie du doublet est un effet de texture de l'échantillon. En effet, les clichés de MEB présentés à la Figure IV.3 montre que les particules de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont une forme de plaquettes et de bâtonnets, ce qui engendrerait une forte orientation préférentielle 2D et 1D de l'échantillon. Un enregistrement à l'angle magique ($\theta = 54.4^\circ$) en spectroscopie Mössbauer, qui permet en théorie de s'affranchir de cet éventuel effet de texture, a donc été réalisé. Le spectre ainsi obtenu est présenté à la Figure IV.9b. On constate que l'asymétrie du doublet a bel et bien disparu, l'hypothèse de l'effet de texture a donc été retenue.

Concernant les « ailettes », représentant environ 20% du spectre et toujours présentes sur le spectre enregistré à l'angle magique, plusieurs hypothèses ont été envisagées ; celles-ci sont :

- un échange Li^+/H^+ incomplet dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, conduisant soit à un mélange de phases ($\text{LiFePO}_4(\text{OH}) + \text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), soit à une phase de composition chimique $(\text{Li}_{1-x}\text{H}_x)\text{FePO}_4(\text{OH})$. Néanmoins dans le premier cas les ailettes devraient correspondre au doublet quadripolaire observé pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (voir Chapitre 3), ce qui n'est pas le cas. De même, dans les deux cas évoqués, nous observerions un signal en RMN du ^7Li , ainsi qu'une valeur non nulle en dosage élémentaire du Li (dans la limite de détection de la technique) or il n'en est rien. Ces deux hypothèses n'ont donc pas été retenues.

- un mélange de phases de type $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 1$, avec $n = 1$ majoritaire à 90%), mais là non plus les ailettes ne correspondent pas aux spectres Mössbauer des phases $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ (cristallisées) et $\text{FePO}_4 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ (amorphe) étudiées entre autres par Delacourt [15]. De plus, le calcul de la perte de masse en ATG n'aurait pas donné un résultat compatible avec la perte d'un groupement H_2O par FePO_4 . Cette hypothèse n'a donc pas non plus été retenue.

- l'existence de deux sites de fer (au lieu d'un seul attendu d'après l'étude structurale). Cependant, cela impliquerait d'attribuer à ce second site un déplacement isomérique très faible ($\delta = 0.05 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) correspondant à un cation Fe^{4+} en site octaédrique [16], donc d'envisager une oxydation des ions Fe^{3+} en Fe^{4+} conduisant à la formation d'un mélange de

phases (de type 80% $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 20% $\text{Fe}^{4+}\text{PO}_4(\text{OH})$) ou à une phase partiellement oxydée de type $(\text{H}_{0.80}\square_{0.20})\text{Fe}^{3+}_{0.80}\text{Fe}^{4+}_{0.20}\text{PO}_4(\text{OH})$. Cependant, l'obtention de Fe^{4+} au cours d'une synthèse à l'air et à « basse » température ($\sim 60^\circ\text{C}$) paraît relativement improbable. Cette hypothèse a donc également été écartée.

L'interprétation que nous avons finalement retenue pour expliquer ce spectre revient à ne considérer qu'une seule distribution, correspondant à un seul site cristallographique de Fe^{3+} en environnement octaédrique distordu (pour rappel, la distorsion moyenne du site avait été calculée, sur la base des données de DRX, égale à $2.8 \cdot 10^{-3}$) en bon accord avec un éclatement quadripolaire élevé ($\Delta^* = 1.58 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Si l'on compare cette valeur à celles observées dans le Chapitre 3 pour les deux sites de fer dans la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, à savoir $\Delta = 0.57$ et $0.67 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, on remarque que ces dernières sont bien plus faibles, en bon accord avec des environnements beaucoup moins distordus (les distorsions sont égales à $1.7 \cdot 10^{-5}$ et $2.7 \cdot 10^{-4}$) pour les ions fer. Notons également que l'éclatement quadripolaire est très sensible à une anisotropie du champ électrique, celle-ci étant difficile à comparer entre les deux phases. Seuls des calculs théoriques nous permettraient de mieux appréhender ce paramètre. En observant la distribution d'éclatements quadripolaires présentée à la Figure IV.9c, on constate que la distribution comporte en fait deux composantes : une composante majoritaire ($\sim 80\%$ de la distribution) possédant une faible largeur de $0.50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et une composante minoritaire ($\sim 20\%$ de la distribution) fortement distribuée avec une largeur de $1.35 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette composante minoritaire correspond à une distribution d'environnements autour du site de fer, due à la présence de défauts structuraux dans la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (l'affinement imparfait du DRX par la méthode de Rietveld est également compatible avec la présence de défauts structuraux). Ces défauts pourraient provenir en particulier de la méthode de synthèse utilisée (synthèse hydrothermale de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ puis échange Li^+ / H^+). Les paramètres caractéristiques finalement déduits de cet affinement, la valeur du déplacement isomérique (δ), ainsi que celle de l'éclatement quadripolaire (Δ), sont donnés dans le Tableau IV.4.

DIS	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ^* (mm/s)	Δ_{\max} (mm/s)	%	Site
1	0.407	0.30	1.58	1.87	100	Fe ³⁺ [O _h]

Tableau IV.4 : Paramètres Mössbauer affinés, obtenus pour la phase FePO₄.H₂O.

(δ = déplacement isomérique, Γ = largeur à mi-hauteur, Δ^* = éclatement quadripolaire moyen et Δ_{\max} = valeur de la composante principale).

IV.3.a-v. Spectroscopie IR-Raman

Des études ont également été menées en spectroscopie infrarouge et Raman, à la fois sur FePO₄.H₂O et sur LiFePO₄(OH), afin d'acquérir davantage d'informations sur leurs structures locales. Un dénombrement des modes normaux de vibrations optiques (en centre de zone de Brillouin) des deux matériaux a tout d'abord été réalisé. La décomposition en représentations irréductibles du groupe facteur est donnée dans le Tableau IV.5 pour FePO₄.H₂O et LiFePO₄(OH). En théorie, 27 modes sont attendus actifs en infrarouge et 24 en Raman pour les deux matériaux.

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme 200 – 4000 cm⁻¹, ceux obtenus en spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse sont donnés à la Figure IV.10a, ceux obtenus en diffusion Raman sont donnés à la Figure IV.10b. Dans la littérature, des attributions spectrales ont déjà été reportées pour certaines vibrations de matériaux phosphates (LiFePO₄, FePO₄ heterosite) [17-21]. Les bandes observées peuvent être réparties en différents domaines : celles situées au-dessus de 2300 cm⁻¹ sont attribuées aux modes d'élongation O – H ; celles comprises entre 900 et 1200 cm⁻¹ sont attribuées aux modes d'élongation des PO₄ ; la bande située autour de 800 cm⁻¹ n'a pas pu être attribuée avec certitude, mais pourrait être associée à un mode d'élongation Fe – O, dans le cas d'un enchaînement de type Fe – O – H ; les bandes comprises entre 350 et 600 cm⁻¹ peuvent être attribuées conjointement aux modes de déformation des PO₄ et aux vibrations des groupes Fe – O et Li – O ; enfin les bandes au-dessous de 350 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations du réseau. Au-dessous de 600 cm⁻¹, une attribution plus précise serait délicate, aussi ces deux derniers domaines ne seront pas discutés par la suite.

$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, factor group C_{2h}	$\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, factor group C_i
$\Gamma_{\text{opt}} = 11A_g \oplus 13B_g \oplus 13A_u \oplus 14B_u$	$\Gamma_{\text{opt}} = 24A_g \oplus 27A_u$
« gerade » and « ungerade » species are respectively Raman-active and infrared-active modes	

Tableau IV.5 : Dénombrements des modes normaux de vibrations optiques des matériaux $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$.

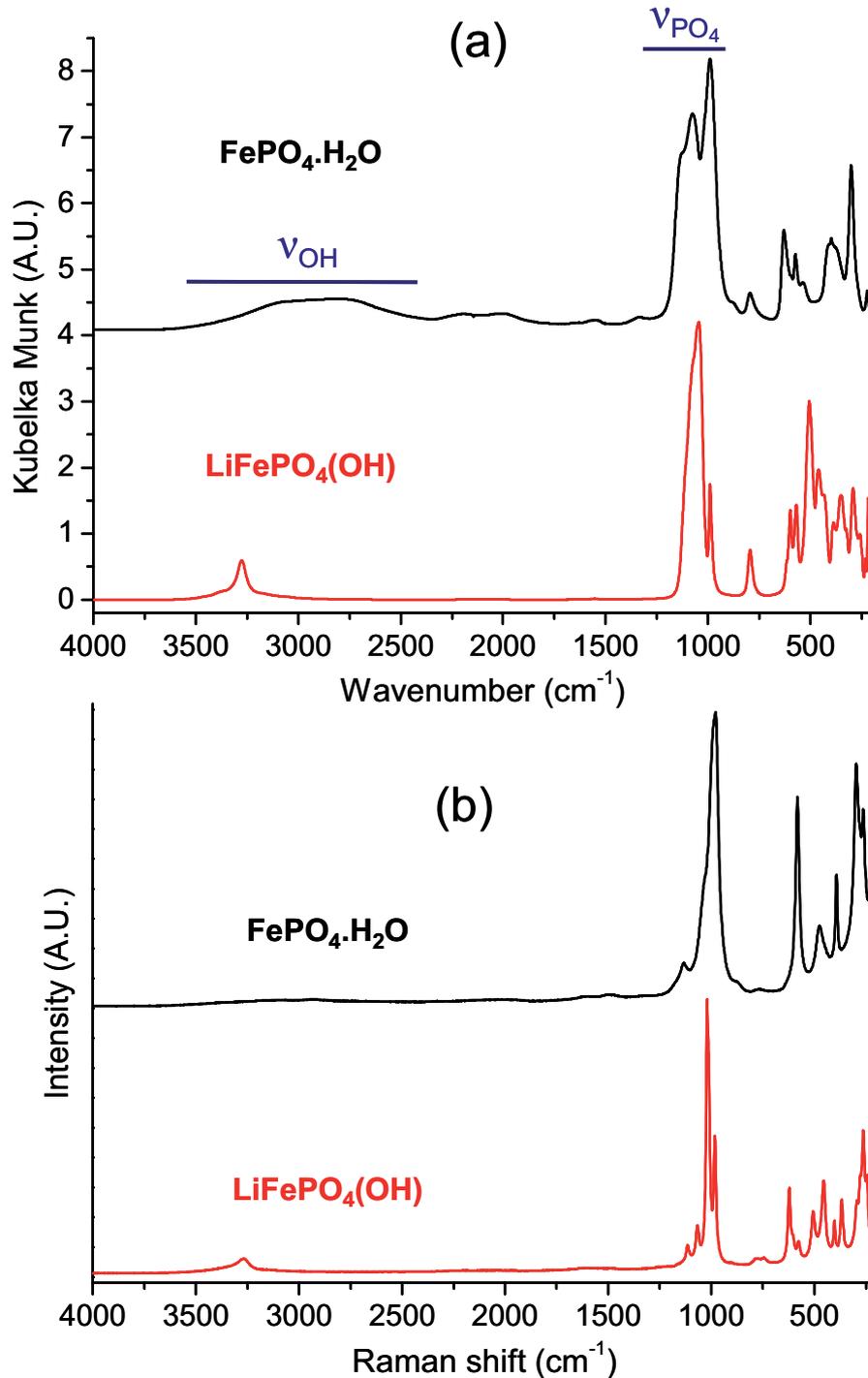


Figure IV.10 : Comparaison des spectres infrarouge (a) et Raman (b) des matériaux $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$.

Afin de faciliter l'analyse des spectres, dominés par les bandes d'élongation des PO₄ dans la région comprise entre 900 et 1200 cm⁻¹, une analyse par la méthode des corrélations a été réalisée pour ces modes, en corrélant le groupe ponctuel de l'ion PO₄ « libre » avec la symétrie de site du phosphore et le groupe facteur du matériau, à la fois pour FePO₄.H₂O et pour LiFePO₄(OH). Le résultat de cette analyse est présenté dans le Tableau IV.6. Comme indiqué dans ce tableau, pour les deux matériaux, le mode d'élongation symétrique (ν₁) de l'ion PO₄ "libre" génère une bande en infrarouge et une bande en Raman, tandis que le mode d'élongation antisymétrique (ν₃) en génère trois. Cette levée de dégénérescence est observée expérimentalement. Les spectres obtenus dans cette région ont été affinés à l'aide d'une fonction de type pseudo-Voigt, comme le montre la Figure IV.11. Les positions et les attributions des bandes sont rassemblées dans le Tableau IV.6.

Free PO ₄		FePO ₄ .H ₂ O				LiFePO ₄ (OH)			
Stretching modes	Point group, T _d	Site group, C ₂	Factor group, C _{2h}	Assignment	Wavenumber (cm ⁻¹)	Site group, C ₁	Factor group, C _i	Assignment	Wavenumber (cm ⁻¹)
Symmetric mode (ν ₁)	A ₁	A	A _g ⊕ A _u	A _{g-ν1}	980	A	A _g ⊕ A _u	A _{g-ν1}	983
				A _{u-ν1}	988			A _{u-ν1}	989
Antisymmetric mode (ν ₃)	F ₂	A ⊕ 2B	A _g ⊕ A _u ⊕ 2B _g ⊕ 2B _u	A _{g-ν3}	$\left\{ \begin{array}{l} 1004 \\ 1041 \\ 1134 \end{array} \right.$ (Δν ₃ = 130)	3A	3A _g ⊕ 3A _u	A _{g-ν3}	$\left\{ \begin{array}{l} 1018 \\ 1067 \\ 1114 \end{array} \right.$ (Δν ₃ = 96)
				2B _{g-ν3}				A _{u-ν3}	
2B _{u-ν3}	2B _{u-ν3}	$\left\{ \begin{array}{l} 1042 \\ 1077 \\ 1111 \end{array} \right.$ (Δν ₃ = 69)							

Tableau IV.6 : Résultat de l'analyse par la méthode des corrélations des modes d'élongation PO₄ et bandes infrarouge et Raman attribuées à ces modes pour FePO₄.H₂O et LiFePO₄(OH).

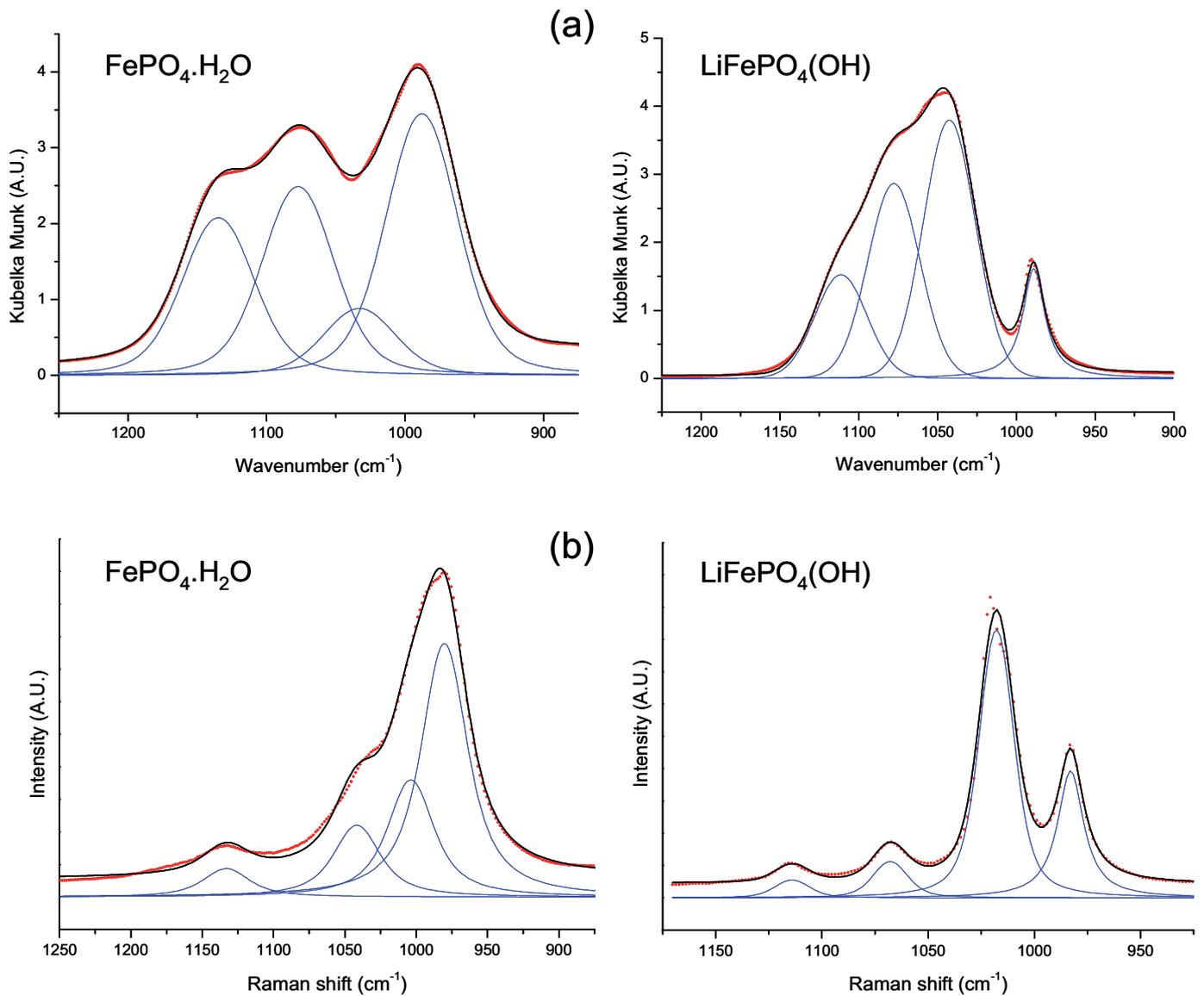


Figure IV.11 : Résultats de l'affinement, à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt, des spectres infrarouge (a) et Raman (b) pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ dans la région des modes d'élongation de PO_4 .

Le paramètre $\Delta\nu_3$ mentionné dans ce tableau est égal à la différence de nombre d'onde entre les bandes « ν_3 » situées aux nombres d'onde le plus élevé et le plus faible. Il apparaît clairement que $\Delta\nu_3$ est plus grand pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta\nu_3 = 103$ et 130 cm^{-1} respectivement en spectroscopies IR et Raman) que pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ ($\Delta\nu_3 = 69$ et 96 cm^{-1} respectivement en spectroscopies IR et Raman). Comme décrit dans le Tableau IV.3, les tétraèdres PO_4 sont bien plus distordus dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, tout

comme les octaèdres FeO_6 . L'éclatement Δ_{v_3} (dans les matériaux $A^I B^II X^V O_4$) est généralement associé à « une distribution inégale des forces de liaison au sein du groupement tétraédrique » [17], nous le corrélons à la distorsion des tétraèdres PO_4 .

Comme évoqué précédemment, les distances entre les atomes d'hydrogène et le second atome d'oxygène le plus proche, sont relativement courtes ($< 2 \text{ \AA}$) dans les deux matériaux, autorisant ainsi la présence de liaisons hydrogène ayant une forte influence sur la distorsion des octaèdres FeO_6 et des tétraèdres PO_4 , en particulier dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'observation du domaine des modes d'élongation OH, révèle que la bande étroite observée dans cette région sur les spectres IR et Raman pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ est typique d'un groupement hydroxyle. Cette bande est située à environ 3300 cm^{-1} ; le groupement OH étant influencé par son environnement (lorsqu'il est isolé, la bande apparaît à un nombre d'onde plus élevé, à savoir entre 3500 et 3700 cm^{-1} [22]). Le profil étroit de la bande indique en outre que les liaisons hydrogène sont plutôt faibles dans ce matériau. A l'inverse, la bande large observée entre 2300 et 3500 cm^{-1} pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en spectroscopie infrarouge, combinée à un signal extrêmement faible en spectroscopie Raman, est parfaitement en accord avec la présence de groupements OH_2 dans ce matériau. Le profil plus large de la bande indique dans ce cas la présence de liaisons hydrogène. Ces observations ont été confirmées par des mesures en spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (RTA), pour lesquelles le matériau est analysé sans aucune préparation de l'échantillon, prouvant ainsi qu'elles ne peuvent être attribuées à la poudre de CsI hydratée, mais bien aux matériaux étudiés.

IV.3.a-vi. Tests électrochimiques en batteries au lithium

$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été testé comme matériau d'électrode positive dans des batteries au lithium de laboratoire de type Swagelock[®]. La stabilité du matériau a été vérifiée en présence de l'électrolyte : après deux semaines le diffractogramme des rayons X est resté inchangé ; l'échange réversible H^+ / Li^+ ne se produit pas à température ambiante. La Figure IV.12 montre les variations de potentiel en fonction de la composition en lithium dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que la capacité durant les premiers cycles de charge / décharge galvanostatiques, réalisés entre 2.0 et 4.5 V (vs. Li^+ / Li) à un régime C/50.

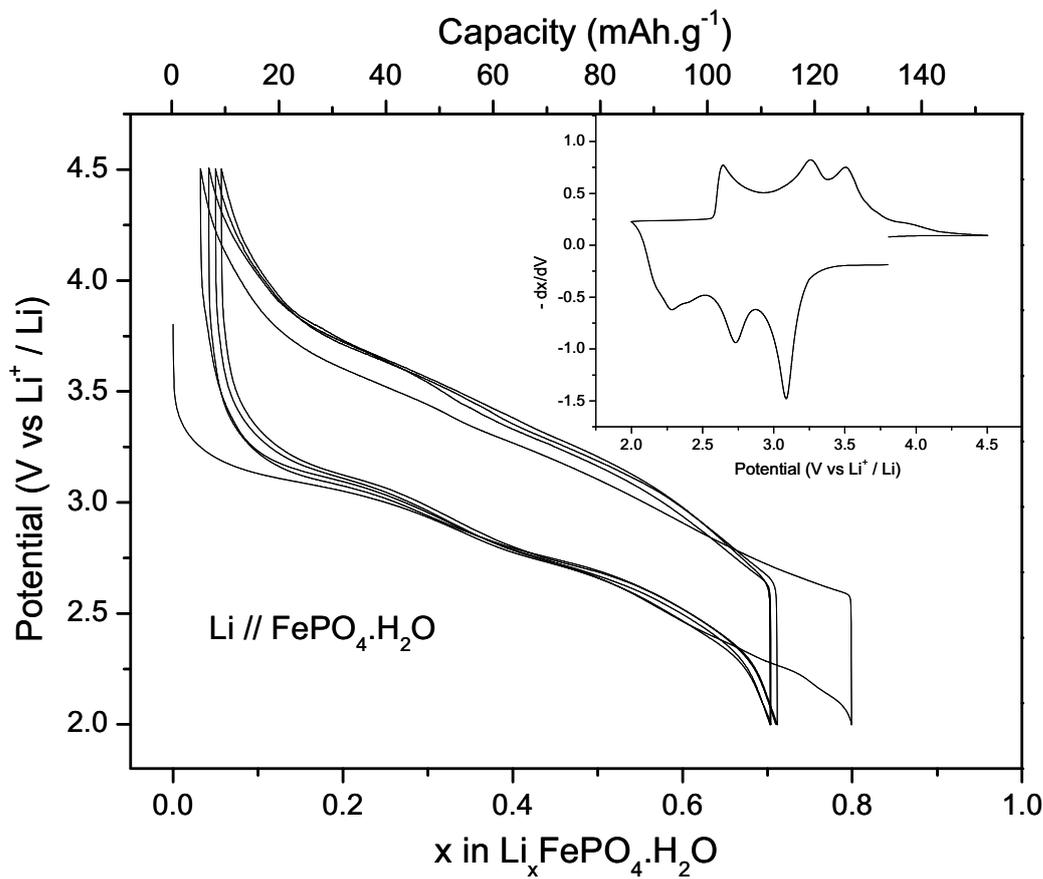


Figure IV.12 : Premiers cycles électrochimiques observés pour une cellule $\text{Li} // \text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cyclées entre 2.0 et 4.5 V (vs. Li^+ / Li) à un régime C/50. La dérivée de la courbe du premier cycle de charge / décharge est donnée en insert.

Le potentiel moyen d'insertion est de l'ordre de 2.8 V vs. Li^+ / Li (inférieur au potentiel du couple redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ dans l'olivine LiFePO_4 , à savoir 3.45 V vs. Li^+ / Li), avec une capacité de 125 mAh.g^{-1} pour la première décharge, qui se stabilise ensuite autour de 105 mAh.g^{-1} pour les cycles suivants ; cela dans des conditions non optimisées du point de vue de la préparation des électrodes et des batteries au lithium utilisées. A titre de comparaison, comme déjà décrit dans le Chapitre 3 et dans la référence [1], la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$ délivre une capacité de 105 mAh.g^{-1} pour la première décharge, qui diminue ensuite aux alentours de 90 mAh.g^{-1} pour les cycles suivants avec un potentiel moyen de décharge d'environ 2.3 V vs. Li^+ / Li . La polarisation est importante ($\sim 500 \text{ mV}$) pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, plus élevée que pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ ($\sim 200\text{-}300 \text{ mV}$) à un régime de C/50 dans les deux cas. Les variations de potentiel sont plus ou moins continues en fonction de la teneur en lithium. La dérivée du premier cycle de charge / décharge est donné en insert de la Figure IV.12, afin d'obtenir une meilleure vision des transitions qui pourraient se produire au cours du cyclage : durant la première décharge de la cellule, trois transitions sont observées autour de 3.1, 2.7 et 2.3 V (vs. Li^+ / Li). Ces transitions semblent réversibles, étant donné que trois transitions similaires sont également observées durant la première charge de la cellule aux alentours de 2.6, 3.3 et 3.5 V (vs. Li^+ / Li). De plus, du fait du profil large des pics de la courbe de dérivée, nous pouvons supposer que ces transitions sont du second ordre. Il est à noter que le mécanisme d'intercalation électrochimique du lithium dans $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est très différent de celui se produisant dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$: le premier semble se réaliser par une réaction de type solution solide, tandis que le second se produit à travers une transition de phase du premier ordre, suggérant ainsi une modification structurale irréversible durant la première décharge. Les mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium dans ces deux matériaux sont décrits en détail dans le Chapitre 6.

IV.3.b. Le système au manganèse MnPO₄.H₂O / LiMnPO₄(OH)

Etant donné les potentiels relativement faibles observés pour les systèmes Li // FePO₄.H₂O (~ 2.8 V vs. Li⁺ / Li) et Li // LiFePO₄(OH) (~ 2.3 V vs. Li⁺ / Li), nous avons étudié les systèmes analogues au manganèse, afin de tenter d'augmenter le potentiel du système grâce au potentiel du couple rédox Mn³⁺ / Mn²⁺ supérieur à celui du couple Fe³⁺ / Fe²⁺.

IV.3.b-i. Etude du matériau MnPO₄.H₂O

IV.3.b-i.α. Synthèse et analyses chimiques

Les matériaux LiMnPO₄(OH) et MnPO₄.H₂O sont parfaitement décrits dans la littérature : Lightfoot et al. ont réalisé une étude structurale complète sur poudre de MnPO₄.H₂O par diffraction des rayons X au rayonnement synchrotron [13] et ont ainsi déterminé les positions atomiques des différents atomes présents dans la structure (l'hydrogène ayant été placé de façon « géométrique » à partir de calculs basés sur la longueur des liaisons et la valence des atomes). A la différence de la phase au fer, le matériau MnPO₄.H₂O peut être obtenu par synthèse directe, un échange ionique H⁺ / Li⁺ permet ensuite de former la phase LiMnPO₄(OH). Parmi de nombreuses méthodes de synthèse proposées dans la littérature pour former le matériau MnPO₄.H₂O [13, 23-27], nous en avons testées plusieurs et finalement retenu celle décrite par Aranda et al. dans la référence [27], pour la simplicité de sa mise en œuvre et la morphologie intéressante (petite taille) des particules obtenues.

Une suspension de carbonate de manganèse (MnCO₃) est réalisée en milieu aqueux, à température ambiante. De l'acide phosphorique (H₃PO₄, 85 %) est ensuite ajouté sous agitation, en excès, au goutte-à-goutte, de telle sorte que le rapport molaire n(H₃PO₄) / n(MnCO₃) soit environ égal à 3 ; un dégagement de CO₂ est alors observé. A la fin du dégagement, un volume équivalent d'acide nitrique (HNO₃) est ajouté et le mélange est porté à ébullition afin de provoquer l'oxydation du Mn²⁺ en Mn³⁺ ; après une heure environ et un dégagement de NO₂, un solide vert foncé est récupéré par filtration, puis séché à 80°C durant une nuit. La réaction bilan de la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Afin de vérifier la teneur en eau du matériau ainsi synthétisé, une analyse thermogravimétrique a été réalisée, la courbe obtenue et sa dérivée sont présentées à la Figure IV.13. L'analyse a été menée dans les mêmes conditions que pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (palier de température, vitesse de chauffe, température maximale,...). Contrairement à $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui perd son eau de structure en plusieurs étapes, $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ perd son eau de structure en une seule étape, entre 400 et 500°C, la perte de masse totale correspondant à 15.4 %. Le matériau obtenu après chauffage à 800°C et refroidissement à température ambiante a été analysé par diffraction des rayons X, l'affinement de son diffractogramme est donné en insert de la Figure IV.13 : il correspond à $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ décrit dans le groupe d'espace C2/m [28].

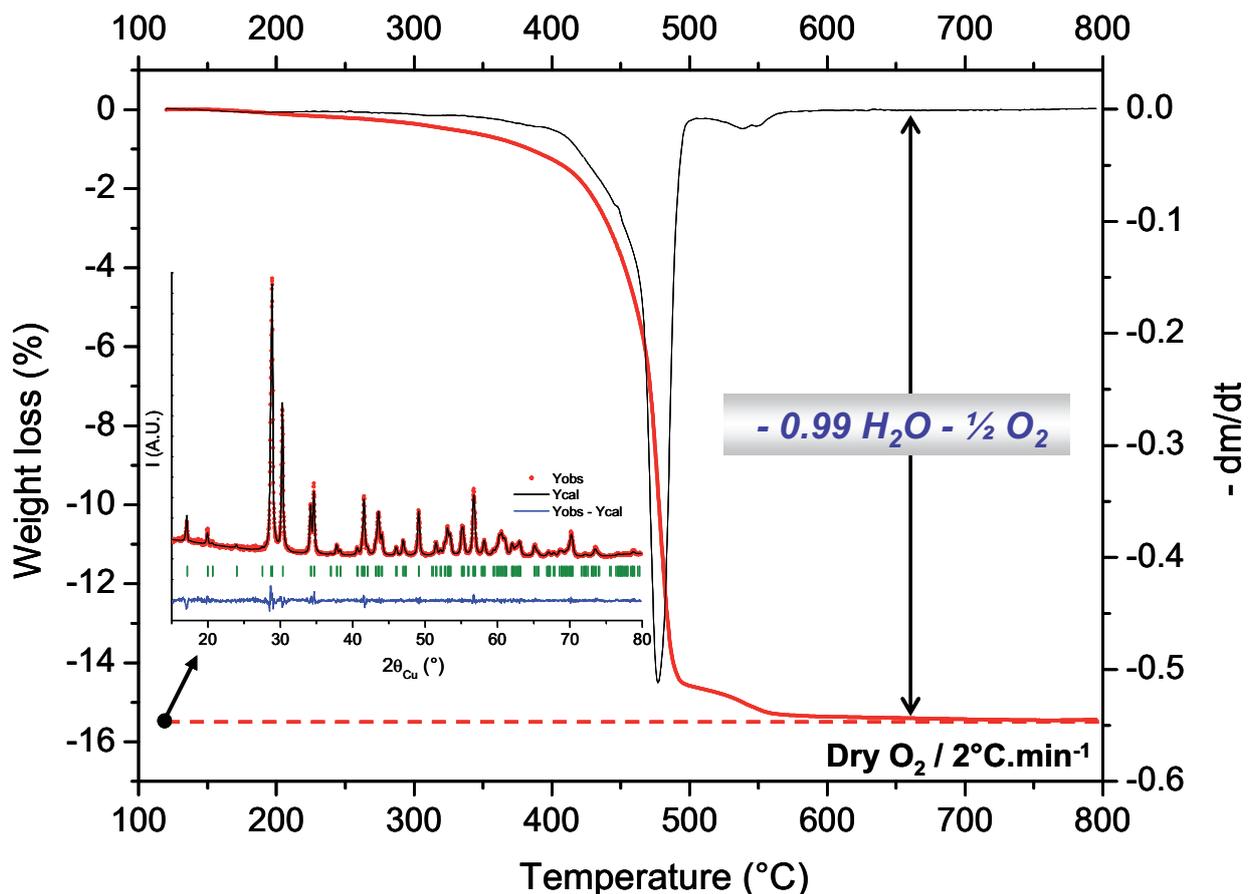


Figure IV.13 : Courbe de perte de masse (et sa dérivée) observée durant l'analyse thermogravimétrique, sous oxygène sec, du matériau $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour le matériau récupéré après refroidissement est donné en insert.

La réaction de déshydratation de MnPO₄.H₂O peut donc s'écrire :



La teneur en eau est ainsi évaluée à 0.99(1) H₂O par MnPO₄, justifiant donc parfaitement l'écriture MnPO₄.H₂O.

IV.3.b-i.β. Diffraction des rayons X

Le matériau MnPO₄.H₂O a ensuite été analysé par diffraction des rayons X, le diffractogramme est présenté à la Figure IV.14. Les pics de diffraction relativement étroits suggèrent que le matériau est plutôt bien cristallisé. La largeur moyenne à mi-hauteur (FWHM) de trois réflexions représentatives, à savoir (110), (111) et (-202) ont été déterminées à l'aide d'un logiciel de simulation de profil ; les tailles des domaines de cohérence, déduites approximativement de la formule de Scherrer [15], sont données dans le Tableau IV.7. Elles semblent indiquer que, quelle que soit la direction cristallographique, la taille du domaine de cohérence est parfaitement uniforme (environ 50 nm). D'après les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) donnés à la Figure IV.15, l'échantillon est constitué de gros agglomérats (de 10 à 30 μm) de petites particules ayant une taille moyenne d'environ 200 nm, supérieure à la taille des domaines de cohérence déterminées précédemment.

Le diffractogramme des rayons X de la phase MnPO₄.H₂O a ensuite été analysé par la méthode de Rietveld, en suivant la procédure décrite précédemment pour FePO₄.H₂O à partir du modèle (Mn)_{4c}{(P)_{4e}(O(1)_{8f})(O(2)_{8f})}(O(3))_{4e}. Il est à noter que, ne disposant que de données de diffraction des rayons X, nous n'étions pas en mesure de positionner les atomes d'hydrogène dans la maille. La Figure IV.14 montre le résultat de cet affinement, les facteurs de reliabilité correspondant sont R_{wp} = 11.6 % et R_{Bragg} = 3.9 %. Les paramètres de maille ainsi déterminés sont a = 6.922(1) Å, b = 7.472(1) Å, c = 7.364(1) Å et β = 112.32(1)° (V =

$352.4(1) \text{ \AA}^3$), proches de ceux reportés par Lightfoot et al. [13] : $a = 6.912(1) \text{ \AA}$, $b = 7.470(1) \text{ \AA}$, $c = 7.357(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 112.3(1)^\circ$ ($V = 351.5(1) \text{ \AA}^3$).

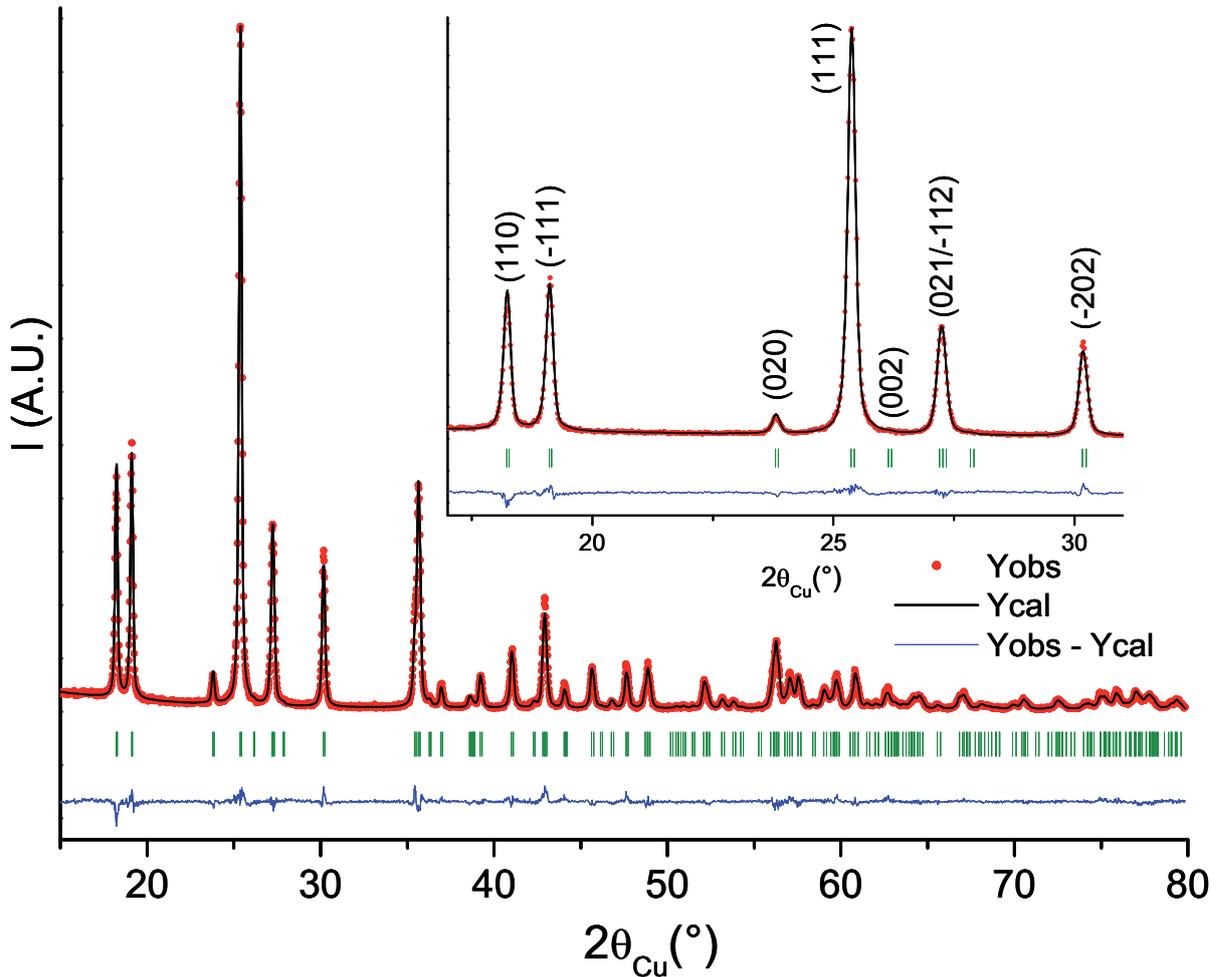


Figure IV.14 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental et calculé de la phase $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $17\text{-}31^\circ$ (2θ) est également donné.

(hkl) indexation	Position 2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ 2\theta$)	L (nm)
(110)	18.34	0.16	50
(111)	25.48	0.17	50
(-202)	30.28	0.16	50

Tableau IV.7 : Comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM) déterminées pour trois réflexions choisies du DRX de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les tailles de domaines de cohérence (L) ont été estimées à l'aide de la formule de Scherrer.

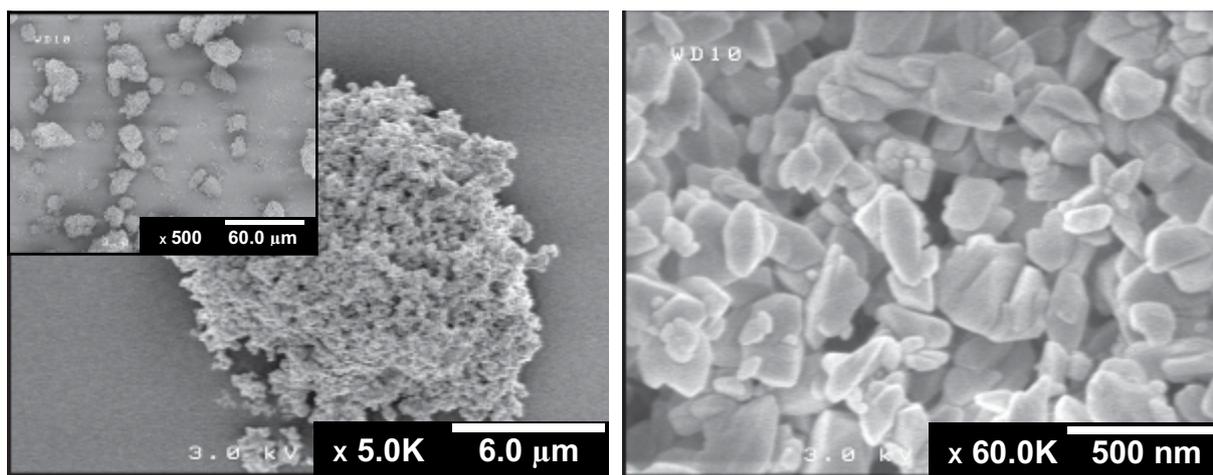


Figure IV.15 : Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La structure de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est identique, dans ses enchaînements de polyèdres, à celle de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présentée à la Figure IV.7a. Il existe cependant des différences notables à propos de ces polyèdres, au niveau des distances interatomiques et donc des distorsions ; celles-ci sont détaillées dans le Tableau IV.8. Si les tétraèdres PO_4 sont quasiment similaires et relativement réguliers dans les deux structures, la différence est par contre très nette en ce qui concerne les octaèdres MO_6 . Dans le matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la distorsion des octaèdres FeO_6 est déjà très importante ($\Delta = 2.8 \times 10^{-3}$) avec deux liaisons « courtes » (1.91 Å), deux liaisons « intermédiaires » (2.00 Å) et deux liaisons « longues » (2.17 Å) ; elle l'est encore davantage dans les octaèdres MnO_6 de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta = 8.8 \times 10^{-3}$) avec quatre liaisons courtes dans le plan carré (deux de 1.90 Å et deux de 1.91 Å) et deux liaisons très longues (2.31 Å) selon la direction des chaînes. Cette distorsion très importante de l'octaèdre MnO_6 est due à l'effet Jahn-Teller [29] : le Mn(III) haut-spin possède une configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^1$ avec un seul électron sur le niveau e_g , conduisant à une levée de dégénérescence des niveaux $dx^2 - dy^2$ et dz^2 , et par conséquent à une distorsion géométrique importante (en général comme observé ici une élongation des distances métal-ligand le long de l'axe « z ») pour diminuer l'énergie de la structure, la rendant ainsi très stable.

	MnPO₄.H₂O (S.G. : C2/c)	FePO₄.H₂O (S.G. : C2/c)
Cell parameters	a = 6.922(1) Å β = 112.32(1)° b = 7.472(1) Å c = 7.364(1) Å V = 352.4(1) Å ³	a = 6.708(2) Å β = 115.08(2)° b = 7.761(2) Å c = 7.382(2) Å V = 348.1(2) Å ³
MO₆ (M = Mn, Fe)	Mn – O(1) (x2) 1.90(2) Å – O(1) (x2) 1.91(2) Å – O(3) (x2) 2.31(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 2.04 Å Distorsion (Δ) 8.8 x 10 ⁻³	Fe – O(2) (x2) 1.91(2) Å – O(1) (x2) 2.00(2) Å – O(3) (x2) 2.17(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 2.03 Å Distorsion (Δ) 2.8 x 10 ⁻³
PO₄	P – O(1) (x2) 1.51(2) Å – O(2) (x2) 1.56(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 1.53 Å Distorsion (Δ) 2.6 x 10 ⁻⁴	P – O(2) (x2) 1.50(2) Å – O(1) (x2) 1.56(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 1.53 Å Distorsion (Δ) 3.8 x 10 ⁻⁴

Tableau IV.8 : Comparaison des paramètres de maille et des distances interatomiques dans MnPO₄.H₂O et FePO₄.H₂O.

IV.3.b-i.γ. Tests électrochimiques en batteries au lithium

MnPO₄.H₂O a été testé comme matériau d'électrode positive dans des batteries au lithium de laboratoire de type Swagelock[®]. La Figure IV.16 montre les variations de potentiel en fonction de la composition en lithium dans MnPO₄.H₂O durant les premiers cycles de charge / décharge galvanostatiques, réalisés entre 2.0 et 5.0 V (vs. Li⁺ / Li) à un régime C/50. En première décharge, entre 3.5 et 2.0 V (vs. Li⁺ / Li), l'insertion de lithium est quasi-nulle (0.02 Li par unité formulaire). En première charge, entre 2.0 et 5.0 V (vs. Li⁺ / Li), le nombre d'électrons échangés est supérieur à celui échangé en première décharge, du fait d'une capacité en charge supérieure à la capacité en décharge, ce qui se traduit par un déplacement des courbes vers la gauche du graphique. Ceci laisse supposer qu'une part de la capacité obtenue en charge correspond à l'oxydation de l'électrolyte. Le matériau MnPO₄.H₂O n'est donc, en l'état, pas du tout actif d'un point de vue électrochimique. Ceci serait à relier à l'effet Jahn-Teller évoqué précédemment et qui confère aux ions Mn³⁺ une

grande stabilité chimique dans cette structure du fait d'un environnement distordu accommodant, très défavorable à leur réduction en ions Mn^{2+} . Ces derniers possèdent en effet une configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^2$ et sont donc stables au sein d'environnements plus symétriques.

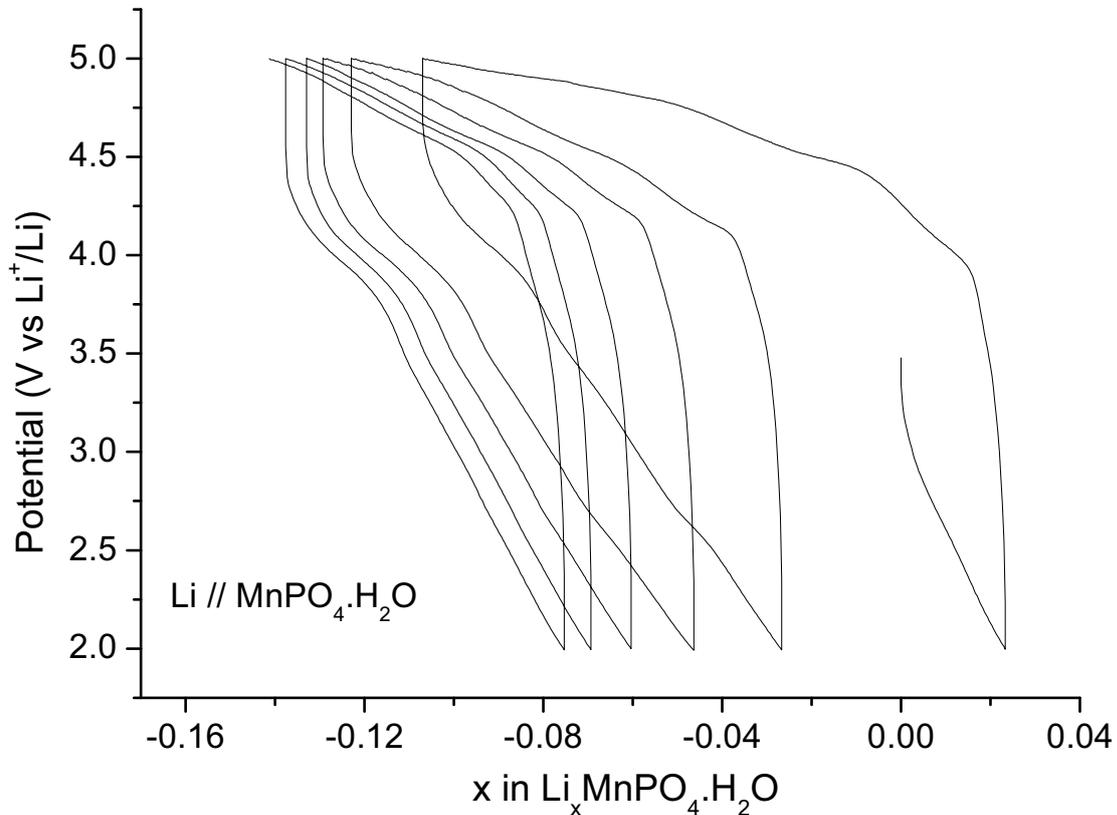


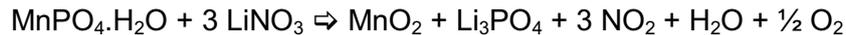
Figure IV.16 : Premiers cycles électrochimiques observés pour une batterie $\text{Li} // \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cyclées entre 2.0 et 5.0 V (vs. Li^+ / Li) à un régime de C/50.

IV.3.b-ii. Etude du matériau $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$

IV.3.b-ii.α. Synthèse et analyses chimiques

Afin de compléter l'étude du système $\text{LiMPO}_4(\text{OH}) / \text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{M} = \text{Fe}$ ou Mn), la phase $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ a été synthétisée par échange ionique H^+ / Li^+ dans $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Une synthèse directe, analogue à celle décrite pour former $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ dans le Chapitre 3, a été tentée, mais sans succès (obtention de LiMnPO_4). La synthèse par échange ionique décrite par Aranda et al. dans la référence [30] a finalement été utilisée pour former $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ à partir de $\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le matériau $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est ainsi broyé avec un excès de nitrate de lithium (LiNO_3), tel que $n(\text{Li}^+) / n(\text{Mn}^{3+})$ soit environ égal à 4, puis le mélange est chauffé à

200°C et maintenu à cette température durant 2 semaines (4 sont suggérées par Aranda et al.). Le matériau est ensuite lavé à l'eau afin de dissoudre les sels de nitrate présents en excès, puis filtré et séché à 80°C durant une nuit. Il est à noter que lorsque la température de synthèse est augmentée (à 270°C) dans le but de diminuer la durée de la réaction, cela aboutit à une décomposition de la phase en un mélange de Li₃PO₄ et MnO₂ selon la réaction :



IV.3.b-ii.β. Diffraction des rayons X

Le matériau a ensuite été analysé par diffraction des rayons X, son diffractogramme est présenté à la Figure IV.17. On remarque tout d'abord que le matériau obtenu n'est pas parfaitement pur, des pics non indexés dans le groupe d'espace *P*-1 (Aranda et al. ont choisi d'utiliser le groupe d'espace *C*-1, nous avons privilégié le groupe d'espace *P*-1 pour des raisons d'homogénéité avec la phase au fer) sont en effet visibles vers 22.3°, 23.3°, 24.9°, 29.0° et 34,0° (2θ) : ils n'appartiennent pas à la phase de départ MnPO₄.H₂O et ne sont donc pas dus à un échange incomplet. Ils semblent appartenir à la phase Li₃PO₄, également visible lorsque la température de synthèse est trop élevée et qui pourrait donc résulter d'un début de décomposition de la phase LiMnPO₄(OH) en un mélange de Li₃PO₄ et MnO₂ (même si aucun pic de cette dernière phase n'est visible).

Le diffractogramme des rayons X de la phase LiMnPO₄(OH) a ensuite été analysé par la méthode de Rietveld, toujours en suivant la procédure décrite pour FePO₄.H₂O, à partir du modèle structural utilisé précédemment pour décrire la phase LiFePO₄(OH), à savoir Li_{2i}(Mn(1))_{1c}(Mn(2))_{1a}{(P)_{2i}[(O)_{2i}]₄}(O)_{2i}. Ne disposant une nouvelle fois que de données de diffraction des rayons X, l'atome d'hydrogène n'a pas pu être positionné au sein de la maille. La Figure IV.17 montre le résultat de cet affinement : les facteurs de reliabilité correspondant étant R_{wp} = 14.3 % et R_{Bragg} = 4.4 %. Les paramètres de maille ainsi déterminés sont a = 5.4493(2) Å, b = 7.1089(3) Å, c = 5.1229(2) Å, α = 108.191(1)°, β = 101.289(1)° et γ = 106.240(2)° (V = 172.08(1) Å³).

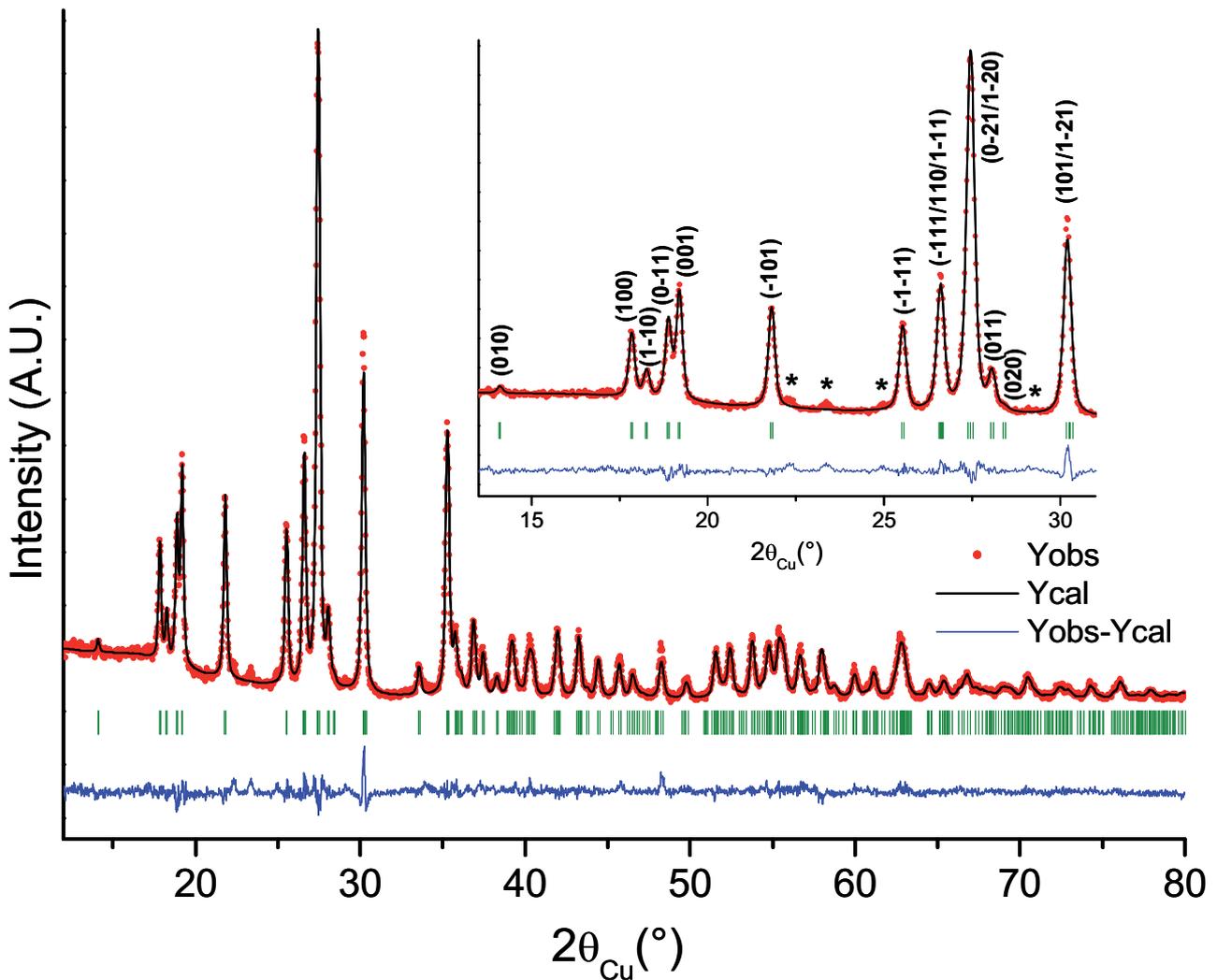


Figure IV.17 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé de la phase $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $13.5\text{-}31^\circ$ (2θ) est également donné. Des pics provenant vraisemblablement de la phase Li_3PO_4 sont marqués d'une étoile.

La structure de $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ est également similaire, dans ses enchaînements de polyèdres, à celle de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ présentée en Figure IV.7b. De la même manière que pour $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, il existe des différences notables au niveau des liaisons interatomiques et donc des distorsions des polyèdres de $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ et $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$; celles-ci sont détaillées dans le Tableau IV.9. A nouveau, les tétraèdres PO_4 sont quasiment similaires et relativement réguliers dans les deux structures, la différence est par contre très nette en ce qui concerne les octaèdres MO_6 . Dans le matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, la distorsion des octaèdres FeO_6 était assez faible ($\Delta = 2.7 \times 10^{-4}$ et $\Delta = 1.7 \times 10^{-5}$). Dans $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$,

l'effet Jahn-Teller, déjà évoqué pour MnPO₄.H₂O, conduit à une distorsion très importante des octaèdres MnO₆ ($\Delta = 3.2 \times 10^{-3}$ et $\Delta = 5.0 \times 10^{-3}$).

	LiMnPO₄(OH) (S.G. : P-1)	LiFePO₄(OH) (S.G. : P-1)
Cell parameters	a = 5.4493(2) Å α = 108.191(1)° b = 7.1089(3) Å β = 101.289(1)° c = 5.1229(2) Å γ = 106.240(2)° V = 172.08(1) Å ³	a = 5.3528(6) Å α = 109.359(4)° b = 7.2896(7) Å β = 97.733(5)° c = 5.1187(5) Å γ = 106.359(5)° V = 174.98(3) Å ³
M(1)O₆ (M = Mn, Fe)	Mn(1) – O(2) (x2) 1.97(2) Å – O(3) (x2) 1.97(2) Å – O(4) (x2) 2.28(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 2.07 Å Distortion (Δ) 5.0.10 ⁻³	Fe(1) – O(2) (x2) 2.00(2) – O(4) (x2) 2.01(2) – O(3) (x2) 2.02(2) Average ($\langle d \rangle$) 2.01 Distortion (Δ) 1.7.10 ⁻⁵
M(2)O₆ (M = Mn, Fe)	Mn(2) – O(5) (x2) 1.92(2) Å – O(3) (x2) 2.02(2) Å – O(1) (x2) 2.20(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 2.05 Å Distortion (Δ) 3.2.10 ⁻³	Fe(2) – O(5) (x2) 1.96(2) – O(1) (x2) 2.03(2) – O(3) (x2) 2.03(2) Average ($\langle d \rangle$) 2.01 Distortion (Δ) 2.7.10 ⁻⁴
PO₄	P – O(4) 1.51(2) Å – O(1) 1.54(2) Å – O(2) 1.54(2) Å – O(5) 1.55(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 1.54 Å Distortion (Δ) 9.5.10 ⁻⁵	P – O(5) 1.54(2) – O(4) 1.54(2) – O(2) 1.56(2) – O(1) 1.56(2) Average ($\langle d \rangle$) 1.55 Distortion (Δ) 4.2.10 ⁻⁵
LiO₅	Li – O(1) 1.91(2) Å – O(2) 1.98(2) Å – O(3) 1.98(2) Å – O(5) 2.23(2) Å – O(1)' 2.39(2) Å Average ($\langle d \rangle$) 3.4.10 ⁻³ Distortion (Δ)	Li – O(3) 1.94(6) – O(1) 2.03(6) – O(2) 2.05(6) – O(5) 2.16(6) – O(1)' 2.22(6) Average ($\langle d \rangle$) 2.08 Distortion (Δ) 2.3.10 ⁻³

Tableau IV.9 : Distances interatomiques dans LiMnPO₄(OH) et LiFePO₄(OH).

Concernant l'environnement de l'atome de lithium dans $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$, si la cinquième liaison Li – O semble relativement longue (2.39 Å), l'application de la méthode de Brown pour le calcul des valences de liaison [31] montre qu'il est nécessaire de considérer cette cinquième liaison comme faisant partie de la sphère de coordination de l'atome de lithium, pour obtenir une charge ponctuelle en accord avec la valeur attendue (1.01(1) pour LiO_5 et 0.93(1) pour LiO_4).

IV.3.b-ii.y Tests électrochimiques en batteries au lithium

$\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ a également été testé comme matériau d'électrode positive dans des batteries au lithium de laboratoire de type Swagelock[®]. La Figure IV.18 montre les variations de potentiel en fonction de la composition en lithium dans $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$, durant les premiers cycles de charge / décharge galvanostatiques à un régime de C/50. En première décharge, entre 3.5 et 2.0 V (vs. Li^+ / Li), l'insertion de lithium est très faible (~0.1 Li par unité formulaire). En première charge, entre 2.0 et 4.5 V (vs. Li^+ / Li), le nombre d'électron échangé est supérieur à celui échangé en première décharge, provoquant au fil des cycles un déplacement des courbes vers la gauche du graphique (sens de désintercalation du Li). Ceci laisse penser que, de manière analogue à ce qui a été décrit précédemment pour $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la contribution de l'oxydation de l'électrolyte est ici également très importante. De même que $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ n'est donc, en l'état, que très peu actif d'un point de vue électrochimique. Ceci serait évidemment une nouvelle fois à relier à l'effet Jahn-Teller et à l'instabilité des ions Mn^{2+} dans les sites fortement distordus.

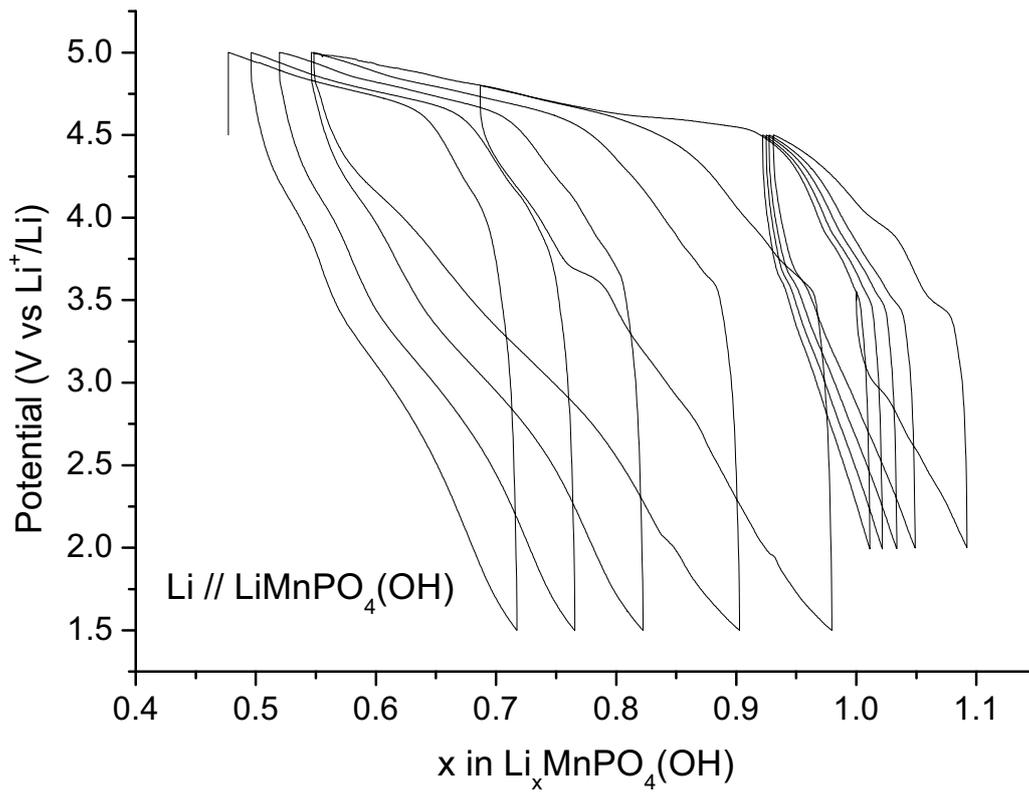


Figure IV.18 : Premiers cycles électrochimiques observés pour une batterie $\text{Li} // \text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ cyclée à un régime de C/50.

IV.4. Conclusion

La synthèse d'une nouvelle forme du matériau $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 1$ a été décrite ici ; elle a été obtenue par un échange ionique du Li^+ par H^+ dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Sa structure s'est avérée très proche de celle de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, avec cependant des différences de distorsion dans les chaînes et les polyèdres, celles-ci étant responsables du changement de symétrie d'un groupe d'espace triclinique ($P-1$) à un groupe d'espace monoclinique ($C2/c$). Les atomes d'hydrogène ont été localisés précisément au sein de la structure de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils sont liés aux atomes d'oxygène reliant deux octaèdres FeO_6 adjacents dans les chaînes (menant à la formation de groupements « de type H_2O », ceux-ci étant responsables de la forte distorsion des octaèdres FeO_6) et forment des liaisons hydrogènes fortes avec un atome d'oxygène d'une chaîne adjacente ; cette liaison hydrogène est plus forte que celle observée dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Malgré des structures quasi similaires, ces différences importantes révélées grâce à une étude en spectroscopie vibrationnelle et en diffraction des rayons X et des neutrons, sont probablement responsables des comportements électrochimiques différents qui sont observés pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.8 V vs. Li^+ / Li de potentiel moyen en décharge et $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ de capacité réversible) et son précurseur $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (2.3 V vs. Li^+ / Li de potentiel moyen en décharge et $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ de capacité réversible).

Afin de tenter de palier aux potentiels relativement faibles observés lors de l'utilisation de ces deux phases au fer en batteries au lithium, les deux phases analogues au manganèse ont été synthétisées avec succès et caractérisées. Cependant les performances électrochimiques de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ se sont avérées très faibles, voire nulles, probablement du fait de la très forte distorsion des octaèdres MnO_6 provoquée par l'effet Jahn-Teller. Celui-ci rend en effet l'ion Mn^{3+} très stable dans son site distordu et donc l'insertion de lithium et la réduction du Mn^{3+} en Mn^{2+} très peu favorable, l'ion Mn^{2+} étant instable dans les sites fortement distordus.

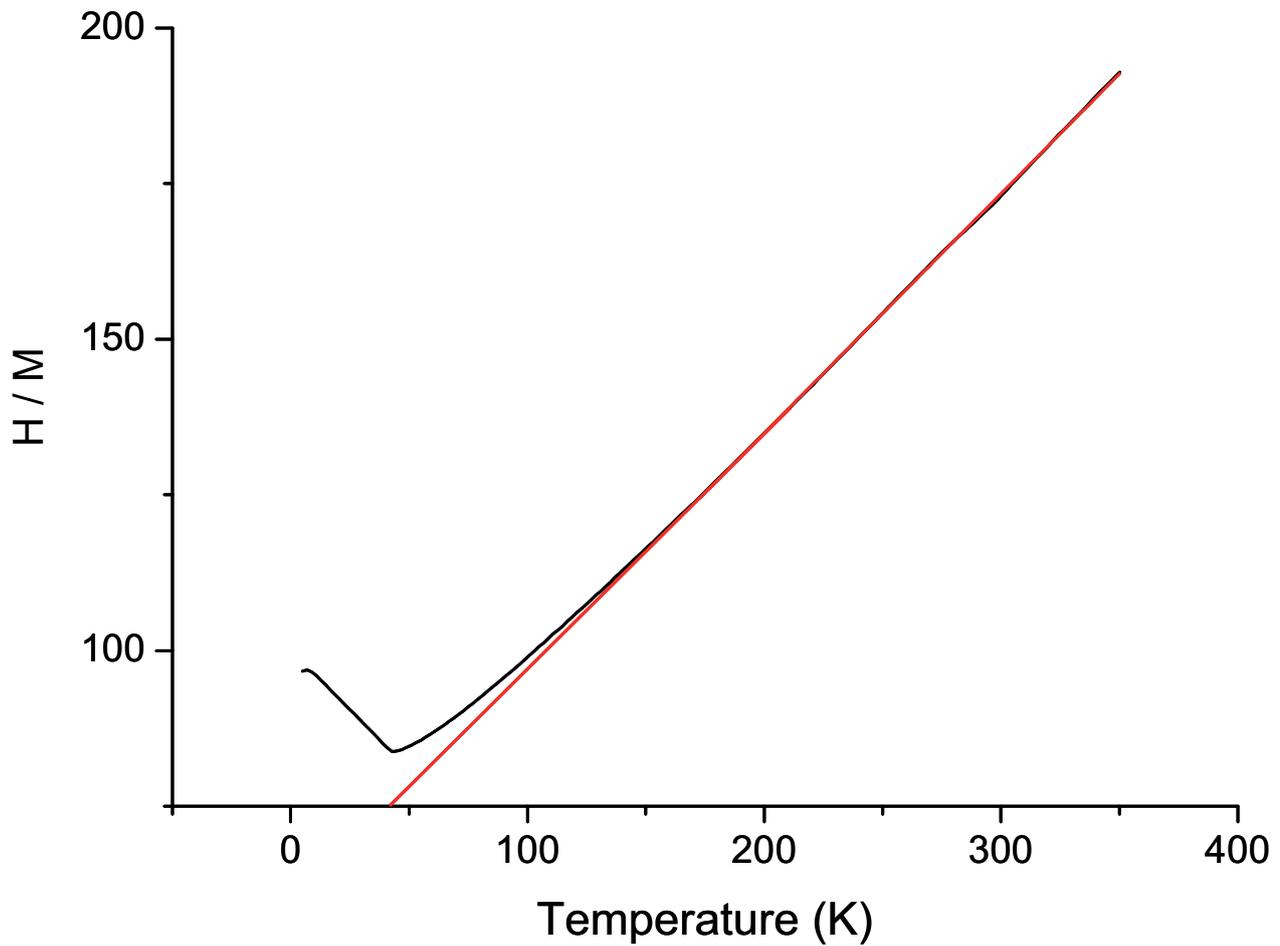
Il est à noter que des synthèses analogues ont été testées en vue de synthétiser les phases au cobalt $\text{LiCoPO}_4(\text{OH})$ et $\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mais sans succès.

Bibliographie du Chapitre IV

- [1] N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, E. Suard, A. Wattiaux, F. Le Cras and C. Delmas, *Dalton Transactions* **39**, 5041 (2010).
- [2] L.A. Groat, B.C. Chakoumakos, D.H. Brouwer, C.M. Hoffman, C.A. Fyfe, H. Morell and A.J. Schultz, *American Mineralogist* **88**, 195 (2003).
- [3] C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. Dupont and D. Larcher, *Journal of the Electrochemical Society* **149** (8), A1037 (2002).
- [4] K. Zaghib, C.M. Julien, *J. Power Sources* **142**, 279 (2005).
- [5] Y. Song, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova and M.S. Whittingham, *Chem. Mater.* **17**, 1139 (2005).
- [6] M. Dollé, S. Patoux, T.J. Richardson, *J. Power Sources* **144**, 208 (2005).
- [7] V. Pralong, V. Caignaert, B. Raveau, *Solid State Ionics* **177**, 2453 (2006).
- [8] M.S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U.V. Varadaraju, B. Raveau, *J. Power Sources* **169**, 355 (2007).
- [9] N. Dupré, J. Gaubicher, T. Le Mercier, G. Wallez, J. Angenault and M. Quarton, *Solid State Ionics* **140**, 209 (2001).
- [10] P. Poizot, E. Baudrin, S. Laruelle, L. Dupont, M. Touboul and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* **138**, 31 (2000).
- [11] G.J. Long, A.K. Cheetham, P.D. Battle, *Inorganic Chemistry* **22**, 3012 (1983).
- [12] J.T. Vaughey, W.T.A. Harrison and A.J. Jacobson, *Inorganic Chemistry* **33**, 2481 (1994).
- [13] P. Lightfoot, A.K. Cheetham and A.W. Sleight, *Inorganic Chemistry* **26**, 3544 (1987).
- [14] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten.* **2**, 98 (1918).
- [15] C. Delacourt, Thèse de doctorat, *Apport de la chimie des solutions à la préparation de phosphates de métaux de transition : Influence de la structure et de la morphologie sur le comportement électrochimique dans les accumulateurs au lithium*, Université de Picardie Jules Verne (2005).
- [16] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 763 (1985).

- [17] M. T. Paques-Ledent and P. Tarte, *Spectrochim. Acta Part A* **30**, 673 (1974).
- [18] C.M. Burba and R. Frech, *J. Electrochem. Soc.* **151** (7), A1032 (2004).
- [19] C.M. Burba and R. Frech, *Spectrochimica Acta Part A* **65**, 44 (2006).
- [20] A. Ait Salah, P. Jozwiak, K. Zaghrib, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien, *Spectrochimica Acta Part A* **65**, 1007 (2006).
- [21] M. Maccario, L. Croguennec, B. Desbat, M. Couzi, F. Le Cras and L. Servant, *J. Electrochem. Soc.* **155** (12), A879 (2008).
- [22] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., p.161 (1997).
- [23] M.A.G. Aranda and S. Bruque, *Inorg. Chem.* **29**, 1334 (1990).
- [24] M.A.G. Aranda, J.P. Attfield, S. Bruque and F. Palacio, *J. Mater. Chem.* **2**(5), 501 (1992).
- [25] Y. Zhang, Y. Liu, S. Fu, F. Guo, and Y. Qian, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 2, 270 (2006)
- [26] B. Boonchom, S. Youngme, S. Maensiri, C. Danvirutai, *J. of Alloys and Compounds* **454**, 78 (2008)
- [27] M.A.G. Aranda, J.P. Attfield, and S. Bruque, *Inorg. Chem.* **32**, 1925 (1993).
- [28] T. Stefanidis and A.G. Nord, *Acta Crystallogr. Sec. C* **40**, 1995 (1984).
- [29] H.A. Jahn, E. Teller, *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences* **161**, 220 (1937).
- [30] M.A.G. Aranda, S. Bruque, J.P. Attfield, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**(8), 1090 (1992).
- [31] I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244 (1985).

Annexe du Chapitre IV



Annexe IV.1 : Evolution de H/M en fonction de la température enregistrée pour $5 < T < 350$ K et

$H = 1$ T, pour la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Chapitre V

Etude des phases obtenues par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

V.1. Introduction

Lors des Chapitres 3 et 4, nous nous sommes attachés à l'analyse détaillée de la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, puis de la nouvelle phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenue par échange ionique Li^+/H^+ [1,2].

Une analyse thermogravimétrique menée sur la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, couplée à une analyse *in situ* en température par diffraction des rayons X et diffusion Raman, a révélé la formation de nouveaux matériaux durant le traitement thermique. Certaines de ces phases ont été caractérisées d'un point de vue structural grâce à la diffraction des rayons X et des neutrons, ainsi qu'aux spectroscopies IR/Raman et Mössbauer. L'étude de l'intercalation / désintercalation du lithium a été réalisée sur deux des matériaux obtenus au cours de la déshydratation de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; les premiers résultats obtenus seront présentés au cours de ce chapitre.

V.2. Synthèse des phases partiellement déshydratées

Comme décrit en détails dans le Chapitre 4 et la référence [2], la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenue via une synthèse en deux étapes : la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ est synthétisée d'abord, par voie hydrothermale (à 170°C), puis la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenue par échange ionique Li^+ / H^+ dans une solution d'acide nitrique diluée.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été menée sur la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, révélant une perte de masse en plusieurs étapes et donc l'existence probable de phases intermédiaires. Ces phases ont ensuite été synthétisées *ex situ* à une température comprise entre 300 et 450°C , à l'air, durant une nuit.

V.3. Résultats et discussion

V.3.a. Etude thermique in situ de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Une étude thermique in situ de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été menée en combinant trois techniques d'analyse : l'ATG, la diffraction des rayons X et la diffusion Raman.

L'ATG réalisée sur $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est présentée à la Figure V.1. Le matériau a tout d'abord été chauffé à $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 120°C et maintenu à cette température durant douze heures, afin d'évaporer les molécules d'eau adsorbées à la surface des particules. Cette perte de masse préliminaire représente 0.54 % de la masse totale. Le matériau a ensuite été chauffé, toujours à $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, jusqu'à 800°C . L'analyse complète, réalisée sous oxygène sec, a montré que $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ perd 10.9 % de sa masse en 3 étapes. En supposant que toute la perte de masse corresponde à de l'eau de structure, la perte totale représente 1.03 H_2O par FePO_4 . D'autre part, la dérivée de la courbe de perte de masse indique clairement l'existence de deux phases hydratées intermédiaires de formules générales $\text{FePO}_4 \cdot \sim 0.37\text{H}_2\text{O}$ (obtenue à $\sim 350^\circ\text{C}$) et $\text{FePO}_4 \cdot \sim 0.09\text{H}_2\text{O}$ (obtenue à $\sim 480^\circ\text{C}$). La phase obtenue à la fin de la troisième étape, après complète déshydratation de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (chauffée à 800°C puis refroidie à température ambiante) correspond à FePO_4 quartz α (aussi appelé « rodolicoite »).

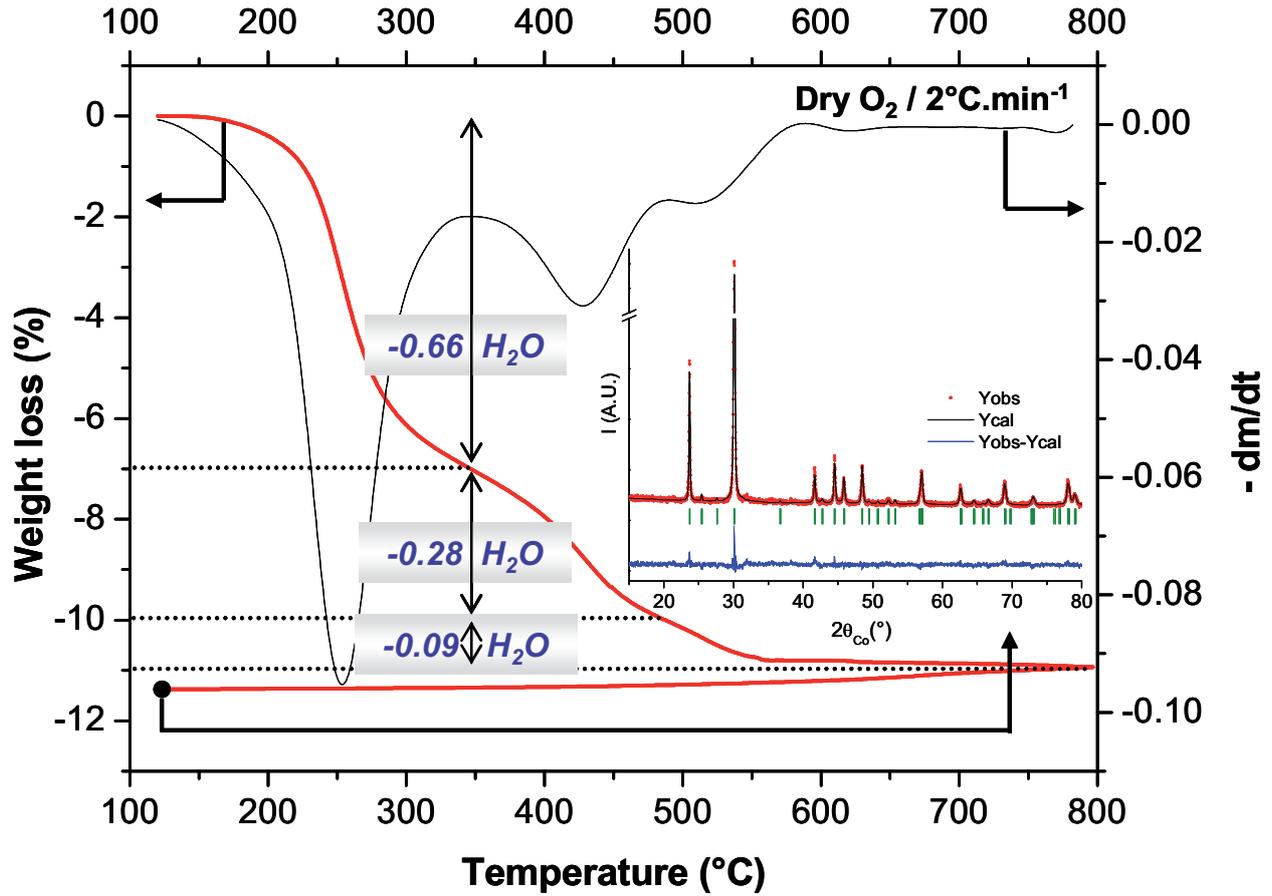


Figure V.1 : Courbe de perte de masse (et sa dérivée) observée durant l'analyse thermogravimétrique, sous oxygène sec, du matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour le matériau récupéré après refroidissement est donné en insert.

L'analyse par diffraction des rayons X *in situ* en température a été réalisée (sous air) afin de suivre les transitions structurales et d'identifier les phases formées durant le traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; les diffractogrammes ainsi obtenus sont présentés à la Figure V.2.

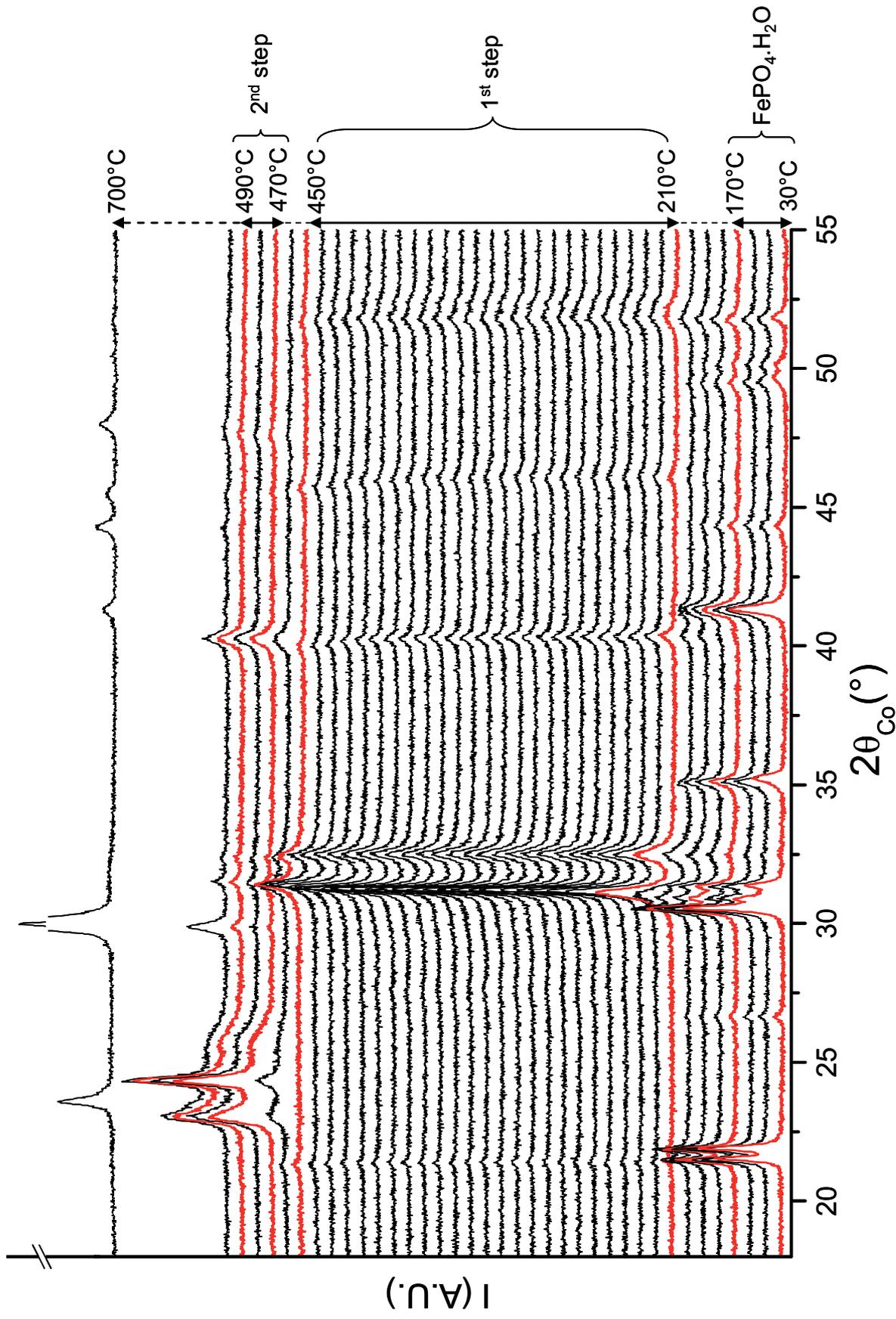


Figure V.2 : Diffractogrammes enregistrés durant l'étude par diffraction des rayons X in situ en température de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vitesse de chauffe = $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et temps d'attente de 10 min avant chaque acquisition). Les deux premiers diffractogrammes ont été enregistrés à 30°C et 150°C , puis tous les 10°C jusqu'à 500°C . Le dernier diffractogramme a été enregistré à 700°C .

La phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est stable jusqu'à 170°C environ, ce qui est conforme à la courbe de perte de masse. Ensuite, un premier domaine d'existence est observé sur un large intervalle (de 210 à 450°C), puis un second domaine sur un intervalle de température très réduit (de 470 à 490°C). Il est apparu qu'il était très difficile d'obtenir une phase unique dans le second domaine ; la synthèse aboutit systématiquement à un mélange constitué d'une phase non-identifiée, de la phase observée dans le premier domaine de température, ainsi que de FePO_4 quartz- α (la phase stable formée en fin de déshydratation de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Aussi, ce second domaine ne sera pas décrit par la suite. Au-dessus de 500°C, les pics caractéristiques de la phase FePO_4 quartz- α continuent à croître, elle est obtenue pure vers 550°C. Il est à noter que, comme attendu, les cinétiques de l'ATG et de la diffraction des rayons X *in situ* sont différentes, du fait de différences au niveau des conditions de chauffage, intrinsèques aux méthodes. Les deux domaines de températures observés en ATG en dessous de 500°C ne sont pas évidents à distinguer en diffraction des rayons X : tous deux sont en fait associés au domaine appelé «first step » sur la Figure V.2.

Sur la Figure V.3a est présenté un agrandissement du doublet de pics, sur l'intervalle [30-33.5°] (2θ), des diffractogrammes obtenus au cours de la première étape. L'évolution de la position du pic principal ($2\theta \sim 31.2^\circ$, Figure V.3b), ainsi que de l'aire du doublet de pics (Figure V.3c) met en évidence l'existence de trois sous-domaines, représentés par des traits pointillés. Le premier, entre 210°C et 230°C, sous-domaine dans lequel la position du pic principal et l'aire sous le doublet ($2\theta \sim 31.2^\circ$ et $2\theta \sim 32.5^\circ$) varient fortement, signe que la phase évolue encore. Vient ensuite un second sous-domaine entre 230°C et 390°C, où la position du pic se déplace légèrement et de façon continue vers les grands angles (ce qui correspond a priori à une diminution des paramètres de maille donc à une contraction du réseau), tandis que l'aire sous le doublet diminue également légèrement et de manière continue. Il convient également de garder à l'esprit que, d'après l'ATG, la composition évolue avec l'augmentation de la température. Enfin un troisième sous-domaine, entre 390°C et 450°C, où les deux paramètres étudiés évoluent à nouveau fortement.

Au cours de la « 1^{ère} étape », une autre particularité est également observée : l'apparition puis la disparition de raies larges et peu intenses vers $2\theta \sim 27.5^\circ$ et 30.2° (d'autres raies larges sont en fait présentes sur les diffractogrammes des phases synthétisées *ex situ* vers $2\theta \sim 15.0^\circ$, 19.3° et 39.5° , ces raies sont difficilement visibles sur la Figure V.2). A la température de 210°C , ces raies sont invisibles, elles commencent à apparaître vers 230°C et restent visibles jusqu'à la température de 390°C . A partir de 400°C , elles disparaissent à nouveau.

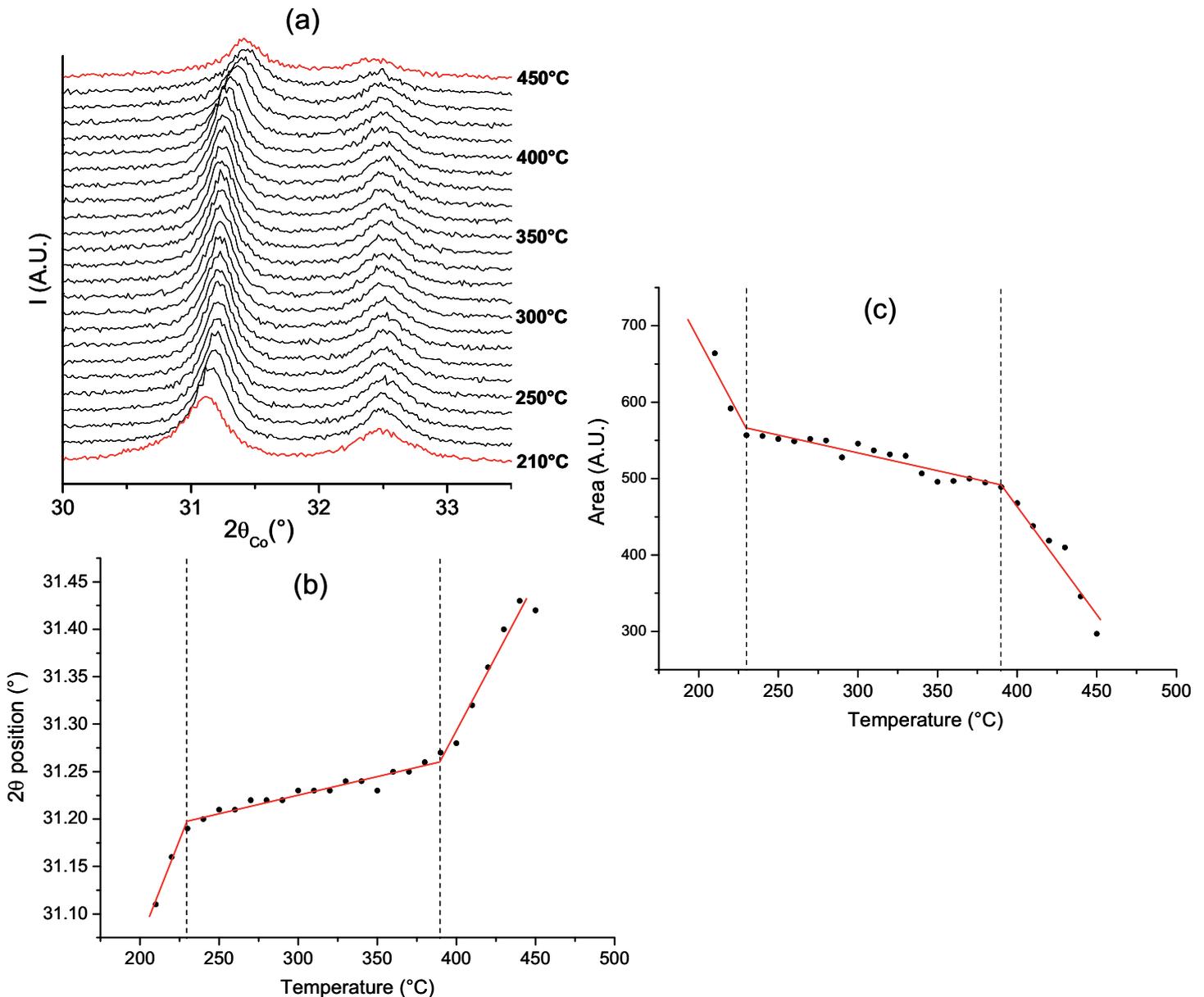


Figure V.3 : Agrandissement du doublet de pics sur l'intervalle $[30-33.5^\circ]$ (2θ) du diffractogramme des rayons X en température (a). Evolution de la position du pic principal ($2\theta \sim 31.2^\circ$) (b), ainsi que de l'aire du doublet (c) au cours du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

De la même manière, une analyse *in situ* en température par diffusion Raman a été réalisée afin de suivre les modifications structurales locales de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durant le traitement thermique. Le matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été chauffé de la température ambiante jusqu'à 480°C (température limite du four), par pas de 10, 20 ou 30°C. Les spectres ont été enregistrés entre 150 et 4000 cm^{-1} , mais ne sont présentés à la Figure V.4 qu'entre 150 et 1400 cm^{-1} , zone où les évolutions spectrales sont les plus visibles. On constate ainsi que, tout comme en ATG et dans une moindre mesure en DRX, trois domaines de température sont clairement mis en évidence: le premier correspond au domaine de stabilité de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, il s'étend de l'ambiante à 170°C et est suivi d'une zone de transition entre 170°C et 210°C caractérisée par un mélange de phases ; vient ensuite un second domaine de température entre 210°C et 370°C, puis un troisième domaine au-dessus de 400°C. A nouveau, on notera que les limites des domaines de température sont différentes entre les trois techniques d'analyse présentées (ATG, DRX *in situ* et spectroscopie Raman *in situ*), toujours du fait de différences au niveau des conditions de chauffage, intrinsèques aux méthodes. De même, le domaine noté « 2nd step » en spectroscopie Raman *in situ* est différent du domaine « 2nd step » défini en DRX *in situ* en température.

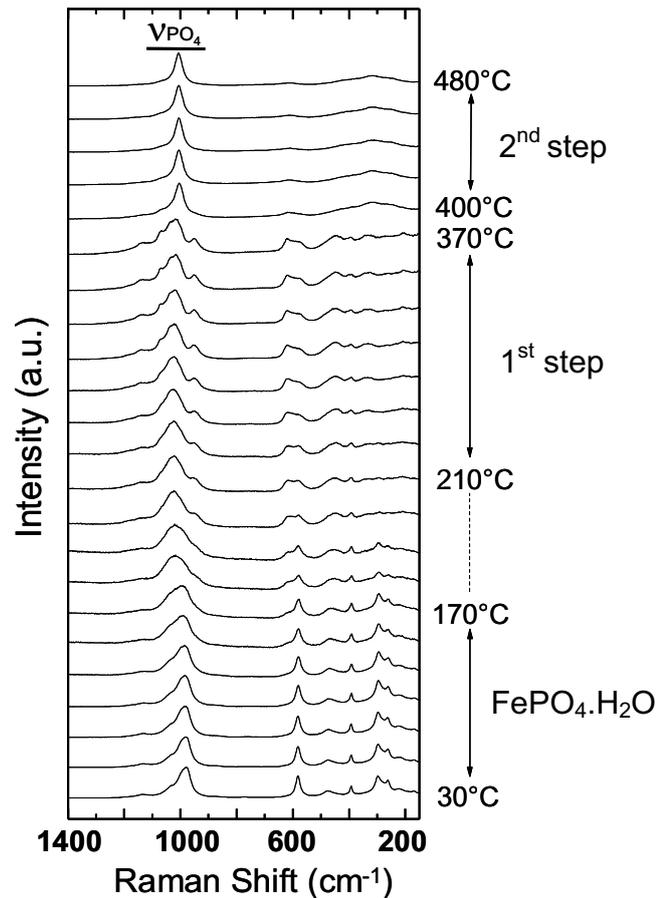


Figure V.4 : Spectres Raman de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenus lors de l'étude *in situ* en température (vitesse de chauffe = $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et temps d'attente de 10 min avant chaque acquisition).

V.3.b. Etude *ex situ* des phases formées au cours du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Etant donné que le diffractogramme des rayons X du matériau de départ évolue considérablement au cours de la « 1^{ère} étape », des modifications importantes sont attendues au niveau de la structure du matériau, pouvant également impliquer un changement de symétrie et de groupe d'espace. Afin de pouvoir caractériser plus précisément les matériaux formés au cours de la première étape, il était nécessaire de les synthétiser *ex situ*, puis d'enregistrer leur diffractogramme des rayons X à température ambiante. Deux températures ont été choisies pour la synthèse : la température de 300°C qui se trouve à peu près au milieu du domaine appelé « 1^{ère} étape », et la température de 450°C qui correspond à la limite de ce domaine. De la poudre de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été chauffée

à 300°C (et à 450°C) dans un four tubulaire, avec une vitesse de 2°C/min, puis refroidie à température ambiante à la même vitesse. Les phases ainsi obtenues sont parfaitement stables à l'air à température ambiante. Des changements ont été observés au niveau de la couleur des poudres obtenues : la phase synthétisée à 300°C conserve la couleur jaune-vert pâle de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tandis que la phase obtenue à 450°C est jaune. Au-dessus de 550°C, la phase FePO_4 de type quartz α (rodolicoite) est de couleur brun-rouge.

V.3.b-i. Composition chimique

Des dosages élémentaires (par ICP) et des analyses thermogravimétriques (ATG) ont également été réalisés. Comme attendu, le rapport Fe/P reste constant et égal à 1 durant l'intégralité du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Concernant les analyses thermogravimétriques, les courbes de perte de masse sont présentées à la Figure V.5. Les deux matériaux (synthétisés à 300°C et 450°C) ont été chauffés de 120°C à 800°C à la vitesse de 2°C.min⁻¹ sous oxygène sec ; les pertes de masses sont de 4.3% et 2.6% pour les phases synthétisées respectivement à 300°C et 450°C, correspondant à la perte de 0.37 et 0.22 H_2O par FePO_4 . Des analyses par chromatographie en phase gazeuse (CHNS) ont également été réalisées sur les phases synthétisées à 300°C et 450°C : elles contiennent respectivement 0.48 % et 0.25 % en masse d'hydrogène, soit 0.39(1) et 0.20(1) H_2O par FePO_4 . Les compositions globales correspondent donc à $\text{FePO}_4 \cdot \sim 0.4\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$) à 300°C et $\text{FePO}_4 \cdot \sim 0.2\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$) à 450°C.

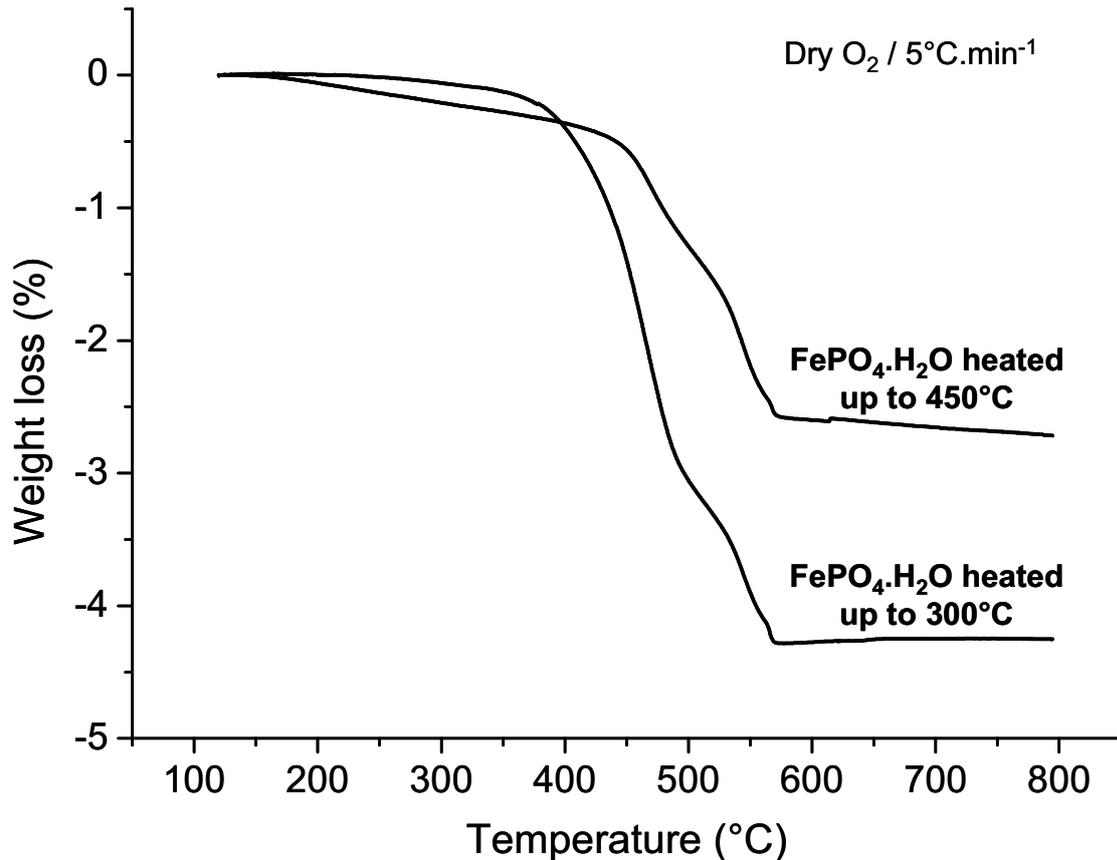


Figure V.5 : Courbes de perte de masse observées durant l'analyse thermogravimétrique sous oxygène sec des phases formées par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300°C et 450°C.

V.3.b-ii. Morphologie des particules

Les particules de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que celles obtenues lors du traitement thermique à différentes températures, ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) ; les clichés sont donnés à la Figure V.6. Comme évoqué au cours du Chapitre 4, les particules de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se présentent sous la forme de bâtonnets (ou de plaquettes) formant des agrégats non uniformes d'environ 1 à 2 μm de long et 500 nm de large (avec de petits domaines d'une taille d'environ 50 à 100 nm). Les particules conservent plus ou moins la même forme et la même taille lorsqu'elles sont chauffées à 300°C et 450°C, puis refroidies à température ambiante. Par contre lorsque la température atteint 520°C, et encore plus clairement 700°C, même si l'aspect général (c'est-à-dire des agrégats non

uniformes d'environ 1 à 2 μm de long) est conservé, on remarque que les particules primaires présentent un aspect fondu.

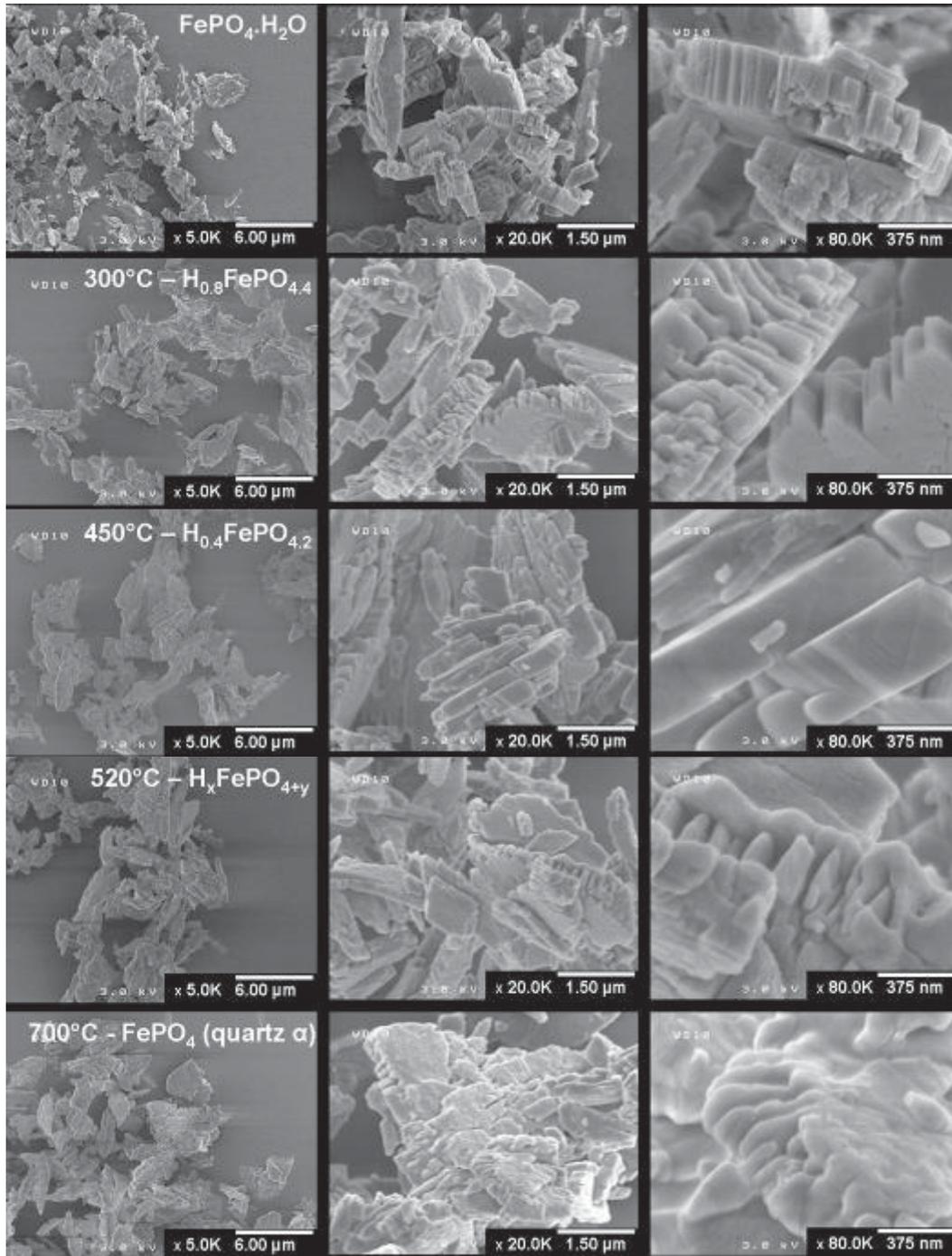


Figure V.6 : Clichés de microscopie électronique de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et des matériaux obtenus par traitement thermique à 300°C , 450°C , 520°C et 700°C .

V.3.b-iii. Recherche de maille cristallographique

Les matériaux synthétisés à 300°C et 450°C ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X ; les diffractogrammes ainsi obtenus sont présentés à la Figure V.7. Les deux diffractogrammes sont quasiment identiques, si l'on excepte les raies larges déjà évoquées précédemment vers $2\theta \sim 15.0^\circ, 19.3^\circ, 27.5^\circ, 30.2^\circ$ et 39.5° (indiquées par * sur la Figure V.7).

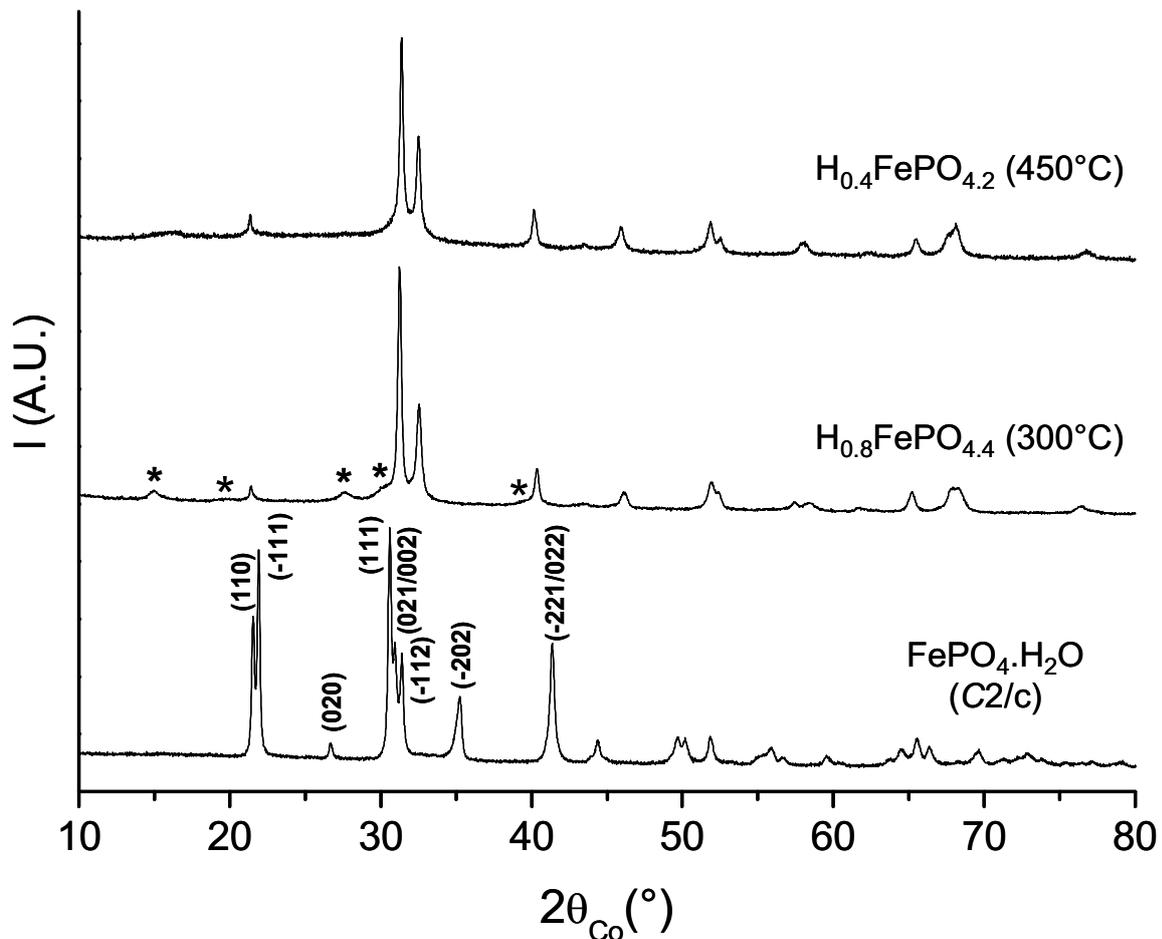


Figure V.7 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux obtenus par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300°C et 450°C.

Par analogie avec des matériaux phosphates de la littérature et possédant un diffractogramme des rayons X comparable à celui observé au cours de la « 1^{ère} étape », deux mailles peuvent être envisagées pour décrire la structure du matériau synthétisé à 300°C. La première est de symétrie monoclinique et décrite dans le groupe d'espace $C2/c$,

elle correspond à la maille permettant de décrire la structure de l'hydroxyphosphate de fer $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ [3]. La seconde maille est de symétrie tétragonale et décrite dans le groupe d'espace $I4_1/amd$, elle est analogue à celle utilisée pour décrire la phase $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4] mais également la phase $\text{Fe}_{1.37}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ [5], de composition quasi identique à celle de la phase $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ que nous venons d'évoquer. Dans la suite du chapitre, les phases $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}_{1.37}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ seront toutes deux décrites par la formule $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$, la première étant $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétrie monoclinique et la seconde $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétrie tétragonale. Ces deux hydroxyphosphates de fer possèdent des structures très proches, décrites à la Figure V.8. La phase de symétrie tétragonale est constituée de « chaînes infinies » d'octaèdres $(\text{Fe}_{2/3}\square_{1/3})\text{O}_6$ partageant des faces le long des axes a et b . Un tiers des sites octaédriques $(\text{Fe}_{2/3}\square_{1/3})\text{O}_6$ est lacunaire, ceux-ci sont distribués aléatoirement dans la structure. La structure de symétrie monoclinique présente un volume de maille triple de celui de la structure tétragonale, avec un triplement du paramètre de maille a correspondant à la distance inter – chaînes : pour celle-ci, les sites octaédriques lacunaires sont ordonnés dans la structure avec la succession de deux sites FeO_6 et d'un site $\square\text{O}_6$ le long des chaînes.

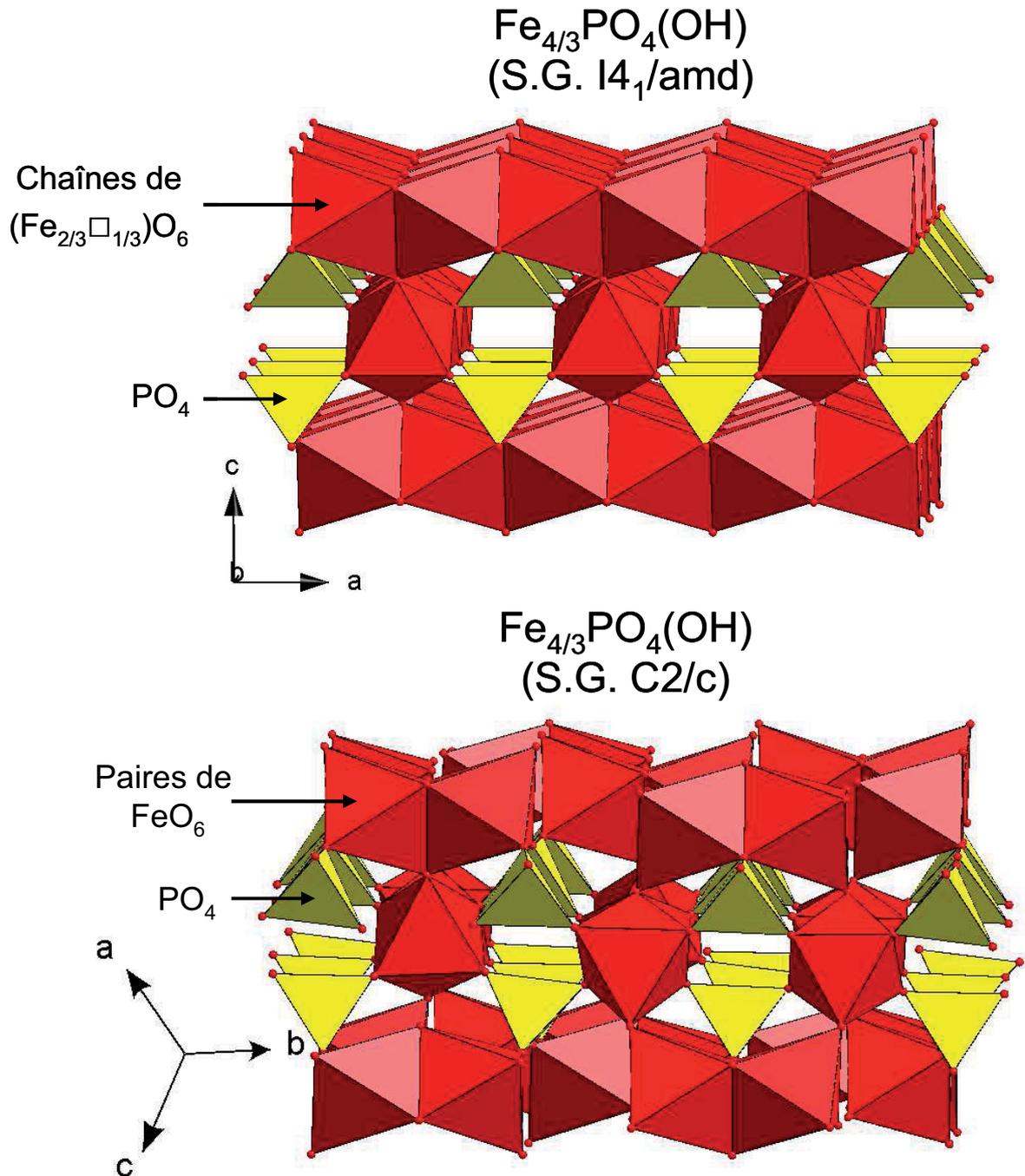


Figure V.8 : Comparaison des structures de $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétries tétragonale ($I4_1/amd$) et monoclinique ($C2/c$).

Les résultats obtenus en considérant l'une puis l'autre de ces deux mailles pour affiner le diffractogramme des rayons X de la phase synthétisée à 300°C par la méthode de Le Bail sont comparés à la Figure V.9. Les paramètres de maille obtenus dans le groupe d'espace $C2/c$ sont $a = 19.577(8) \text{ \AA}$, $b = 7.371(3) \text{ \AA}$, $c = 7.450(3) \text{ \AA}$ et $\beta = 102.12(4)^\circ$

($V = 1051.1(6) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 87.6(1) \text{ \AA}^3$), tandis que ceux obtenus dans le groupe d'espace $I4_1/amd$ sont $a = b = 5.189(6) \text{ \AA}$ et $c = 12.97(2) \text{ \AA}$ ($V = 349.2(7) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 87.3(2) \text{ \AA}^3$). Le volume par unité formulaire déterminé pour cette phase obtenue après un traitement thermique à 300°C reste donc très similaire à celui de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ initiale ($V/Z = 87.0(1) \text{ \AA}^3$). Néanmoins, comme le montre la comparaison (pour les mailles décrites dans le groupe d'espace $C2/c$) des paramètres de maille rassemblés dans le Tableau V.1, la formation de la phase déshydratée se traduit par une diminution des paramètres a (ou $a/3$) et b et par une augmentation de c . Comme le montre la Figure V.9a, l'indexation de toutes les raies de diffraction par une maille unique, y compris les raies larges de faibles intensités (notées par '?'), requiert le triplement du paramètre de maille a et donc une description dans la maille triple de symétrie $C2/c$. Néanmoins, le résultat de cet affinement n'est pas satisfaisant dans la mesure où l'évolution du profil n'est pas continue en fonction de l'angle : en effet, comme le montre l'agrandissement donné en insert de la Figure V.9a, la majeure partie des raies de diffraction sont « fines » ($\text{FWHM} \sim 0.25^\circ (2\theta)$) alors que celles associées au triplement de la maille (à la surstructure), sont significativement plus larges ($\text{FWHM} \sim 0.60^\circ (2\theta)$). Le profil de raies ne peut donc pas être bien pris en compte par une fonction de type pseudo-Voigt. Des affinements ont été également menés en considérant une fonction de profil de type Thompson-Cox-Hastings, qui permet de prendre en compte la microstructure du matériau (les effets de contraintes et/ou de tailles), mais sans succès.

L'affinement du DRX du matériau synthétisé à 300°C , réalisé dans le groupe d'espace tétragonal et présenté à la Figure V.9b est correct, mais il ne prend pas en compte les raies larges (marquées d'un « ? » sur le diffractogramme).

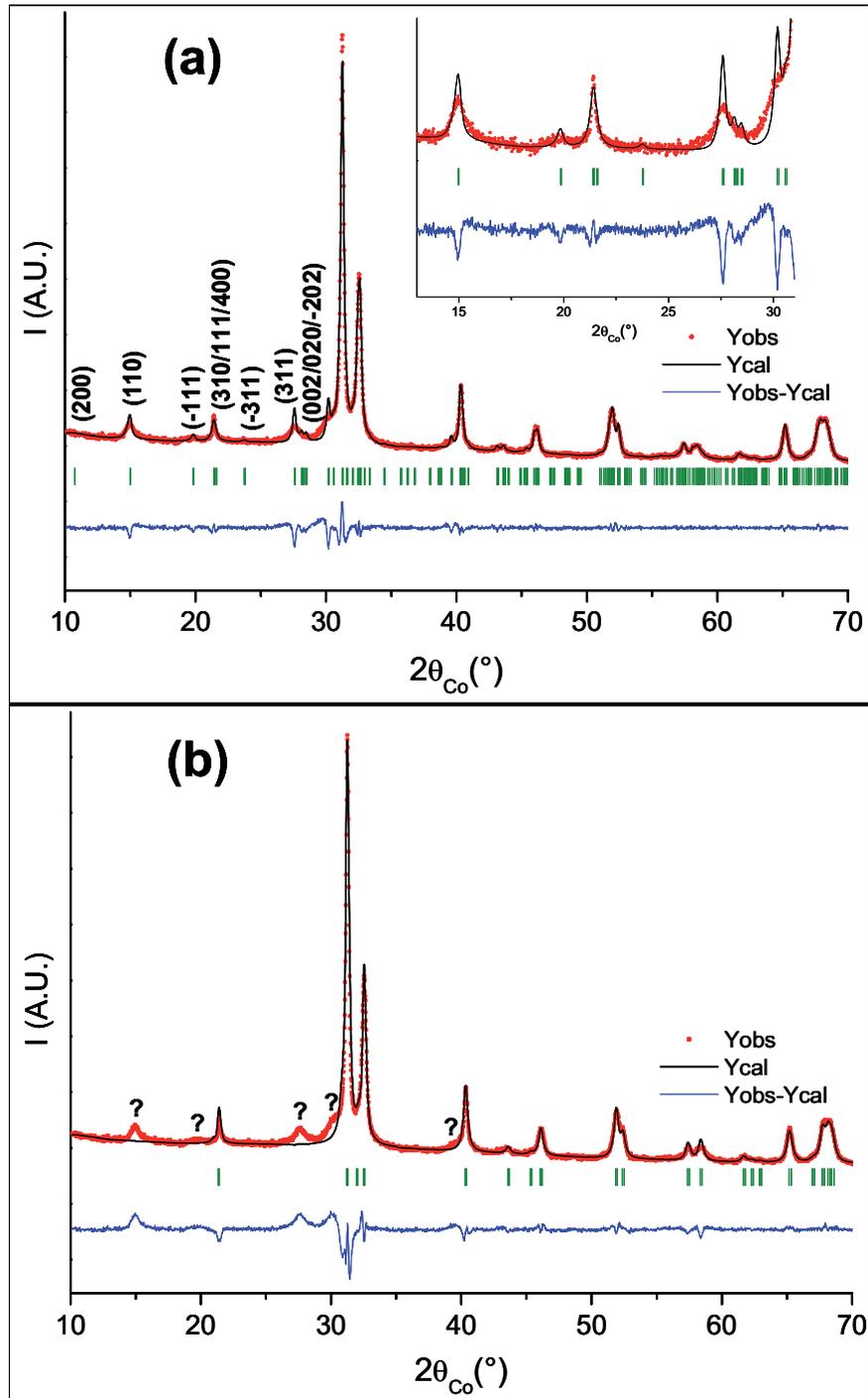


Figure V.9 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) pour la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffée à 300°C : (a) affinement réalisé dans le groupe d'espace $C2/c$ et (b) dans le groupe d'espace $I4_1/amd$.

La maille de symétrie tétragonale décrite dans le groupe d'espace $I4_1/amd$ est apparue immédiatement plus appropriée pour décrire le diffractogramme des rayons X de la phase obtenue après un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 450°C , comme le montre la Figure V.10. En effet, les raies larges et de faibles intensités indiquées par '?' à la Figure V.9 ne sont pas (ou peu) observées à la Figure V.10. Le fond continu du diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour la phase obtenue après un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 450°C est caractérisé par la présence « résiduelle » de raies larges et diffuses, principalement vers $2\theta \sim 16^\circ$ et $\sim 30.2^\circ$. Les paramètres de maille ainsi déterminés sont $a = b = 5.212(2) \text{ \AA}$ et $c = 12.852(6) \text{ \AA}$ ($V = 349.1(3) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 87.3(1) \text{ \AA}^3$), légèrement différents de ceux obtenus précédemment pour la phase synthétisée à 300°C : les paramètres a et b augmentent, tandis que c diminue légèrement, le volume restant identique à l'écart type près, comme indiqué dans le Tableau V.1.

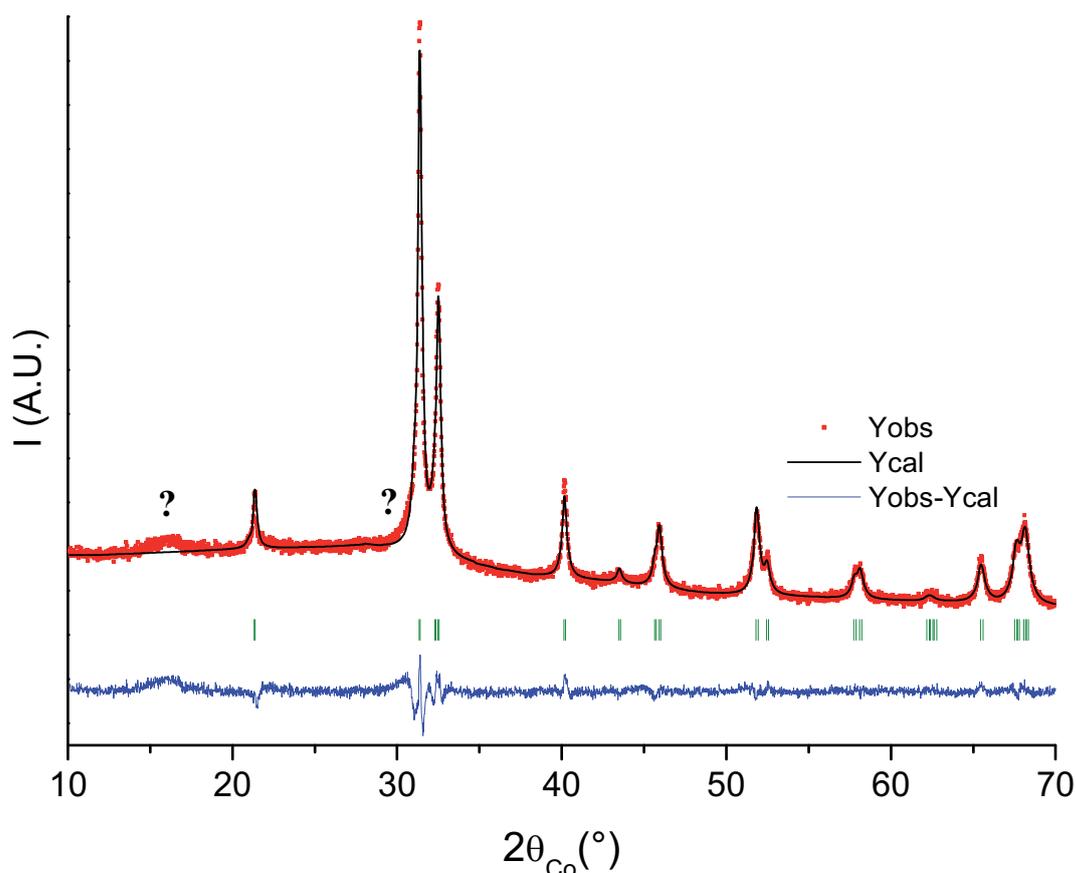


Figure V.10 : Diffractogramme de rayons X expérimental et calculé par la méthode de Le Bail (à l'aide du groupe d'espace $I4_1/amd$) de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffée à 450°C .

Material	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	V/Z (Å ³)
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	C2/c	6.708(2)	7.761(2)	7.382(2)	115.08(2)	348.1(2)	87.0(1)
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ heated up to 300°C	C2/c	19.577(8)	7.371(3)	7.450(3)	102.12(4)	1051.1(6)	87.6(1)
	$I4_1/amd$	5.189(6)	5.189(6)	12.97(2)	-	349.2(7)	87.3(2)
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ heated up to 450°C	$I4_1/amd$	5.212(2)	5.212(2)	12.852(6)	-	349.1(3)	87.3(1)

Tableau V.1 : Paramètres de maille calculés d'après l'affinement par la méthode de Le Bail des diffractogrammes des rayons X de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et des phases obtenues par traitement thermique à 300°C et 450°C.

Pour résumer, deux mailles peuvent être considérées pour décrire la phase obtenue à partir de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ après un traitement thermique à 300°C : l'une est de symétrie tétragonale ($I4_1/amd$) et permet d'indexer uniquement les raies principales du diffractogramme, l'autre est de symétrie monoclinique (C2/c) et correspond à un triplement de la première (triplement du paramètre de maille a, qui est la distance inter chaînes). Cette seconde maille permet d'indexer toutes les raies du diffractogramme des rayons X, même les raies de surstructure larges et de faibles intensités. Cependant, un profil de raies commun à tout le diagramme ne permet pas de prendre en compte cette évolution non-continue de la largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) avec l'angle 2θ . Deux hypothèses peuvent être formulées à ce stade :

- il s'agit d'une seule phase dont le réseau anionique est parfaitement décrit par la maille de symétrie tétragonale ($I4_1/amd$) ; les ions Fe^{3+} tendent quant à eux à s'ordonner le long des chaînes pour former des successions $2 \text{FeO}_6 : 1 \square \text{O}_6$ mais cet ordre reste limité. La longueur de cohérence associée à l'ordre cationique est plus petite (raies de surstructure plus larges) que la longueur de cohérence associée au réseau phosphate (largeur de raies plus faible pour les raies principales du diagramme). Cette hypothèse peut être rapprochée de l'observation faite pour les matériaux de type Li_2MnO_3 [6] pour lesquels l'ordre Li/Mn est plus ou moins étendu selon la température de synthèse.

- il pourrait également s'agir d'un mélange de deux phases, l'une étant ordonnée mais moins cristallisée alors que l'autre est désordonnée mais mieux cristallisée.

Néanmoins, à ce stade, nous aurions tendance à privilégier la première hypothèse. La position des raies de surstructure est effectivement en bon accord avec les paramètres de la maille moyenne. De plus, le mode de synthèse utilisé pour former cette phase n'est pas du tout incompatible avec la formation d'une phase présentant un ordre cationique, partiel du fait d'une synthèse indirecte (multi-étapes) et hors équilibre.

La phase synthétisée à 450°C est quant à elle mieux décrite par la maille de symétrie tétragonale (groupe d'espace $I4_1/amd$) et semble correspondre à la phase résultant d'une transition ordre (symétrie monoclinique) - désordre (symétrie tétragonale) au cours du traitement thermique.

V.3.b-iv. Identification des phases

Il convient désormais d'essayer d'identifier la, ou les phase(s) formées au cours du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Comme évoqué précédemment, parmi les matériaux présents dans la littérature et présentant un diffractogramme des rayons X comparable à celui observé au cours de la « 1^{ère} étape », nous avons considéré $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($I4_1/amd$), $\text{Fe}_{1.37}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ ($I4_1/amd$) et $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ ($C2/c$). Cependant aucune de ces phases ne présente une composition chimique en accord avec les résultats des analyses élémentaires (ICP) et thermogravimétriques (ATG) que nous avons réalisées. En effet, les phases $\text{Fe}_{1.37}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ et $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ possèdent des rapports Fe/P égaux à environ 4/3, donc a priori incompatibles avec les résultats des analyses élémentaires. De même, la phase de type $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente un rapport $\text{H}_2\text{O} / \text{MPO}_4$ égal à 1, supérieur à celui déduit des analyses élémentaires et thermogravimétriques.

Dans la suite sont présentées les résultats des analyses structurales des données de diffraction des rayons X, menées par la méthode de Rietveld, pour les matériaux obtenus après un traitement thermique à 300°C et à 450°C , ainsi que des données de diffraction des

neutrons pour ce dernier. Seuls sont présentés les résultats obtenus en considérant la maille tétragonale, qui correspond donc à une distribution statistique des ions Fe^{3+} et des lacunes sur les sites octaédriques oxygénés définis par ce réseau phosphate.

Les affinements ont été menés dans le groupe d'espace $I4_1/amd$. 17 paramètres ont été affinés (sur la base de 55 réflexions), en considérant une fonction polynomiale afin de modéliser le fond continu et une fonction de type pseudo-Voigt pour décrire le profil. Le point de départ choisi pour l'affinement était le modèle structural $((\text{Fe})_{8d})_{2/3}\{(\text{P})_{4a}(\text{O}(1))_{16h}\}(\text{O}(2))_{4b}$, utilisé par Vaughey et al. et El Badraoui et al. pour décrire les phases au vanadium $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{V}_{1.23}\text{PO}_4(\text{OH})_{0.69}(\text{H}_2\text{O})_{0.31}$ [7,4], ainsi que par Song et al. pour décrire les phases $\text{Fe}_{1.19}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.57}(\text{H}_2\text{O})_{0.43}$ et $\text{Fe}_{1.37}\text{PO}_4(\text{OH})$ [5] en considérant un seul site de fer et de phosphore (aucune publication ne fait référence à la position de l'atome d'hydrogène).

La Figure V.11 montre le résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme DRX de la phase obtenue après un traitement thermique à 300°C de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les facteurs de reliabilité correspondant restant également assez élevés : $R_{\text{wp}} = 21.4\%$ et $R_{\text{Bragg}} = 13.4\%$, du fait de la non prise en compte des raies larges. Les paramètres structuraux ainsi déterminés sont donnés dans le Tableau V.2. L'affinement du taux d'occupation sur le site 8d du fer conduit à un rapport Fe / P égal à ~ 1.14 et donc, par analogie avec les phases étudiées par Vaughey et al. et par Song et al. [7,5], à la formule chimique $\text{Fe}_{1.14}\text{PO}_4(\text{OH})_{0.42}(\text{H}_2\text{O})_{0.58}$.

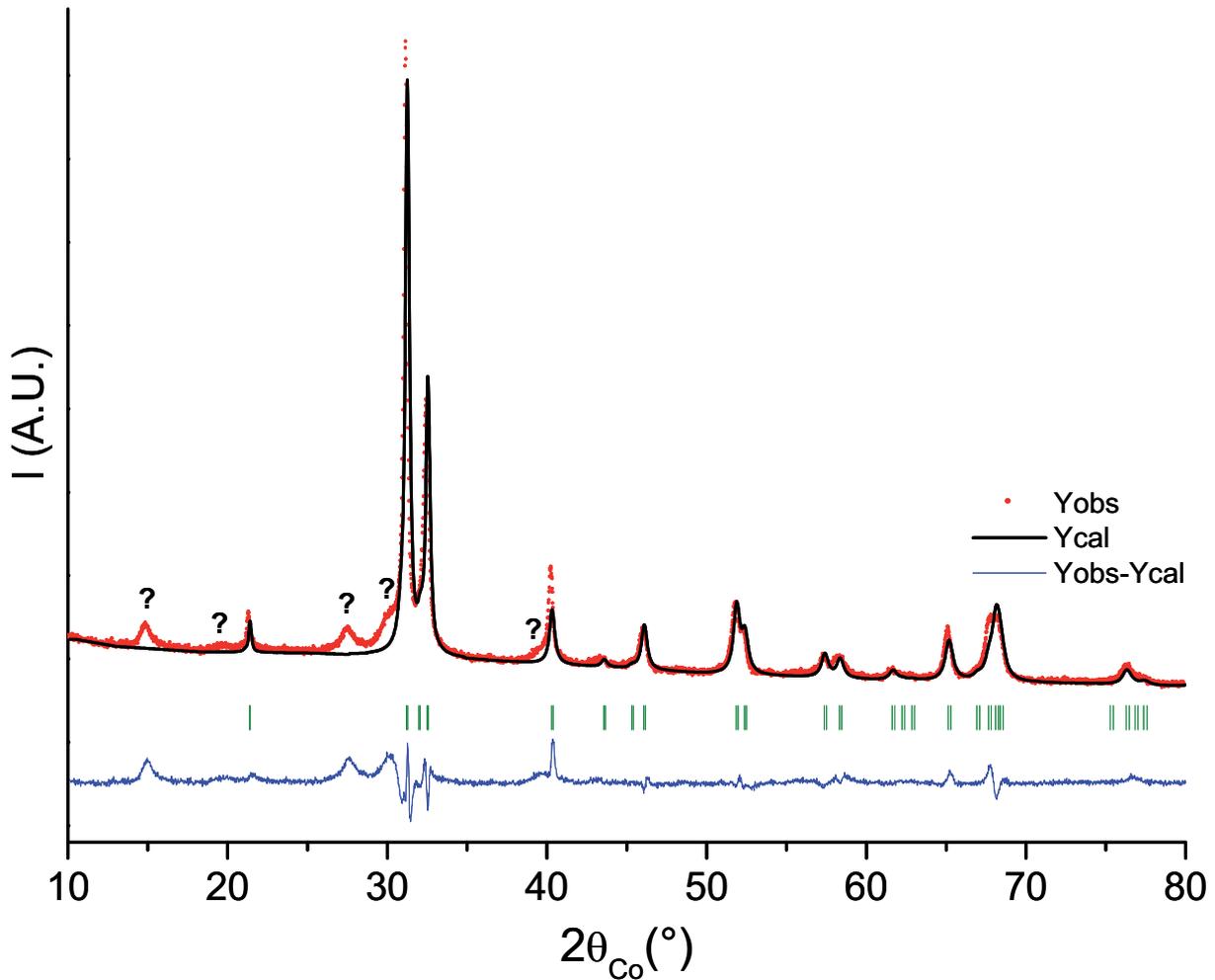


Figure V.11 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé à l'aide du groupe d'espace $I4_1/amd$ de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffée à 300°C .

FePO ₄ ·H ₂ O heated up to 300°C					
Space group: $I4_1/amd$			$V = 349.2(7) \text{ \AA}^3$		
$a = b = 5.189(6) \text{ \AA}$			$V/Z = 87.3(2) \text{ \AA}^3$		
$c = 12.97(2) \text{ \AA}$					
Atom	Site	Wyckoff position		Occupancy	
Fe	8d	0	0	$\frac{1}{2}$	0.57(1)
P	4a	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{8}$	1
O(1)	16h	0	0.505(8)	0.194(4)	1
O(2)	4b	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	1
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution					
$R_{wp} = 21.4 \%$; $R_{Bragg} = 13.4 \%$; $Scor = 8.5$					

Tableau V.2 : Paramètres structuraux obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme des rayons X enregistré pour la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffée à 300°C .

La Figure V.12a montre le résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme DRX de la phase obtenue en chauffant $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 450°C , les facteurs de fiabilité correspondant étant $R_{\text{wp}} = 18.0\%$ et $R_{\text{Bragg}} = 9.7\%$. L'affinement conduit à un taux d'occupation sur le site 8d du fer de $0.68(1)$, soit à un rapport Fe / P de ~ 1.36 , c'est-à-dire à la formule chimique $\text{Fe}_{\sim 4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$.

Ce résultat a été conforté par l'affinement par la méthode de Rietveld de données de diffraction des neutrons. L'affinement n'a en revanche pas permis de localiser la position des atomes d'hydrogène présents dans la structure, probablement du fait de leur quantité nettement moindre que dans la phase de départ $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pour laquelle la localisation avait été possible). La Figure V.12b montre le résultat de cet affinement, les facteurs de fiabilité correspondant étant $R_{\text{wp}} = 15.1\%$ et $R_{\text{Bragg}} = 10.4\%$. Les paramètres structuraux ainsi déterminés sont donnés dans le Tableau V.3, le rapport Fe/P supérieur à 1 est confirmé ici.

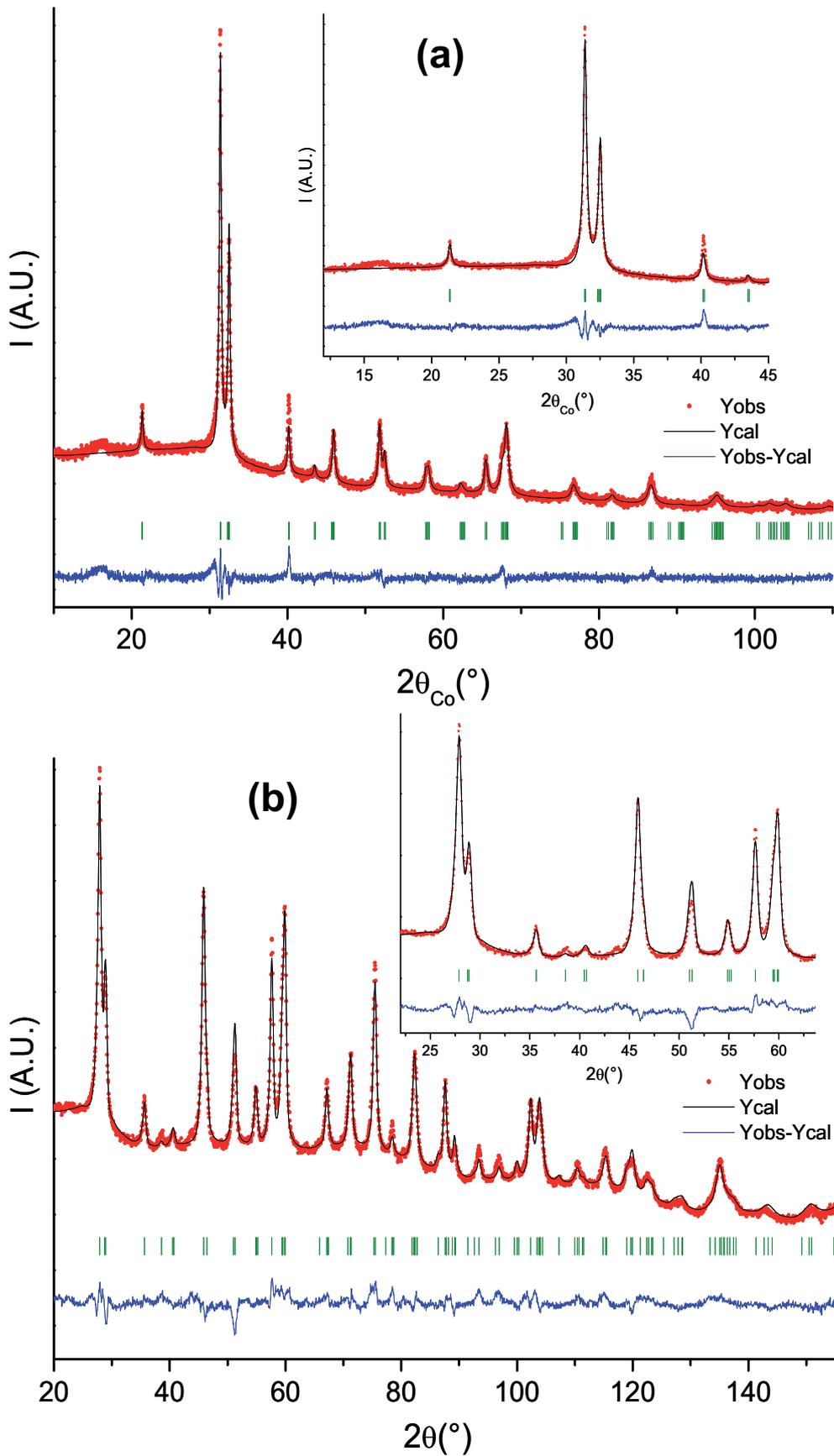


Figure V.12 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X et de neutrons expérimentaux et calculés (à l'aide du group d'espace $I4_1/amd$) de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffée à 450°C .

FePO₄.H₂O heated up to 450°C						
Space group: I4 ₁ /amd						
a = b = 5.212(2) Å			V = 349.1(3) Å ³			
c = 12.852(6) Å						
Atom	Site	Wyckoff position			Occupancy	B _{iso}
Fe	8d	0	0	½	0.71(1)	1.87(4)
P	4a	0	¾	1/8	1	1.08(3)
O(1)	16h	0	0.507(4)	0.191(1)	1	2.83(4)
O(2)	4b	0	¼	3/8	1	2.98(4)
Conditions of the run						
Wavelength					1.5953(1) Å	
Temperature					300 K	
Angular range					0° ≤ 2θ ≤ 160°	
Number of points					3198	
Zero-shift (2θ)					0.05(4)°	
Number of fitted parameters					16	
Profile parameters						
pseudo-Voigt function						
					η = 0.85(6)	
					U = 0.53(2)	
					V = -0.58(2)	
					W = 0.56(1)	
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution						
R _{wp} = 15.1 %; R _{Bragg} = 10.4 %; Scor = 4.6						

Tableau V.3 : Paramètres structuraux obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme des neutrons enregistré pour la phase FePO₄.H₂O chauffée à 450°C.

Notons que dans un premier temps nous avons bien sûr considéré le modèle structural privilégiant le départ d'une partie des molécules d'eau au cours du traitement thermique de la phase FePO₄.H₂O et la formation de phases de type FePO₄.nH₂O avec n < 1, et par conséquent la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau. Tout d'abord, les lacunes ont été considérées uniquement présentes sur le site de l'oxygène pontant (O(2) auquel sont liés les atomes d'hydrogène) conformément à la formule chimique FePO₄.nH₂O

puis, comme cette première hypothèse ne permettait pas d'expliquer les données de diffraction, sur les deux sites d'oxygène O(1) et O(2) existants dans la phase initiale $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sites 4e pour les oxygènes O(2) et 8f pour les oxygènes O(1)). Cette seconde hypothèse structurale avait conduit à un affinement satisfaisant, avec une minimisation tout à fait correcte de la différence ($I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}$) et des facteurs de reliabilité. La formule « $\text{Fe}\{\text{PO}(1)_{3,2}\square_{0,8}\}\text{O}(2)$ » permettait de prendre en compte les données de diffraction de la phase obtenue après un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 450°C . Néanmoins, nous n'avons pas retenu ce résultat issu du calcul sur la base de considérations chimiques : une telle formule impliquerait en effet la formation de groupements de type « PO_3 », tels que les anions phosphites HPO_3^{2-} , et par conséquent la réduction du P^{5+} en P^{3+} lors du traitement thermique sous air sec. Notons que dans la littérature, les phosphites inorganiques sont assez peu nombreux [8-13] et que leur synthèse est généralement réalisée en milieu acide (réducteur) et souvent accompagnée d'un chauffage plus ou moins modéré, ainsi que d'une mise sous pression des réactifs (voie hydrothermale) ; quoi qu'il en soit jamais par simple traitement thermique de phosphates. D'autre part, il semble peu probable que le P^{5+} soit réduit en P^{3+} , sans que le Fe^{3+} ne soit lui-même réduit en Fe^{2+} . L'absence de groupements phosphites sera d'ailleurs confirmée dans la suite par spectroscopie infrarouge. Cette formule chimique impliquerait également la formation quasi exclusive d'environnements FeO_5 (et / ou $1\text{FeO}_6 : 1\text{FeO}_4$), environnements a priori exclus au regard de la spectroscopie Mössbauer¹.

¹ Il convient néanmoins d'être prudent car l'échelle des déplacements isomériques n'est pas 'figée' ($\delta_{\text{FeO}_5, \text{th.}} \sim 0.35 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). En effet, comme décrit par Menil [14], seule la corrélation entre le déplacement isomérique et le degré d'oxydation du fer peut être considérée comme une règle générale en spectroscopie Mössbauer (le premier augmentant toujours lorsque le second diminue), cependant d'autres paramètres peuvent influencer. Ainsi, l'environnement de l'atome de fer (coordination et nature des liaisons Fe-X) a également une influence majeure sur ce déplacement isomérique. Par exemple, des variations dans l'effet inductif des liaisons antagonistes vis-à-vis des liaisons Fe – O dans les matériaux de type phosphates peuvent également être à l'origine d'anomalies dans l'échelle « théorique » des déplacements isomériques [15].

V.3.b-v. Analogies structurales entre $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le matériau obtenu par traitement thermique à 450°C

La structure de la phase $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ a déjà été décrite à la Figure V.8. Une répartition aléatoire des lacunes sur les sites de fer conduit à la description de la structure dans une maille de symétrie tétragonale, tandis qu'une répartition ordonnée de ces lacunes dans les chaînes conduit à une description de celle-ci dans une maille monoclinique. Quelle que soit la répartition Fe/\square , comme cela est représenté par le trait bleu sur la Figure V.13, dans la structure de $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ on retrouve les chaînes d'octaédres « FeO_6 » liés par des sommets de la phase de départ ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ; la première étant proche de la seconde si l'on considère la « migration » de certains atomes de fer vers les tunnels auparavant vides.

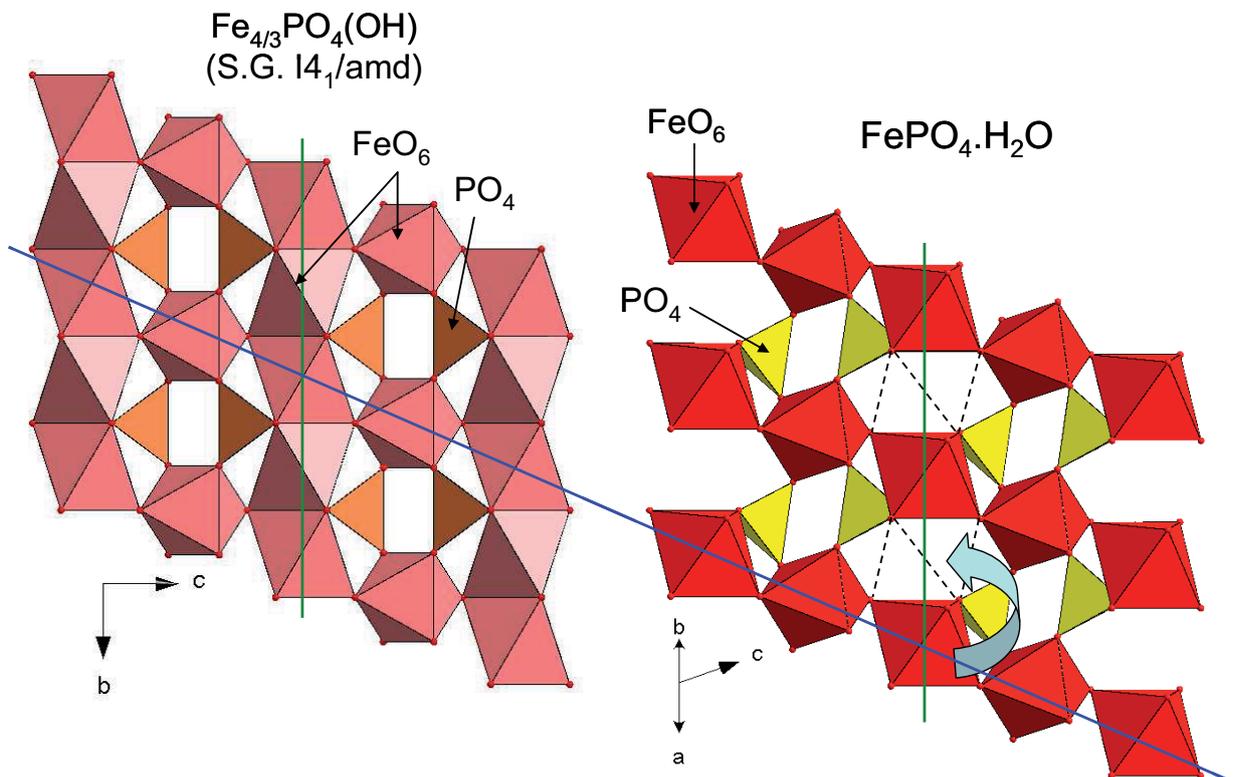


Figure V.13 : Comparaison des structures de $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétrie tétragonale et de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sur la base des affinements des données de diffraction des rayons X et des neutrons réalisés pour la phase obtenue après un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 450°C , il est intéressant de comparer les environnements des atomes de Fe et de P dans $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$

de symétrie tétragonale à ceux de la phase de départ FePO₄.H₂O. La comparaison est présentée dans le Tableau V.4.

	Fe_{4/3}PO₄(OH) tétragonal (our work)		FePO₄.H₂O [2]	
FeO₆	Fe – O(1) (x4)	1.990 Å	Fe – O(2) (x2)	1.91(2) Å
	– O(2) (x2)	2.076 Å	– O(1) (x2)	2.00(2) Å
	Average ($\langle d \rangle$)	2.019 Å	– O(3) (x2)	2.17(2) Å
	Distorsion (Δ)	4.3 x 10 ⁻⁴	Average ($\langle d \rangle$)	2.03 Å
	Oxydation state (Brown method)	+ 2.99	Distorsion (Δ)	2.8 x 10 ⁻³
PO₄	P – O(1) (x4)	1.555 Å	P – O(2) (x2)	1.50(2) Å
	Average ($\langle d \rangle$)	1.555 Å	– O(1) (x2)	1.56(2) Å
	Distorsion (Δ)	0	Average ($\langle d \rangle$)	1.53 Å
			Distorsion (Δ)	3.8 x 10 ⁻⁴

Tableau V.4 : Distances interatomiques dans Fe_{4/3}PO₄(OH) de symétrie tétragonale et dans

FePO₄.H₂O. Distorsion calculée avec la formule
$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2$$
, **où d_i est la longueur de**

la liaison i , $\langle d \rangle$ la longueur de liaison moyenne et N le nombre de liaisons.

Les deux phases, Fe_{4/3}PO₄(OH) tétragonale (désordonnée) et FePO₄.H₂O, ne présentent qu'un seul site de phosphore. Dans la première, les tétraèdres PO₄ sont parfaitement symétriques ($\Delta = 0$) avec quatre distances P - O égales à 1.555 Å. Dans la seconde, il existe deux types de distances P - O (1.50 et 1.56 Å) pour une distorsion Δ de 3.8.10⁻⁴. La distorsion des tétraèdres PO₄ est donc nettement plus forte dans le cas de la phase FePO₄.H₂O de départ. Il n'existe également qu'un seul site de fer dans ces deux phases. De la même manière, la distorsion des octaèdres FeO₆ est nettement plus importante dans la phase FePO₄.H₂O ($\Delta = 2.8.10^{-3}$), avec des distances Fe - O comprises entre 1.91 et 2.17 Å, que dans la phase obtenue après traitement thermique à 450°C ($\Delta = 4.3.10^{-4}$), avec des distances comprises entre 1.99 et 2.076 Å. De manière générale les

polyèdres de la phase $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ tétragonale obtenue après traitement thermique à 450°C de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont donc moins distordus que ceux de cette dernière.

Ces différents résultats nous ont conduits à proposer la composition $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$) [7,5] pour ces phases observées en diffraction et obtenues par un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, soit (dans la limite de la précision de la diffraction) $\text{Fe}_{1.14}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.43}(\text{OH}_2)_{0.57}$ à 300°C et $\text{Fe}_{-4/3}(\text{PO}_4)\text{OH}$ à 450°C . Cette conclusion impliquant :

- une composition pour ces phases observées en diffraction, en désaccord avec la composition globale des échantillons (à savoir $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ à 300°C et $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$ à 450°C), et par conséquent la présence d'au moins une autre phase désordonnée. Notons que pour d'autres phases phosphates, de telles observations (dégradation thermique du matériau avec formation de phases désordonnées voire amorphes) ont déjà été faites dans la littérature, notamment pour les phosphates de fer hydratés de type $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [16].

- pour ces phases observées en diffraction : un rapport Fe/P supérieur à 1, des ions fer à l'état trivalent uniquement (par analogie avec les phases décrites dans la littérature) et enfin, la formation de groupements OH au détriment des groupements H_2O .

Il convient désormais de vérifier la validité de ces différentes hypothèses, telles que la présence exclusive de fer trivalent en configuration octaédrique (FeO_6), ainsi que la présence de groupements hydroxyles dans les phases obtenues par traitement thermique, à l'aide de techniques d'analyse locales telles que les spectroscopies Mössbauer et Infrarouge / Raman.

V.3.b-vi. Environnement et degré d'oxydation des ions fer

Une analyse par spectroscopie Mössbauer a donc été menée sur les phases obtenues au cours du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, afin d'obtenir davantage

d'informations sur les atomes de fer (degré d'oxydation et environnement). Des analyses à grande vitesse ($[-10 ; +10]$ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) ont tout d'abord permis de vérifier qu'aucune trace d'oxyde de fer de type Fe_2O_3 (magnétique à l'ambiante et dont le spectre caractéristique est un sextuplet) n'était présente dans ces matériaux. Les spectres obtenus sont présentés dans l'intervalle de vitesse $[-4 ; +4]$ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ à la Figure V.14. Les paramètres caractéristiques déduits des affinements réalisés en distributions, à savoir le déplacement isomérique (δ), ainsi que l'éclatement quadripolaire (Δ), sont donnés dans le Tableau V.5. Le spectre du matériau obtenu après un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 450°C est plus large que celui du matériau obtenu après un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300°C . Afin de prendre en compte la légère asymétrie ainsi que la largeur importante des spectres expérimentaux, ceux-ci ont été calculés comme une distribution de doublets quadripolaires dont la largeur à mi-hauteur a été fixée à la valeur de $0.25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Deux distributions ont été considérées pour ces deux phases. Les déplacements isomériques de 0.40 à $0.41 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, proches de celui observé pour la phase initiale $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, indiquent la seule présence de fer trivalent, en site octaédrique (FeO_6). La présence de Fe^{3+} en site tétraédrique et pentaédrique d'oxygènes a ainsi pu être exclue (voir note p.147) car elle impliquerait a priori des contributions avec des déplacements isomériques respectivement de l'ordre de $0.30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $0.35 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ [14]. Les deux distributions et leurs proportions évoluent, simultanément avec une modification de la composition chimique globale de l'échantillon. Néanmoins, une analyse précise en terme de dénombrement des environnements possibles pour les ions Fe^{3+} n'a pas pu être réalisée dans la mesure où seule la phase de type $\text{Fe}_{4/3}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (vue en diffraction) a pu être identifiée. Un plus grand nombre d'environnements est observé pour les ions fer dans l'échantillon obtenu après un traitement thermique à 450°C , ce qui est aussi attendu pour la phase $\text{Fe}_{4/3}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ observée à cette température : la distribution statistique des lacunes dans le réseau induit un nombre plus important d'environnements pour les ions fer alors que seulement deux sont attendus pour la phase $\text{Fe}_{4/3}(\text{PO}_4)\text{OH}$ ordonnée, plus proche de la phase cristallisée observée à 300°C .

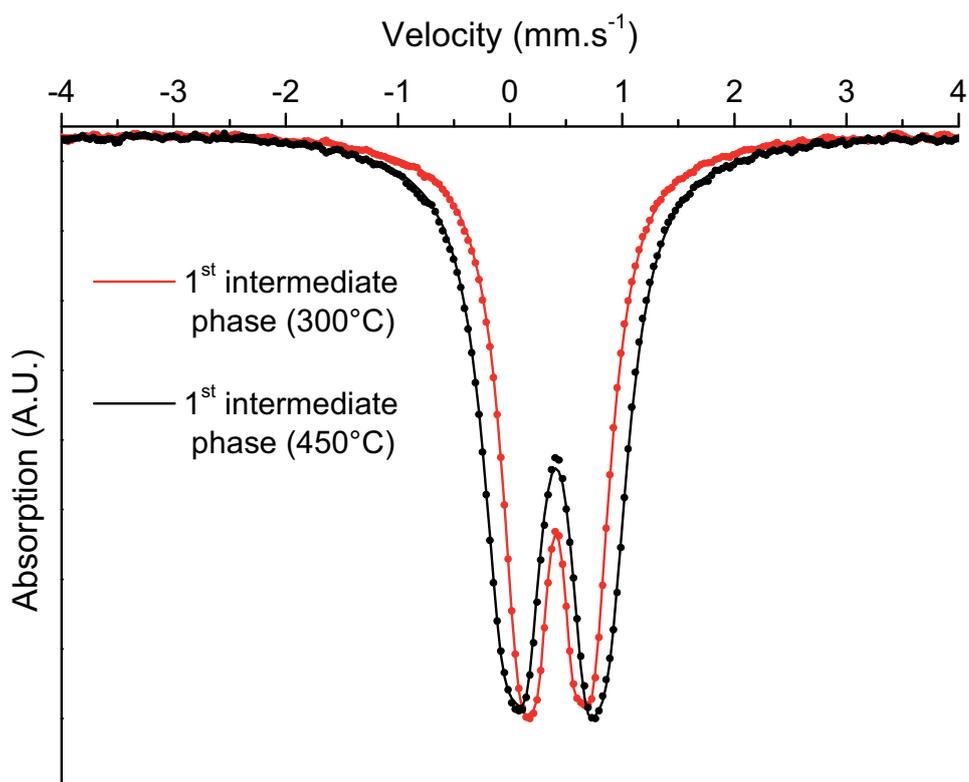


Figure V.14 : Spectres Mössbauer obtenus pour les phases $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffées à 300°C et 450°C , présentés dans l'intervalle de vitesse $[-4 ; +4] \text{ mm.s}^{-1}$, mais enregistrés entre -10 et $+10 \text{ mm.s}^{-1}$.

	DIS	δ (mm.s^{-1})	Γ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	%	Site
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ heated up to 300°C	1	0.41	0.25	0.66	64	Fe^{3+}
	2	0.40	0.25	0.84	36	Fe^{3+}
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ heated up to 450°C	1	0.41	0.25	0.75	49	Fe^{3+}
	2	0.40	0.25	0.87	51	Fe^{3+}

Tableau V.5 : Paramètres Mössbauer affinés, obtenus pour les phases $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffées à 300°C et 450°C .

(δ = déplacement isomérique, Γ = largeur à mi-hauteur et Δ = éclatement quadripolaire).

La combinaison des résultats issus des analyses élémentaires, de la diffraction des rayons X et des neutrons et de la spectroscopie Mössbauer a montré que les deux échantillons obtenus par un traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300°C et 450°C sont caractérisés :

- *par un rapport Fe/P global égal à 1 et une composition chimique globale $\text{H}_{0,8}\text{FePO}_{4,4}$ (à 300°C) et $\text{H}_{0,4}\text{FePO}_{4,2}$ (à 450°C)*
- *par un mélange de phases (deux ou plus), dont l'une est bien cristallisée*
- *par la présence d'une phase cristallisée de type $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$) avec un rapport Fe/P supérieur à 1 (d'après la diffraction) et uniquement des ions fer trivalents en site octaédrique (d'après la spectroscopie Mössbauer)*
- *et par déduction, afin de satisfaire les différentes analyses, par une (des) phase(s) désordonnée(s) (ou amorphe(s)) dont la composition chimique globale doit posséder un rapport Fe/P inférieur à 1 et être compatible avec uniquement des ions fer trivalents. Le déficit en fer (vs. P) doit donc être compensé pour l'équilibre des charges par la présence d'espèces anioniques de type HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^- .*

V.3.b-vii. Nature des groupements hydrogénés et phosphates

Des analyses par spectroscopies Infrarouge et Raman ont également été menées sur les matériaux synthétisés *ex situ* à 300, 450 et 700°C afin de déterminer les modifications locales de leurs structures durant le traitement thermique ainsi que la nature des groupements hydrogénés présents dans ces phases

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme 200 – 4000 cm^{-1} , ceux obtenus en diffusion Raman sont donnés à la Figure V.15a et ceux obtenus en spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse sont donnés à la Figure V.15b, ces derniers ont été confirmés par réflexion totale atténuée (RTA). Les spectres Raman des matériaux synthétisés *ex situ* sont, comme attendu du fait de la stabilité des matériaux à l'air, comparables aux spectres observés *in situ* présentés précédemment.

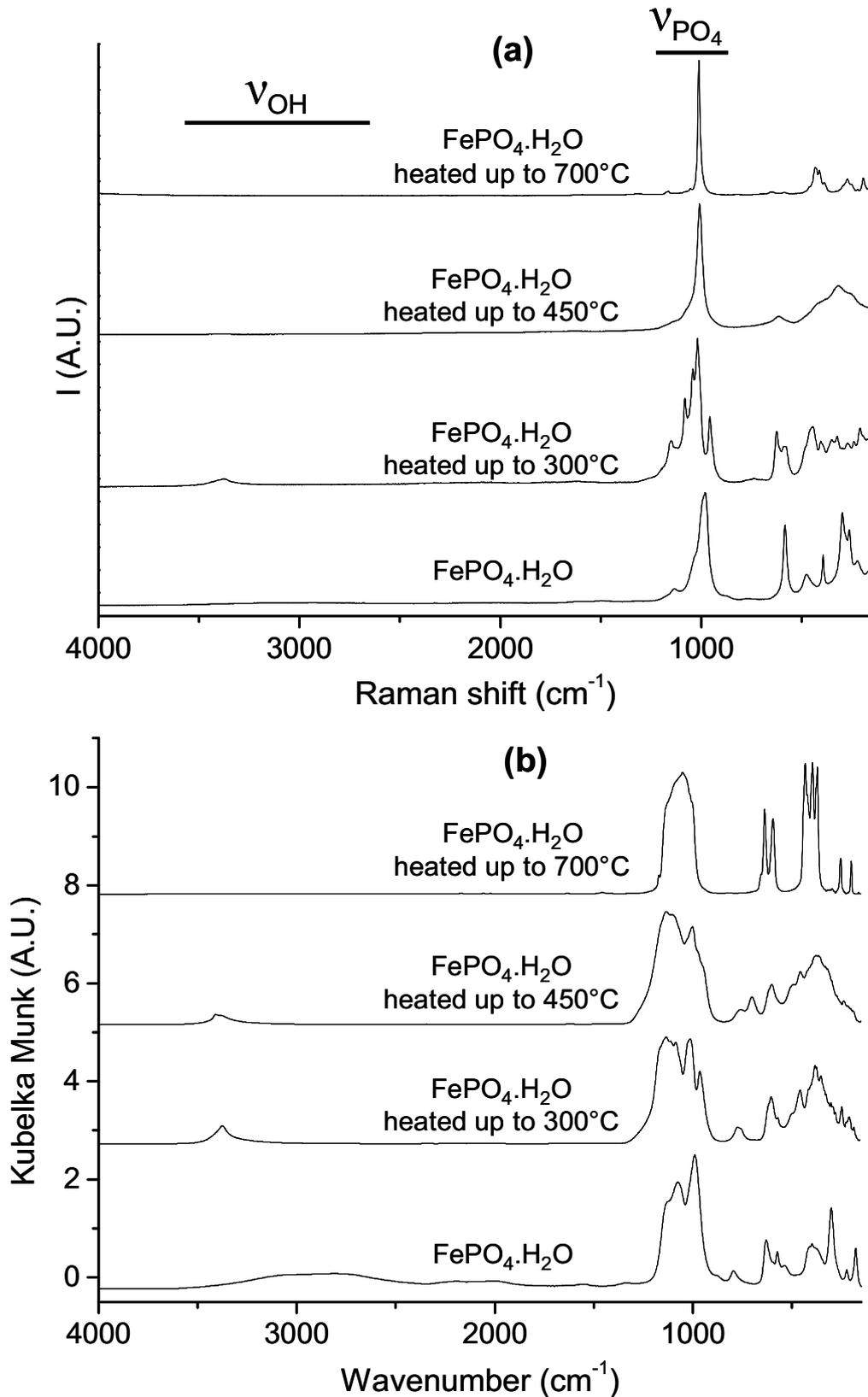


Figure V.15 : Spectres obtenus pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et pour les phases synthétisées par traitement thermique à 300°C, 450°C et 700°C en diffusion Raman (a) et en spectroscopie infrarouge (b).

Comme déjà évoqué au cours de l'étude du système $\text{LiFePO}_4(\text{OH}) / \text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au Chapitre 4, les bandes observées peuvent être divisées en plusieurs domaines distincts. Cependant, seuls les deux domaines présentant un intérêt particulier pour notre étude seront décrits en détails par la suite, à savoir la région au-dessus de 2300 cm^{-1} , qui dans notre cas correspond aux bandes d'élongation O – H, et le domaine compris entre 900 et 1200 cm^{-1} attribué aux bandes d'élongation des PO_4 . Notons dès à présent qu'il n'y a pas ici de signature évidente d'une phase amorphe (cf. Figures 4 et 15) dans la mesure où les spectres IR et Raman ne présentent pas de bandes très larges, comme attendu dans ce cas. Dans la suite, nous parlerons donc de phases désordonnées plutôt qu'amorphes.

Afin de faciliter l'analyse des spectres, dominés par les bandes d'élongation des PO_4 dans la région comprise entre 900 et 1200 cm^{-1} , une analyse par la méthode des corrélations a été réalisée pour ces modes, en corrélant le groupe ponctuel de l'ion PO_4 « libre » avec la symétrie de site du phosphore et le groupe facteur du matériau, à la fois pour $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ (symétries monoclinique et tétragonale) et pour FePO_4 (type quartz α). Le résultat de cette analyse et la décomposition en représentations irréductibles du groupe facteur (en centre de zone de Brillouin) sont donnés respectivement dans les Tableaux V.6 et V.7.

En théorie, 12 modes actifs sont attendus en infrarouge et en Raman pour la phase $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ monoclinique (ordonnée), tandis que 2 modes actifs sont attendus en infrarouge et 3 en Raman pour la phase $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ tétragonale (désordonnée). Six modes actifs sont attendus en infrarouge et en Raman pour FePO_4 de type quartz α .

Free PO ₄		Fe _{4/3} PO ₄ (OH) monoclinic (C2/c)		Fe _{4/3} PO ₄ (OH) tetragonal (I4 ₁ /amd)		FePO ₄ (P3 ₁ 21)	
Stretching modes	Point group, T _d	Site group, C ₁ and C ₂	Factor group, C _{2h}	Site group, D _{2d}	Factor group, D _{4h}	Site group, C ₂	Factor group, D ₃
Symmetric mode (ν ₁)	A ₁	C ₁	A _g ⊕ A _u ⊕	A ₁	A _{1g} ⊕ B _{2u}	A	A ₁ ⊕ E
		A	B _g ⊕ B _u				
Antisymmetric mode (ν ₃)	F ₂	C ₂	A _g ⊕ A _u	B ₂ ⊕ E	B _{1g} ⊕ A _{2u} ⊕ E _g ⊕ E _u	A ⊕ 2B	A ₁ ⊕ E ⊕ 2A ₂ ⊕ 2E
		A	3A _g ⊕ 3A _u ⊕ 3A 3B _g ⊕ 3B _u				
		A ⊕ 2B	2B _g ⊕ 2B _u				

Tableau V.6 : Résultat de l'analyse par la méthode des corrélations des modes d'élongation des PO₄ pour les phases Fe_{4/3}PO₄(OH) de symétries monoclinique et tétragonale ainsi que pour FePO₄ (quartz α).

Fe _{4/3} PO ₄ (OH) monoclinic (C2/c), factor group C _{2h}	Fe _{4/3} PO ₄ (OH) tetragonal (I4 ₁ /amd), factor group D _{4h}
Γ _{stretching PO₄} = 6A _g ⊕ 6B _g ⊕ 6A _u ⊕ 6B _u	Γ _{stretching PO₄} = A _{1g} ⊕ B _{1g} ⊕ A _{2u} ⊕ B _{2u} ⊕ E _g ⊕ E _u
A _u and B _u species are infrared-active modes, A _g and B _g species are Raman-active modes	A _{2u} and E _u species are IR-active modes (B _{2u} is inactive), A _{1g} , B _{1g} and E _g species are Raman-active modes
FePO ₄ trigonal (P3 ₁ 21) factor group D ₃	
Γ _{stretching PO₄} = 2A ₁ ⊕ 2A ₂ ⊕ 4E	
A ₂ and E species are infrared-active modes, A ₁ and E species are Raman-active modes	

Tableau V.7 : Dénombrements des modes d'élongation des PO₄ obtenus pour les phases Fe_{4/3}PO₄(OH) de symétries monoclinique et tétragonale et pour la phase FePO₄ (quartz α).

L'observation des spectres IR et Raman dans le domaine des modes d'élongation des PO_4 montre que les matériaux synthétisés à 300°C et à 450°C ne peuvent être décrits par une phase pure $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétrie tétragonale. En effet, le nombre de bandes observées dans cette région spectrale est incompatible avec le dénombrement théorique effectué pour cette phase et donné dans le Tableau V.7. En diffusion Raman par exemple (Figure V.15a), le nombre de bandes passe de 4 pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cf. Chapitre 4) à au moins 7 pour le matériau synthétisé à 300°C et à au moins 5 pour le matériau synthétisé à 450°C . Cette augmentation du nombre de bandes entre le matériau initial et celui obtenu à 300°C est compatible avec l'existence d'une phase $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétrie monoclinique à 300°C . L'évolution des spectres IR et Raman dans le domaine des modes d'élongation des PO_4 se traduit entre 300°C et 450°C par un déplacement des bandes relativement faible et par une modification de leurs intensités relatives, modification notable en diffusion Raman comme le montre la Figure V.16a. Le fait que l'on retrouve la majeure partie des bandes Raman visibles à 300°C avec une intensité moindre sur le spectre du matériau synthétisé à 450°C va dans le sens d'une transformation incomplète de la phase monoclinique (ordonnée) vers une phase tétragonale (désordonnée). A 700°C , les spectres IR et Raman obtenus concordent avec ceux de la phase FePO_4 quartz α décrits dans la littérature [17,18]. Notons par exemple que le dénombrement des modes d'élongation des PO_4 effectué pour cette phase et donné dans le Tableau V.7 est compatible avec les observations expérimentales (au moins 5 bandes Raman sont observées).

Intéressons-nous à présent à l'évolution des spectres IR et Raman dans le domaine des modes d'élongation OH. Les spectres des matériaux synthétisés *ex situ* présentés à la Figure V.16 montrent le passage d'un signal attribué à la présence de groupements OH_2 dans le matériau de départ (bande large en IR combinée à un signal extrêmement faible en Raman, cf. Chapitre 4) à un signal plus fin et plus intense situé vers 3400 cm^{-1} révélant la présence de groupements hydroxyles dans les matériaux synthétisés à 300°C et 450°C . Afin d'observer plus en détail ces évolutions et la formation des groupements hydroxyles au cours du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, une analyse *in situ* en température par

diffusion Raman a été réalisée (cf. Figure V.4 pour le domaine des modes d'élongation des PO₄). Quelques spectres clés obtenus *in situ* ont été sélectionnés et sont présentés à la Figure V.16a. Cette figure confirme bien l'évolution du spectre dans le domaine des modes d'élongation OH au cours du traitement thermique et l'apparition d'une bande caractéristique de groupements hydroxyles. La Figure V.16b présente l'évolution du rapport des intensités intégrées des bandes d'élongation ν_{OH} et ν_{PO_4} en fonction de la température. Cette figure se divise, comme la Figure 16a, en trois domaines délimités par des lignes pointillées matérialisant les différentes transitions de phase. Les intensités relatives présentées ne peuvent être comparées que dans un domaine de température donné. En effet, le facteur de proportionnalité qui relie le rapport $\frac{I_{\nu_{OH}}}{I_{\nu_{PO_4}}}$ (Figure V.16b) à $\frac{n_{OH}}{n_{PO_4}}$ où n représente le nombre de groupements, dépend des variations de polarisabilité des groupements lors des vibrations et donc de la phase considérée. Les résultats obtenus pour différentes phases ne sont donc pas comparables. Dans la mesure où toutes les phases en présence, et notamment la (les) phase(s) désordonnée(s), n'ont pu être identifiées, seules des tendances sont ici données et discutées. Les Figures V.16a et V.16b montrent dans un premier temps une augmentation progressive de l'intensité de la bande caractéristique des groupements hydroxyles, ce qui est en bon accord avec l'hypothèse considérant la formation de Fe_(4/3-x/3)PO₄(OH)_{1-x}(OH₂)_x (avec 0 ≤ x ≤ 1). Dans le domaine de température associé à la phase (ordonnée) de symétrie monoclinique, l'intensité est maximale à 260°C et minimale à 370°C. Ce résultat semble en contradiction avec l'hypothèse selon laquelle le système Fe_(4/3-x/3)PO₄(OH)_{1-x}(OH₂)_x serait formé, x décroissant avec une augmentation de la température. Néanmoins, comme le montre la diffraction (notamment la Figure V.4), le système Fe_(4/3-x/3)PO₄(OH)_{1-x}(OH₂)_x ne représente qu'une partie de l'échantillon obtenu par un traitement thermique de FePO₄.H₂O. De plus, la comparaison à la Figure V.15 des spectres IR et Raman des matériaux synthétisés *ex situ*, montre que la spectroscopie Raman qui suggère la disparition des groupements hydroxyles à 450°C (Figure V.16b) est moins sensible à ces groupements que

la spectroscopie infrarouge qui elle révèle leur présence et confirme l'observation de la phase $\text{Fe}_{4/3}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ faite en diffraction.

Notons également que l'élargissement des modes situés à basse fréquence observé à 450°C (cf. Figure V.4 et Figure V.15) conforte l'hypothèse d'une transition ordre – désordre dans le système $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$.

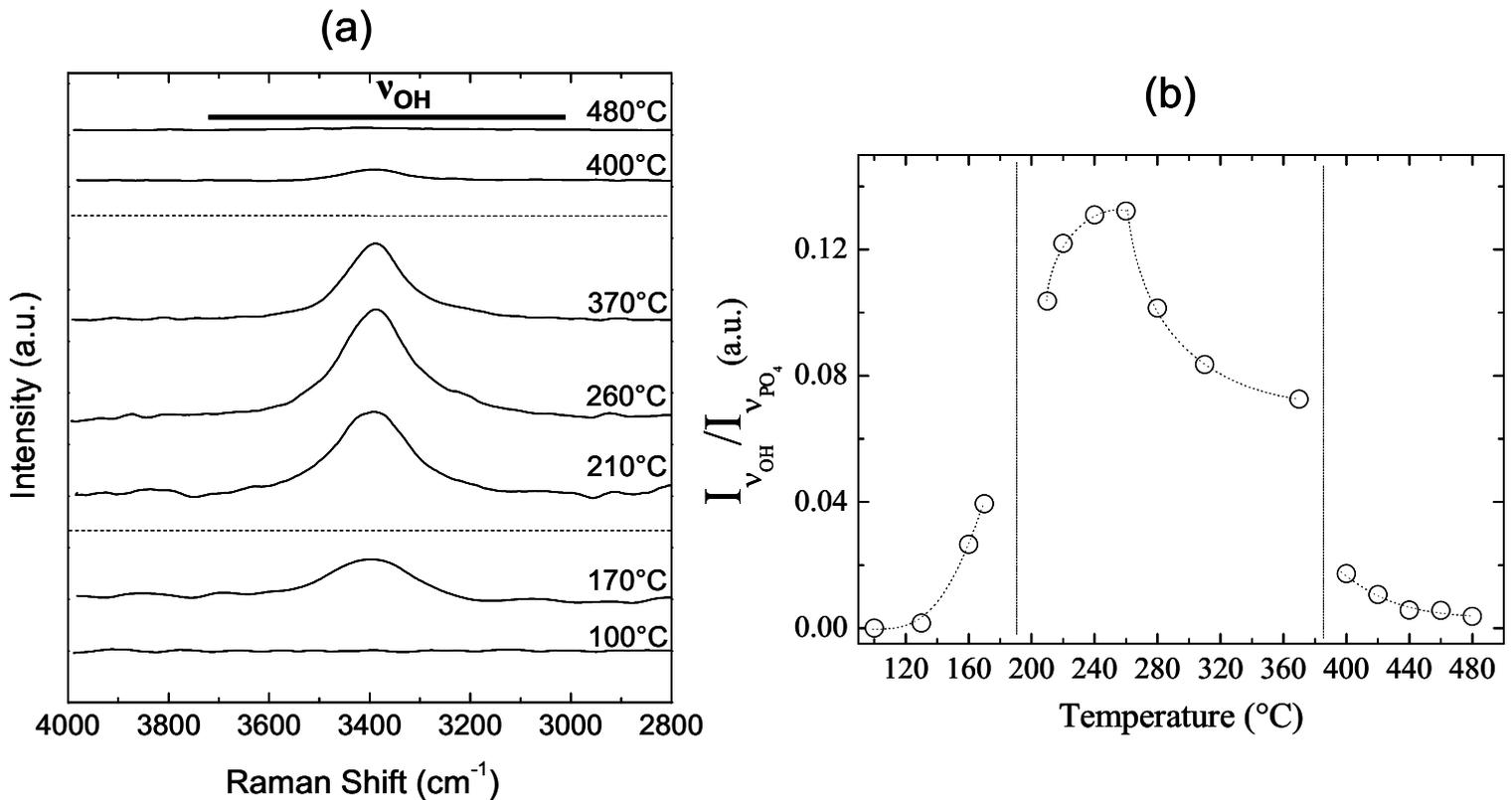


Figure V.16 : (a) Agrandissement de quelques spectres Raman caractéristiques enregistrés durant l'étude *in situ* en température dans le domaine des bandes d'élongation O – H (2800 - 4000 cm^{-1}) et (b) Evolution des rapports $I_{\nu_{\text{OH}}} / I_{\nu_{\text{PO}_4}}$ au cours du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Enfin, concernant la phase « désordonnée », les spectroscopies infrarouge et Raman permettent en outre de confirmer l'absence de la phase Fe_2O_3 [19] et des phases contenant des groupements de type HPO_3 ou P_2O_7 , caractérisés notamment par une bande d'élongation H – P dans la gamme 2200 - 2450 cm^{-1} pour le premier [20] et par des

bandes d'élongation P – O – P dans la gamme 700 - 900 cm^{-1} pour le second [21,22]. Toutefois, des phases contenant des groupements HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^- , caractérisés par la présence de bandes d'élongation P – O dans la gamme 900 - 1200 cm^{-1} et O – H vers 3350 - 3400 cm^{-1} [23], peuvent contribuer au signal mesuré.

La combinaison des analyses in situ et ex situ par spectroscopies infrarouge / Raman a donc permis de démontrer que les matériaux obtenus par traitement thermique à 300°C et 450°C de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont caractérisés par :

- l'apparition de groupements OH, ce qui conforte la formule chimique proposée pour la phase cristallisée, à savoir $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$)
- l'absence de liaisons P – H, donc l'absence de phosphites (HPO_3^{2-} ou H_2PO_3^-), en accord avec l'abandon du modèle structural envisageant la formation de lacunes sur l'oxygène O(1)
- la présence possible de groupements HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- qui permettraient d'interpréter le rapport Fe/P inférieur à 1 de la phase « désordonnée ».

V.3.b-viii. Comportement électrochimique

Les matériaux obtenus à 300°C et 450°C ont été testés comme matériaux d'électrodes positives dans des batteries au lithium de laboratoires de type Swagelock®. Les capacités théoriques ont été calculées en considérant les masses molaires déterminées grâce à la perte de masse observée en ATG, et sont égales à 169 et 173 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivement pour les matériaux synthétisés à 300°C et 450°C. La Figure V.17a décrit l'évolution du potentiel en fonction du nombre d'électrons échangés dans le matériau synthétisé à 300°C, ainsi que l'évolution de la capacité au cours des premiers cycles de charge / décharge galvanostatiques, réalisés entre 1.8 et 4.5 V (vs. Li^+ / Li) à un régime de C/50. On peut distinguer deux parties sur la courbe de cyclage : un premier domaine pour un nombre d'électron échangé par unité formulaire compris entre 0 et 0.6, sur lequel le potentiel décroît assez rapidement et de manière continue, puis un second domaine pour un

nombre d'électron échangé par unité formulaire supérieur à 0.6 et sur lequel le potentiel décroît nettement moins rapidement. Le potentiel moyen de décharge est d'environ 2.6 V (vs. Li^+ / Li) avec une capacité de 160 mAh.g^{-1} pour la première décharge. Ensuite, une perte de capacité de l'ordre de 25 % est observée, la capacité se stabilisant à 120 mAh.g^{-1} pour les cycles suivants, dans des conditions non optimisées du point de vue des électrodes et des batteries au lithium. Il est à noter que la polarisation est relativement faible ($\sim 200 - 300 \text{ mV}$), toujours en considérant la non optimisation du système. L'évolution du potentiel en fonction du nombre d'électrons échangés est plus ou moins continue, ce qui suggère que la structure de départ est maintenue durant les cycles de charge / décharge. De la même manière, la Figure V.17b décrit l'évolution du potentiel en fonction du nombre d'électrons échangés dans le matériau synthétisé à 450°C , ainsi que l'évolution de la capacité au cours des premiers cycles de charge / décharge galvanostatiques. Le potentiel moyen, ainsi que la perte de capacité et la polarisation sont sensiblement identiques à ceux observés pour le matériau synthétisé à 300°C . La capacité obtenue est légèrement plus faible (150 mAh.g^{-1} , avec une stabilisation aux environs de 105 mAh.g^{-1} pour les cycles suivants). A la différence du matériau synthétisé à 300°C , pour lequel l'évolution du potentiel est relativement continue, celui-ci présente des sauts de potentiel (vagues). Etant donné que ces sauts de potentiel sont reproductibles, il est probable que la structure soit conservée au cours des cycles de décharge / charge.

La Figure V.17c présente la comparaison de la première décharge des batteries au Li constituées d'électrodes positives utilisant comme matériau actif les phases synthétisées à 300°C et 450°C (notées respectivement $\text{Li} // \text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ et $\text{Li} // \text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$), en mode GITT. Il est intéressant de noter que leurs profils de décharge ne sont pas identiques. La courbe de $\text{Li} // \text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$ commence à un potentiel légèrement plus élevé, qui demeure supérieur à celui de $\text{Li} // \text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$, jusqu'à l'insertion de 0.6 Li (par unité formulaire) dans les deux structures. Puis le potentiel de $\text{Li} // \text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$ décroît assez rapidement, tandis que celui de $\text{Li} // \text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ diminue plus lentement. Aussi, à la fin de la décharge, le potentiel de $\text{Li} // \text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ est supérieur à celui de $\text{Li} // \text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$.

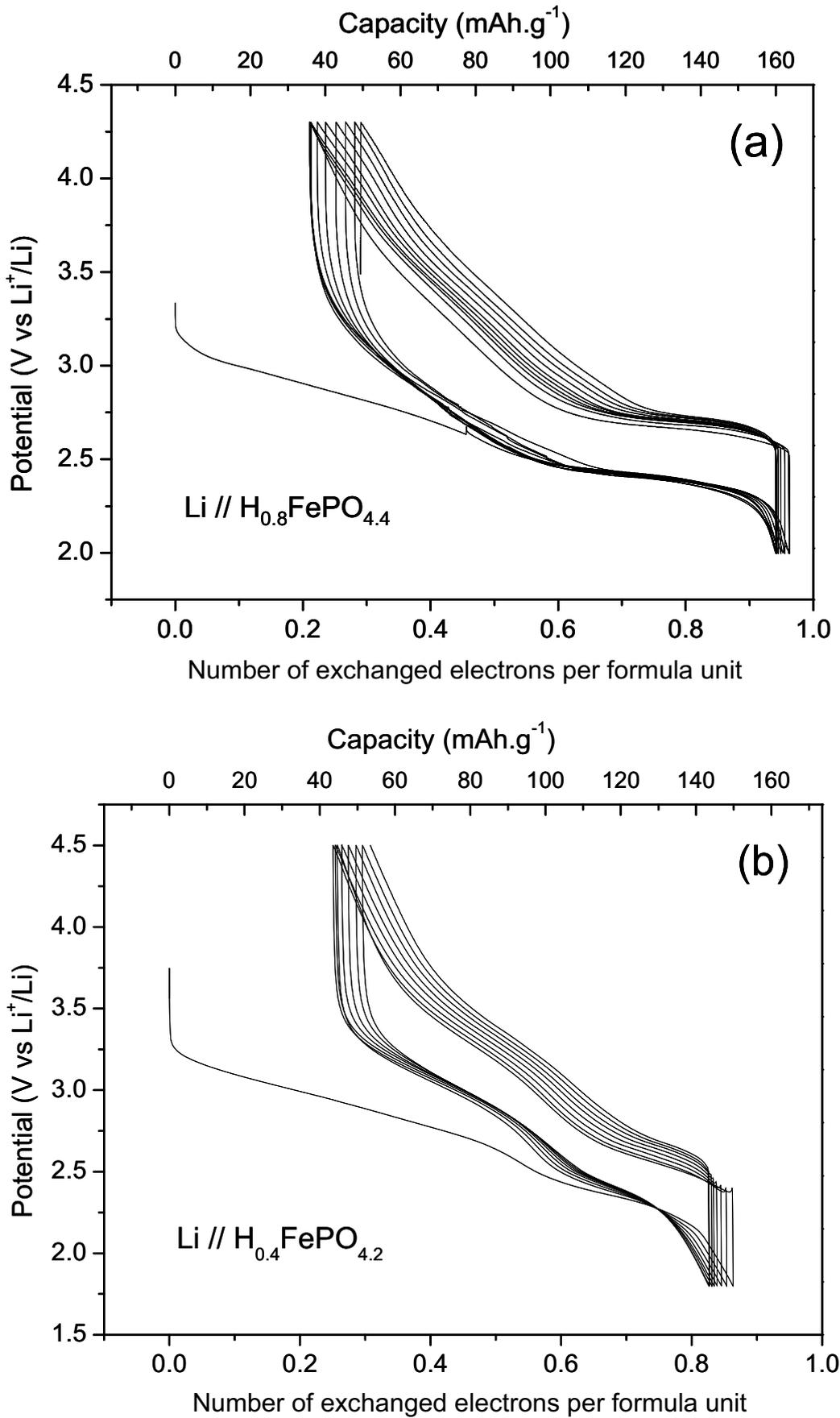


Figure V.17 : suite page suivante

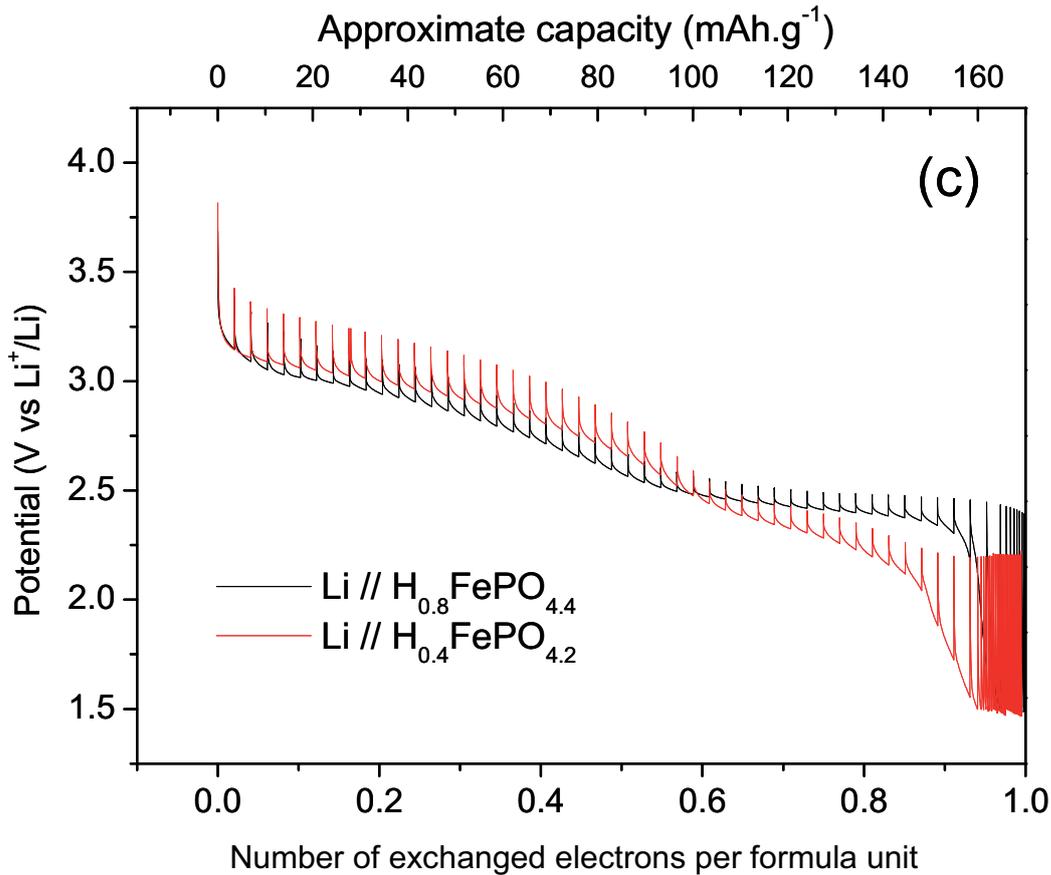


Figure V.17 : Premiers cycles électrochimiques observés pour les batteries $\text{Li} // \text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ (a) et $\text{Li} // \text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$ (b) et comparaison de la première décharge de ces deux batteries (c) ; tous les cyclages ont été réalisés à un régime de C/50, avec un critère de relaxation de 3 mV/h.

Selon l'hypothèse vraisemblable du mélange de phases (à 300°C et 450°C), et étant donné que l'insertion de 1 lithium par unité formulaire a été réalisée (cf Figure V.17c), il est nécessaire que la phase « désordonnée » présente également une activité électrochimique et que les courbes visualisées ici soient en fait la combinaison de l'activité électrochimique des deux phases.

Bien que les compositions des phases $\text{Fe}_{1.19}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.57}(\text{H}_2\text{O})_{0.43}$ (Fe-60%) et $\text{Fe}_{1.37}\text{PO}_4(\text{OH})$ (Fe-2/3-T) étudiées par Song et al. [5] (dont les synthèses par voie hydrothermale ne varient que par le pH initial, à savoir 4.7 pour la première et 5.8 pour la seconde) soient relativement proches de celles de nos matériaux obtenus par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300°C et 450°C, leurs courbes de cyclage en batteries au lithium

sont significativement différentes. En effet, la courbe de cyclage du matériau que nous obtenons à 300°C est plus pentue et présente des sauts de potentiel non observés dans le cas de Fe-60%. De même, la courbe électrochimique de Fe-2/3-T présente un saut de potentiel en début de décharge (à partir du 2^{ème} cycle), que nous n'observons pas sur la courbe de cyclage de notre matériau synthétisé à 450°C . D'autre part, le « pseudo-plateau » de potentiel observé sur la courbe de décharge de la phase Fe-2/3-T est nettement plus étendu que celui observé pour notre matériau. Nos matériaux semblent donc bien différents de ceux décrits par Song et al, du fait notamment de la présence de la (ou les) phase(s) « désordonnée(s) ».

V.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons mis en évidence l'existence de matériaux issus de la déshydratation de la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, grâce à une analyse thermogravimétrique, ainsi qu'à des analyses *in situ* en diffraction des rayons X et en diffusion Raman. Parmi ces matériaux (stables à l'air), ceux synthétisés à 300°C et 450°C ont été sélectionnés pour des analyses *ex situ* plus détaillées.

Une étude en diffraction des rayons X et des neutrons menée sur ces matériaux nous a permis de faire le lien entre ceux-ci et des phases décrites dans la littérature, notamment des phases de type $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétries monoclinique et tétragonale, ne différant que par l'ordonnement des atomes de fer dans le réseau. Nous avons ainsi pu formuler l'hypothèse de la formation d'une phase cristallisée appartenant au système $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$) lors du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, avec une évolution progressive de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vers $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$. Nous avons proposé la formation des phases cristallisées $\text{Fe}_{1.14}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.43}(\text{OH}_2)_{0.57}$ à 300°C et $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ à 450°C.

Toutefois, des analyses chimiques ont montré que le rapport Fe/P demeure (comme attendu) égal à 1 tout au long du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et que le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{FePO}_4$ diminue, révélant ainsi que les matériaux synthétisés à 300°C et 450°C ne sont pas constitués des seules phases cristallisées $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$). La présence d'au moins une autre phase, très désordonnée du fait de la présence de raies larges visibles sur le diffractogramme de la phase synthétisée à 300°C, et dans une moindre mesure sur celui de la phase obtenue à 450°C, a ainsi été considérée ; cette phase désordonnée devant en outre posséder un rapport Fe/P inférieur à 1.

Les techniques d'analyse locales, telles que les spectroscopies Mössbauer et Infrarouge / Raman ont permis de valider les différentes hypothèses formulées. La spectroscopie Mössbauer a ainsi confirmé la présence de fer uniquement trivalent en configuration octaédrique (FeO_6). La spectroscopie infrarouge / Raman a permis quant à elle de confirmer l'apparition progressive de groupements OH, en bon accord avec la formation

de phases de type $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$), ainsi que l'absence de groupements phosphites de type HPO_3 , tout en n'excluant pas la présence de groupements HPO_4 ou H_2PO_4 dans la (les) phase désordonnée. Cette phase désordonnée demanderait à être caractérisée plus en détails (microscopie, XAS ...) mais cela n'a pas été possible au cours de cette étude.

Il est à noter qu'une étude préliminaire a été réalisée en microscopie électronique à transmission (MET) sur le matériau obtenu à 450°C . Celle-ci a permis de confirmer pour ce matériau le groupe d'espace tétragonal $I4_1/amd$ (vs. $C2/c$) et d'écarter ainsi la présence d'un ordre Fe/\square . Néanmoins, il serait intéressant de poursuivre cette étude et d'étudier le matériau obtenu à 300°C , afin de confirmer les hypothèses développées au cours de ce chapitre (présence d'une phase désordonnée et ordre Fe/\square décrit dans une maille $C2/c$).

Enfin, les performances électrochimiques de ces deux matériaux en batteries au lithium ont également été évaluées. Celles-ci sont intéressantes avec une capacité réversible d'environ 120 mAh.g^{-1} , ainsi qu'un potentiel moyen en décharge de l'ordre de 2.6 V (vs. Li^+/Li) pour les deux matériaux.

Bibliographie du Chapitre V

- [1] N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, E. Suard, A. Wattiaux, F. Le Cras and C. Delmas, *Dalton Transactions* **39**, 5041 (2010).
- [2] N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, L. Bourgeois, Pierre Kubiak, F. Le Cras, and C. Delmas, *Chem. Mater.* **22**, 1854 (2010).
- [3] C.C. Torardi, W.M. Reiff, L. Takacs, *J. Solid State Chem.* **82**, 203 (1989).
- [4] A. El Badraoui, J.Y. Pivan, M. Maunaye, O. Pena, M. Louer, D. Louer, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **23**, 97 (1998).
- [5] Y. Song, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova, and M.S. Whittingham, *Chem. Mater.* **17**, 1139 (2005).
- [6] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, F. Weill, *Solid State Ionics* **180**, 1652 (2010).
- [7] J.T. Vaughey, W.T.A. Harrison and A.J. Jacobson, *Inorganic Chemistry* **33**, 2481 (1994).
- [8] F. Hamchaoui, V. Alonzo, T. Roisnel, H. Rebbah and E. Le Fur, *Acat. Cryst.* **C65**, i33 (2009).
- [9] L. Liu, X. Wang, L. Xu, X. Liu, L. Liu, B. Bi, W. Pang, *Inorganica Chimica Acta* **362**, 3881 (2009).
- [10] R. Ouarsal, R. Essehli, M. Lachkar, M. Zenkouar, M. Dusek, K. Fejfarova and B. El Bali, *Acta Cryst.* **E60**, i66 (2004).
- [11] R.H. Colton and D.E. Henn, *J. Chem. Soc.*, 1207 (1971).
- [12] F. Sapina, P. Gomez-Romeo, M.P. Marcos, P. Amoros, R. Ibanez, D. Beltran, R. Navarro, C. Rillo and F. Lera, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 603 (1989).
- [13] M.D. Marcos, P. Amoros, F. Sapine, A. Beltran-Polter, R. Martinez-Manez and J.P. Attfield, *Inorg. Chem.* **32**, 5044 (1993).
- [14] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **46** (7), 763 (1985)
- [15] M. Hidouri, B. Lajmi, A. Wattiaux, L. Fournes, J. Darriet, M. Ben Amara, *J. of Alloys and Compounds* **358**, 36 (2003).

- [16] P. Reale, B. Scrosati, C. Delacourt, C. Wurm, M. Morcrette, and C. Masquelier, *Chem. Mater.* **15**, 5051 (2003).
- [17] S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga, T. Nishida, *J. Power Sources* **146**, 570 (2005).
- [18] M.P. Pasternak, G.Kh. Rozenberg, A.P. Milner, M. Amanowicz, T. Zhou, U. Schwarz, K. Syassen, R. Dean Taylor, M. Hanfland, and K. Brister, *Phys. Review Letters* **79**, 4409 (1997).
- [19] A. Zoppi, C. Lofrumento, E.M. Castellucci and Ph. Sciau, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 40 (2008).
- [20] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1978.
- [21] N. Khay, A. Ennaciri, A. Harcharras, *Vibrational Spectroscopy* **27**, 119 (2001).
- [22] W. Choi, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1760 (2006).
- [23] R.L. Frost, M.L. Weier, W.N. Martens, D.A. Henry, S.J. Mills, *Spectrochimica Acta A* **62**, 181 (2005).

Chapitre VI

*Caractérisations des matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$,
 $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et des phases obtenues par
traitement thermiques de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours
du cyclage électrochimique en batteries au
lithium.*

VI.1. Introduction

Lors des chapitres précédents, nous nous sommes intéressés principalement à la synthèse et aux caractérisations structurales des phases $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que des matériaux obtenus par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Seuls les premiers résultats électrochimiques, obtenus pour des batteries au lithium utilisant ces phases comme matériaux d'électrode positive, ont été présentés. Les modifications structurales et les processus redox ayant lieu au cours de ces différents cyclages ont été étudiés, en combinant diffractions des rayons X, spectroscopies Mössbauer et Infrarouge / Raman et seront présentés au cours de ce dernier chapitre.

Du fait d'une résolution globalement insuffisante pour un affinement par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes des rayons X enregistrés pour les électrodes positives récupérées après cyclage de la batterie seront affinés uniquement par la méthode de Le Bail ; la maille (groupe d'espace et paramètres de maille) sera ainsi déterminée, mais pas les positions atomiques.

VI.2. Synthèse des différents matériaux

Comme décrit en détails dans les Chapitres 3, 4 et 5, ainsi que les références [1,2], la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ est synthétisée par voie hydrothermale (à une température comprise entre 135 et 170°C), puis la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenue par échange ionique Li^+ / H^+ à partir de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ dans une solution d'acide nitrique diluée. Des matériaux partiellement déshydratés ont ensuite été synthétisés en chauffant $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à une température comprise entre 300 et 450°C, à l'air.

VI.3. Résultats et discussion

Ce chapitre est divisé en trois parties, correspondant aux trois matériaux étudiés au cours des trois chapitres précédents, à savoir $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et les matériaux obtenus par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

VI.3.a. Etude du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ au cours du cyclage

Au cours du Chapitre 3, nous avons pu mettre en évidence les propriétés électrochimiques du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Nous avons ainsi montré que le lithium présent dans la structure ne pouvait pas être désintercalé lors de la charge de la batterie (dû à un potentiel d'oxydation élevé, en dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte), mais qu'il était possible, en revanche, d'insérer davantage de lithium à un potentiel moyen de décharge de l'ordre de 2.3 V (vs. Li^+ / Li), avec une capacité réversible de l'ordre de 100 mAh.g^{-1} . Nous avons également montré que l'insertion du lithium se déroulait en deux parties : une première étape caractérisée par une réaction de type « solution solide » et une seconde étape caractérisée par un « domaine biphasé », la taille de ces deux domaines variant avec la température de synthèse du matériau actif (plus la température est basse et plus la taille du domaine biphasé est réduite). Dans cette première partie, les modifications structurales et les processus redox ayant lieu au cours de l'insertion de lithium dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ ont été étudiés, en combinant diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ*, ainsi que les spectroscopies Mössbauer et Infrarouge / Raman.

VI.3.a-i. Evolution structurale

VI.3.a-i.α Analyse par diffraction des rayons X *in situ*

La décharge de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$ a été réalisée à l'aide de la cellule *in situ* en continu à régime C/100, les évolutions étant suivies par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec des pas de 0.0167° (2θ) et un temps de comptage de trois heures par acquisition. Entre le début et la fin d'une acquisition la composition a donc été enrichie de 0.03 Li. L'évolution du potentiel de la cellule en fonction de la composition en lithium, ainsi que les diffractogrammes des rayons X enregistrés au cours de la décharge sont présentés à la Figure VI.1. L'allure de la courbe de décharge de la cellule est relativement proche de la courbe observée en batterie de type Swagelock (cf Chapitre 3 et Figure VI.2), ceci malgré la forte polarisation résultant de l'utilisation de la cellule spécifique à cette étude *in situ*.

On constate que les évolutions des diffractogrammes des rayons X sont, à première vue, assez légères. La position de la plupart des raies ne bouge pas, ou peu, en revanche leur intensité diminue souvent fortement. C'est par exemple le cas des raies (010), (100) et (001) de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ situées respectivement à 16.5° , 20.8° et 22.1° (2θ). Toutefois au moins 2 pics apparaissent au cours de la décharge de la batterie vers $32,45^\circ$ et 40.67° (2θ), laissant supposer l'apparition d'une seconde phase.

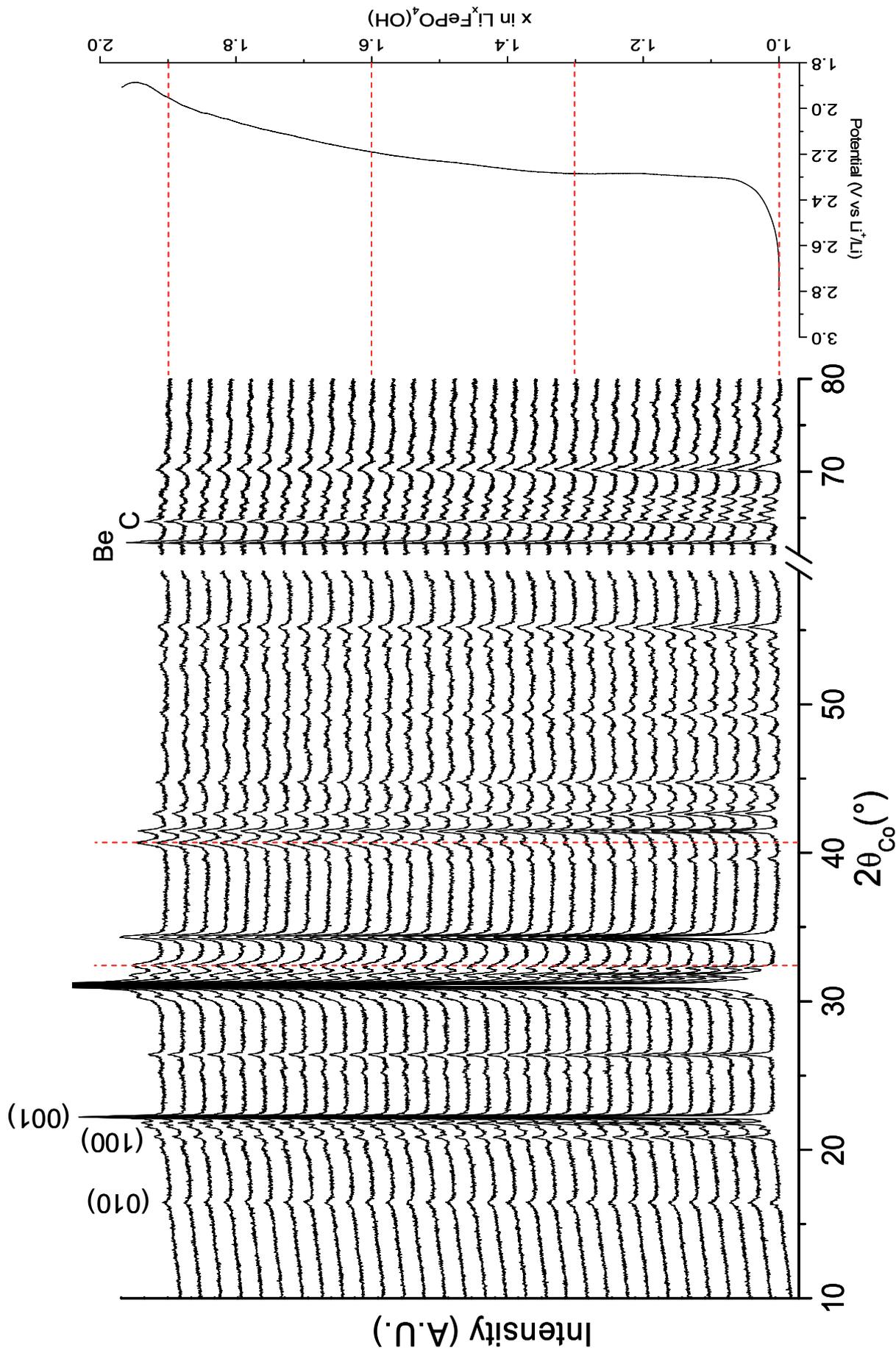


Figure VI.1 : Diffractogrammes de rayons X obtenus au cours du suivi in situ du cyclage du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ en batterie au lithium

(Be = béryllium, C = carbone).

VI.3.a-i.β. Analyses par diffraction des rayons X ex situ

Afin d'effectuer une étude plus précise des évolutions structurales survenant au cours du cyclage en batterie au lithium de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, cinq matériaux ont été synthétisés par voie électrochimique ; ils sont représentés par cinq points sur les courbes de cyclage présentées à la Figure VI.2. Il s'agit de $\text{Li}_{1.1}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ qui correspond à la fin du domaine de solution solide, $\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ qui se situe sur le plateau de décharge, $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ correspondant à la fin de la décharge (fin du domaine biphasé), de $\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ qui se situe environ à mi-charge de la batterie et enfin de $\text{Li}_{1.1}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ obtenu en fin de première charge de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Il est à noter que seules 4 courbes sont tracées ; en effet le point $\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ n'est qu'une représentation, ce matériau ayant été obtenu grâce à une décharge de type GITT.

On note également des différences importantes au niveau du profil des courbes, suivant le régime de cyclage utilisé. On remarque ainsi que, comme attendu, plus le régime de cyclage utilisé est lent (ici C/130 pour la courbe rouge), plus la quantité de lithium intercalé est importante et se rapproche de la valeur théorique (ici 0.93 Li à un régime de C/130 contre environ 0.72 Li à un régime de C/50) et moins l'écart au plateau de potentiel est important. Au cours du cyclage de la batterie, et en particulier à régime C/50, le matériau est donc loin de l'équilibre thermodynamique. Toutefois, en fin de cyclage de la batterie, le circuit électrique est ouvert pour permettre la relaxation du matériau (on mesure par exemple une différence de potentiel $\Delta V = 0.55 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ en fin de décharge pour la courbe rouge réalisée à C/130) et s'assurer ainsi d'analyser un matériau final à l'équilibre, même si le cyclage a été réalisé hors équilibre.

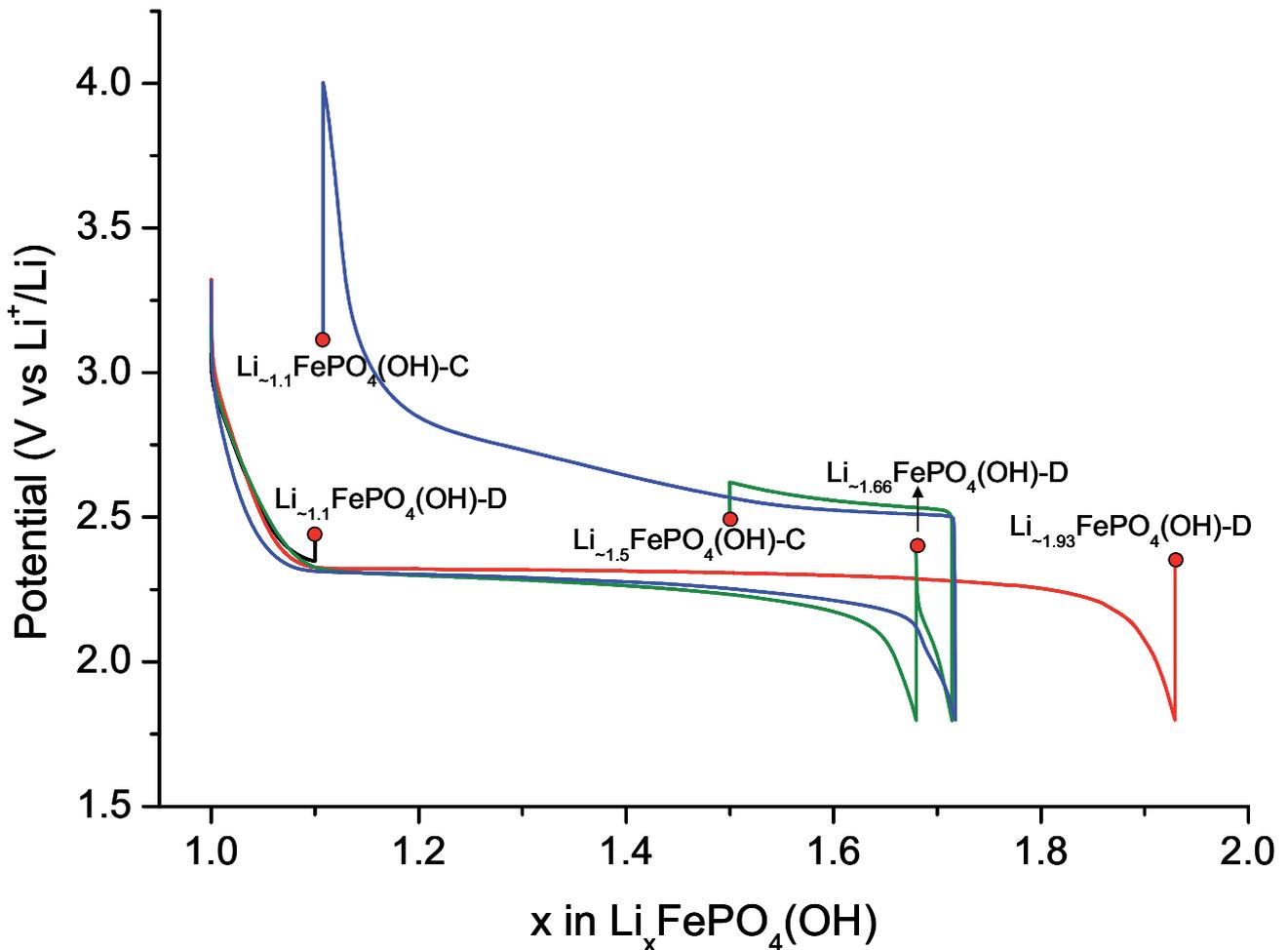


Figure VI.2 : Courbes de cyclage obtenues pour quatre batteries Li // LiFePO₄(OH). Le régime de cyclage est de C/200 pour Li_{~1.1}FePO₄(OH)-D, de C/50 pour Li_{~1.66}FePO₄(OH)-D, Li_{~1.5}FePO₄(OH)-C, et Li_{~1.1}FePO₄(OH)-C, et de C/130 pour Li_{~1.93}FePO₄(OH)-D (C/130). Le point Li_{~1.66}FePO₄(OH)-D n'est qu'une représentation, ce matériau ayant été obtenu grâce à une décharge de type GITT.

Les cinq matériaux ainsi obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X ; leurs diffractogrammes sont présentés à la Figure VI.3, en comparaison de celui du matériau initial LiFePO₄(OH).

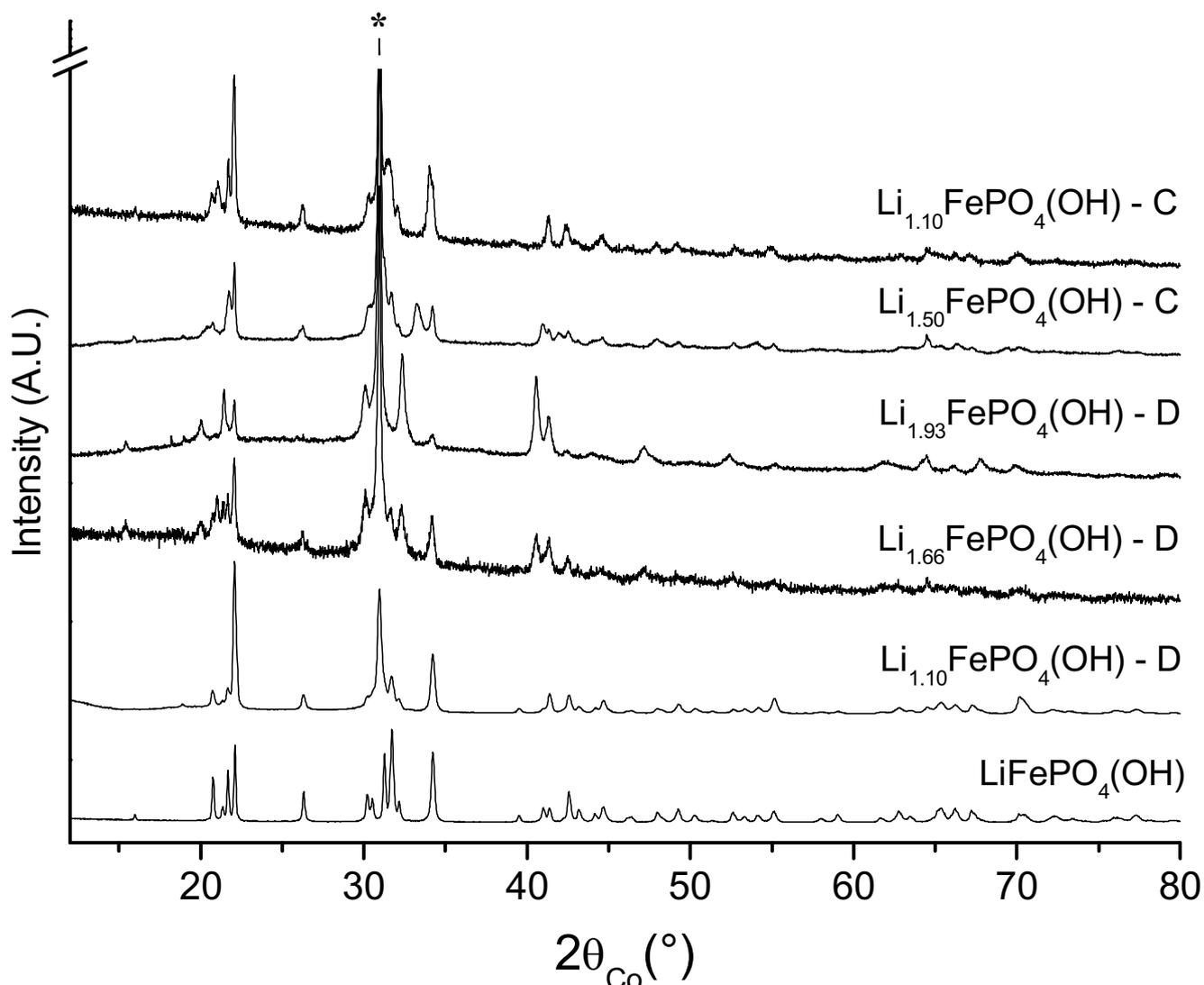


Figure VI.3 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$, $\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$, $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$, $\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ et $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$. Le pic intense marqué d'une étoile vers $2\theta = 31^\circ$ provient du graphite. (La résolution des diffractogrammes des matériaux $\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ et $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ est de moins bonne qualité du fait d'un temps d'acquisition plus court, à savoir de 15h contre 24h pour les autres diffractogrammes).

A la fin du domaine de solution solide ($\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$) le diffractogramme est, logiquement, peu différent de celui du matériau de départ ($\text{LiFePO}_4(\text{OH})$). A la fin de la décharge ($\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$), en revanche, le diffractogramme a bien évolué, ce qui peut être le signe de modifications structurales importantes. On constate que les diffractogrammes du matériau de départ ($\text{LiFePO}_4(\text{OH})$) et du matériau obtenu en fin de charge ($\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$) sont très proches, si l'on excepte l'élargissement des raies de

diffraction, ce qui semble indiquer que la structure initiale est retrouvée à la fin du premier cycle. Les modifications structurales observées au cours du premier cycle seraient donc réversibles.

Enfin, les deux autres diffractogrammes, correspondant aux matériaux de compositions « intermédiaires » ($\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ et $\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$) correspondent à un mélange des deux phases extrêmes, en bon accord avec la formation d'un domaine biphasé.

La comparaison entre les DRX enregistrés lors de l'étude *in situ* et ceux enregistrés pour les matériaux formés *ex situ* a révélé que le diffractogramme du matériau $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ ne correspond pas à celui du dernier diffractogramme obtenu en théorie pour une composition $\text{Li}_{1.90}\text{FePO}_4(\text{OH})$ à la fin de l'étude *in situ*. Ce dernier est nettement plus proche de celui du matériau $\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ obtenu *ex situ*. Il semblerait donc que l'insertion de lithium lors de l'étude *in situ* soit nettement moins importante que prévu ($\Delta x_{\text{Li}} \sim 0.24$), du fait éventuellement de la réduction de l'électrolyte due à une réaction parasite (avec un composant de la cellule par exemple).

Pour résumer, la décharge de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$ a lieu en trois étapes : une première étape caractérisée par un mécanisme d'insertion du lithium de type solution solide, une deuxième étape caractérisée par un mécanisme biphasé et enfin une troisième étape caractérisée à nouveau par un mécanisme de type solution solide en fin de décharge. Les modifications structurales observées au cours du cyclage semblent en outre réversibles. Il convient donc désormais d'identifier la phase riche en lithium $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ obtenue en fin de décharge.

Avant cela, l'affinement du diffractogramme des rayons X de $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ a été réalisé par la méthode de Le Bail. La maille utilisée est décrite dans le même groupe d'espace $P-1$ que la maille permettant de décrire la structure du matériau de départ. Le résultat de cet affinement est présenté à la Figure VI.4. Les paramètres de maille ainsi déterminés sont : $a = 5.349(1) \text{ \AA}$, $b = 7.282(1) \text{ \AA}$, $c = 5.115(1) \text{ \AA}$ et $\alpha = 109.36(1)^\circ$, $\beta =$

$97.75(2)^\circ$, $\gamma = 106.33(2)^\circ$ ($V = 174.6(1) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 87.3(1) \text{ \AA}^3$), avec un facteur de reliabilité acceptable : $R_{wp} = 10.0 \%$. Compte tenu de la faible quantité de lithium inséré dans la structure, les paramètres de maille sont très proches des paramètres de la phase de départ, le volume est légèrement plus petit.

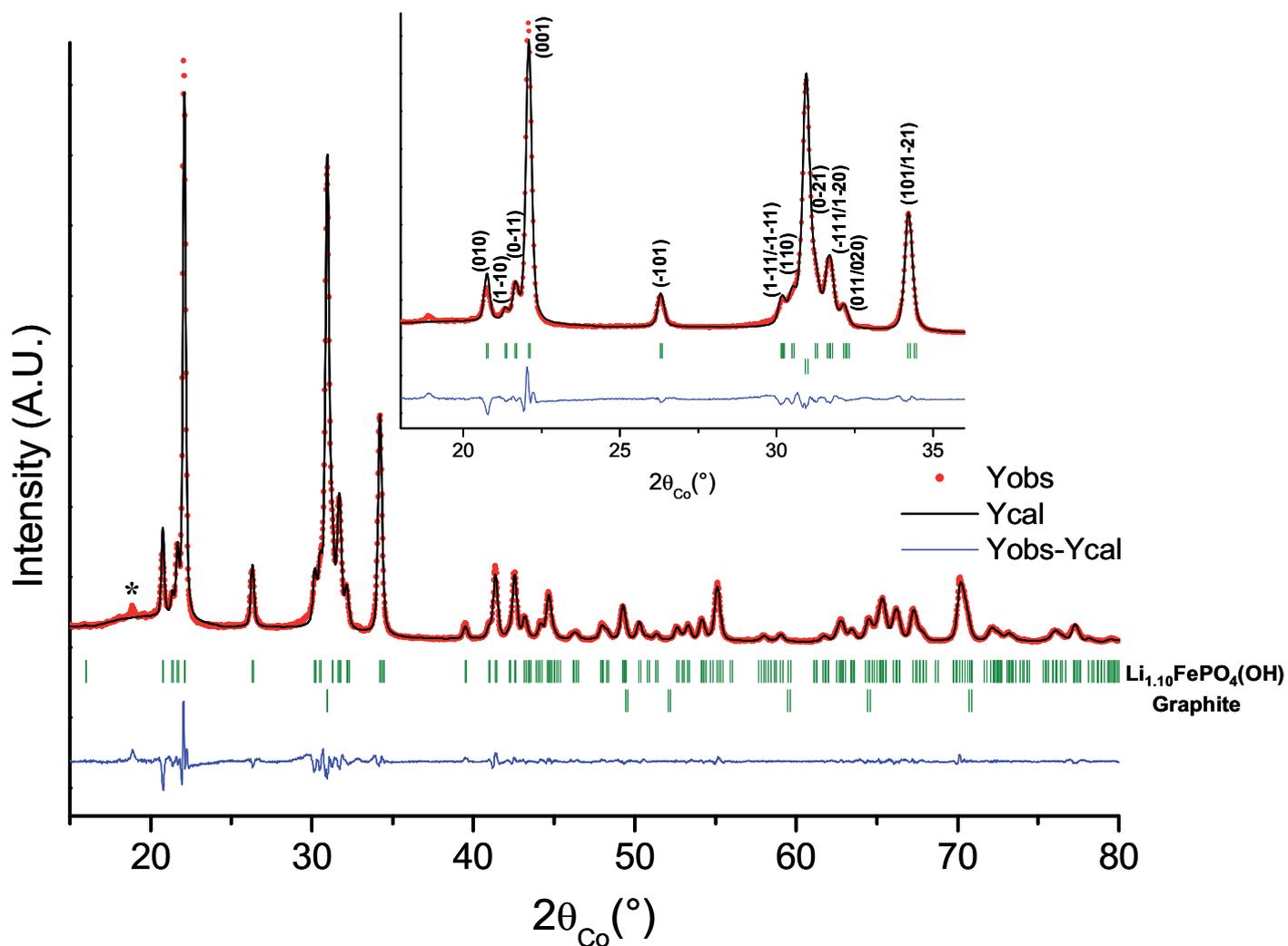


Figure VI.4 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle 18-36° (2θ) est également donné (* = raie non identifiée).

Attachons nous donc désormais à déterminer la maille permettant de décrire la phase riche en lithium obtenue en fin de décharge de la batterie $\text{Li}/\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, à savoir le matériau $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$. Une recherche de maille (groupe d'espace et paramètres de maille) a été effectuée à l'aide du programme DICVOL. Celle-ci nous a conduit à proposer

une maille monoclinique décrite dans le groupe d'espace $P2/m$ et par les paramètres, après affinement, suivants : $a = 10.171(5) \text{ \AA}$, $b = 8.135(7) \text{ \AA}$, $c = 7.103(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 108.52(1)^\circ$ ($V = 557.3(1) \text{ \AA}^3$). Le résultat de l'affinement réalisé par la méthode de Le Bail est présenté à la Figure VI.5 ; le facteur de reliabilité est acceptable : $R_{wp} = 14.7\%$. Cette maille est une proposition parmi plusieurs possibilités (groupes d'espace de symétrie monoclinique et triclinique) permettant d'affiner correctement ce diffractogramme, elle est aussi celle de plus petit volume. Notons également que le groupe d'espace $P2/m$ choisi n'est peut-être pas le groupe d'espace de symétrie monoclinique le plus symétrique permettant de décrire la maille. Une transition structurale d'une symétrie triclinique vers une symétrie monoclinique est donc a priori observée au cours de la décharge.

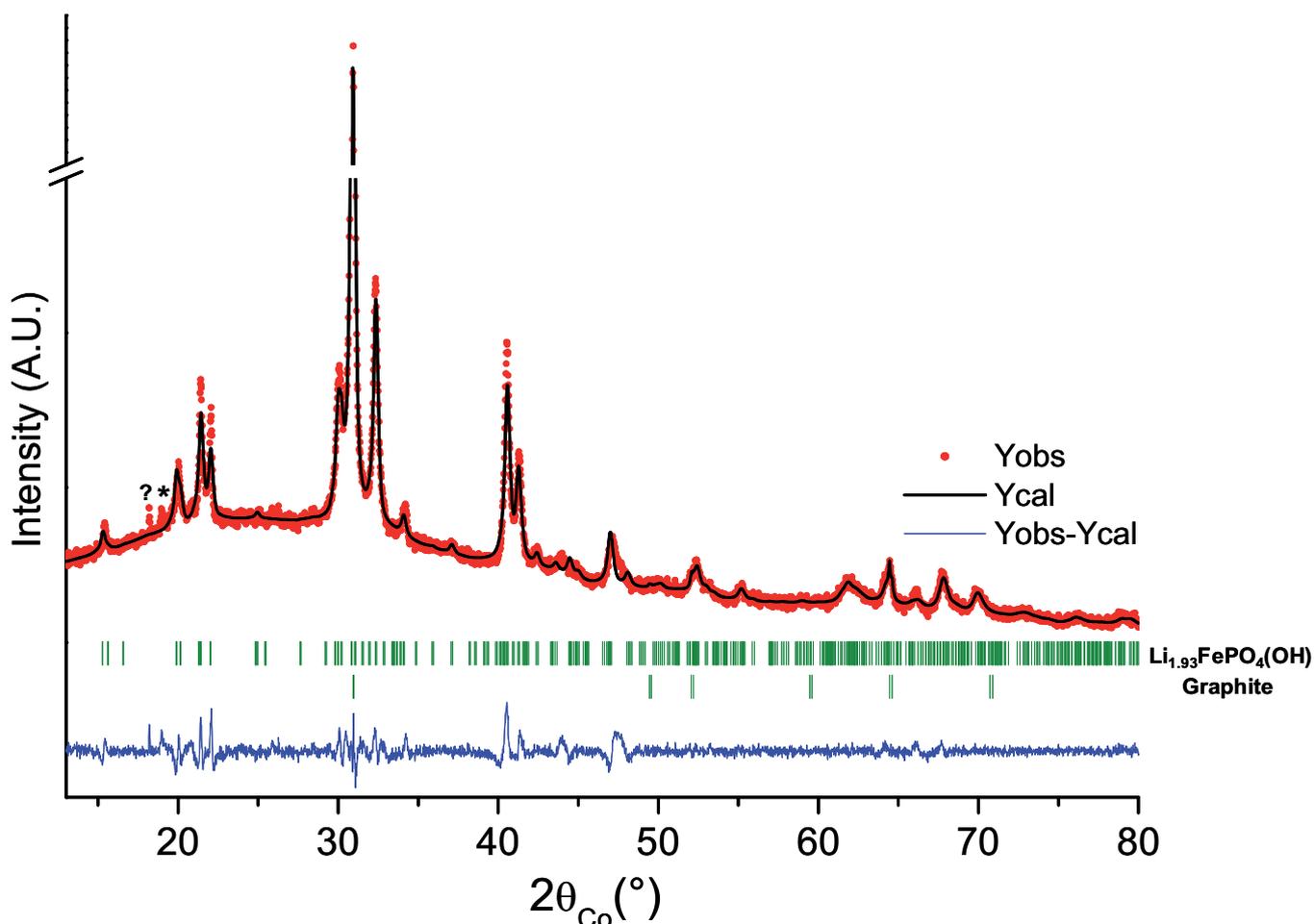


Figure VI.5 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) de la phase $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ (* = raie non identifiée identique à celle de la Figure VI.5).

En bon accord avec l'existence d'un domaine biphasé, les DRX des phases de composition intermédiaire ($1.10 < x_{Li} < 1.93$) s'interprètent par un mélange de deux phases : la phase de départ (de symétrie triclinique) et la phase obtenue en fin de décharge (identifiée comme étant de symétrie monoclinique). Le résultat des affinements, par la méthode de Le Bail, des DRX des matériaux $Li_{1.66}FePO_4(OH)$ -D et $Li_{1.50}FePO_4(OH)$ -C est présenté à la Figure VI.6. Les paramètres de maille ainsi déterminés sont donnés dans le Tableau VI.1.

Le diffractogramme du dernier matériau $Li_{1.10}FePO_4(OH)$ -C, enfin, obtenu en fin de charge et qui, en bon accord avec l'existence d'un mécanisme biphasé réversible, est similaire (aux largeurs de raie près) au diffractogramme de la phase de départ, a été affiné à l'aide du groupe d'espace $P-1$. Le résultat de cet affinement est présenté à la Figure VI.7 ; les paramètres de maille ainsi déterminés sont également reportés dans le Tableau VI.1.

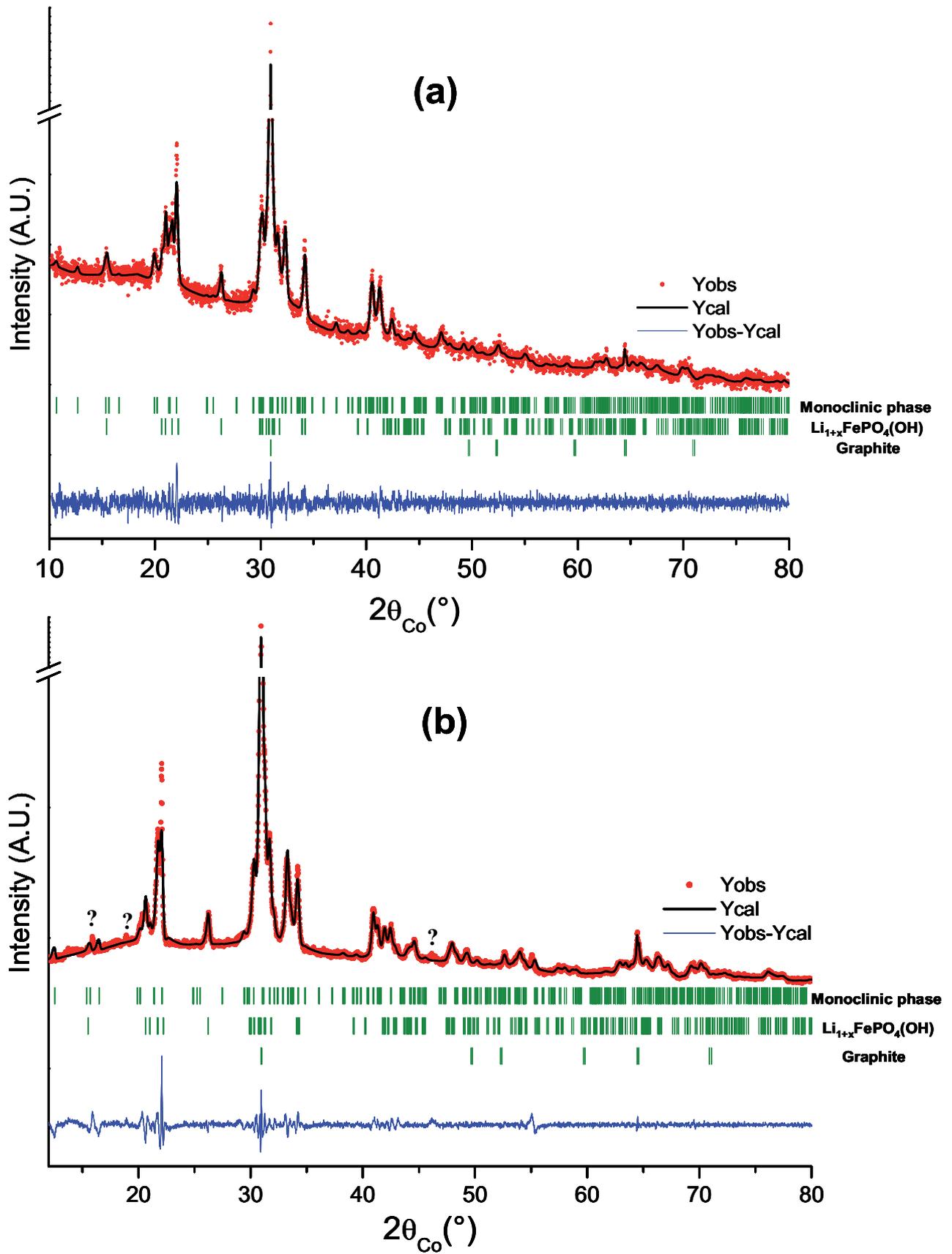


Figure VI.6 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) des phases $\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ (a) et $\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ (b).

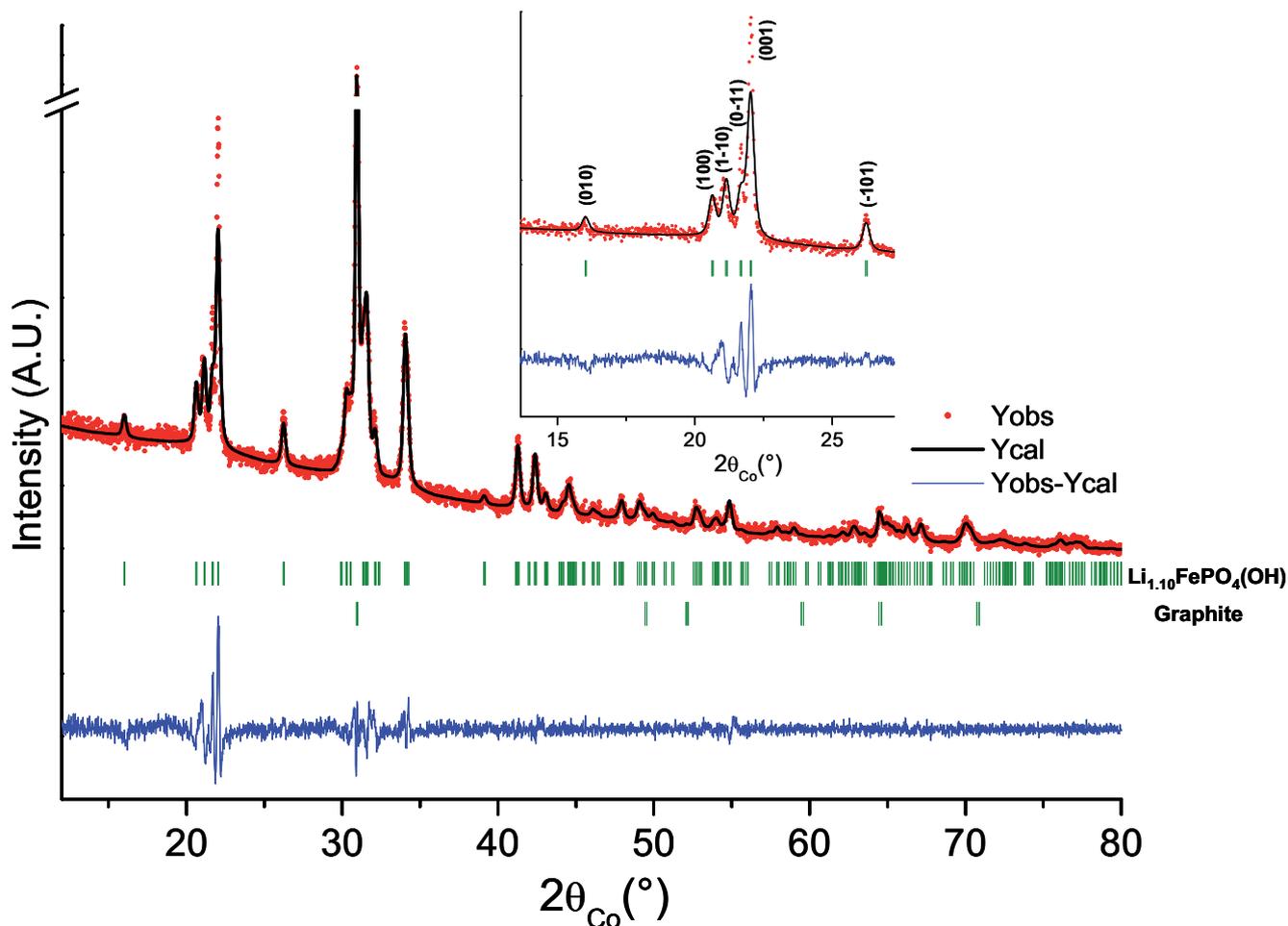


Figure VI.7 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $14\text{-}27^\circ$ (2θ) est également donné.

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	R _{wp} (%)
$\text{LiFePO}_4(\text{OH})$	5.353(1)	7.290(1)	5.119(1)	109.36(1)	97.73(1)	106.36(1)	175.0(1)	13.9
$\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$	5.349(1)	7.282(1)	5.115(1)	109.36(2)	97.75(2)	106.33(2)	174.6(1)	10.0
$\text{Li}_{1.66}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$	$\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4(\text{OH})$	5.391(4)	7.541(4)	5.091(3)	109.09(5)	97.85(5)	181.4(2)	23.2
	« Monoclinic phase »	10.169(3)	8.113(5)	7.085(3)	90.0	108.47(1)	90.0	
$\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$	10.171(5)	8.135(7)	7.103(5)	90.0	108.52(1)	90.0	557.3(1)	14.7
$\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$	$\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4(\text{OH})$	5.396(2)	7.493(2)	5.078(2)	108.81(2)	98.20(2)	180.2(1)	11.6
	« Monoclinic phase »	10.155(2)	8.200(2)	7.055(1)	90.0	108.47(1)	90.0	
$\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$	5.396(2)	7.286(3)	5.124(2)	109.23(3)	97.42(3)	106.97(3)	176.2(1)	26.3

Tableau VI.1 : Evolution des paramètres structuraux au cours du cyclage de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$.

L'évolution du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ au cours de la décharge de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$ apparaît donc claire. Durant la première partie de la décharge ($0 \leq x \leq 0.1$), le mécanisme d'insertion est de type solution solide, la phase $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ est toujours décrite par le groupe d'espace $P-1$, les paramètres de maille évoluent peu. Un plateau de potentiel est ensuite observé ($0.1 \leq x \leq \sim 0.9$), compatible avec un mécanisme d'insertion de type « domaine biphasé ». Une phase de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2/m$ proposé suite à une recherche de maille) se forme au dépend de la phase triclinique de départ (groupe d'espace $P-1$). Le volume de la phase triclinique de départ augmente également légèrement de 175.0 \AA^3 à 181.4 \AA^3 (soit 3.7% d'augmentation) dans le domaine de solution solide au début de la décharge, en bon accord avec une augmentation de la taille des cations de transition du fait de la réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} . La phase de symétrie monoclinique est ensuite obtenue quasiment pure pour la composition $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})$ (l'affinement n'étant néanmoins pas parfait), une légère augmentation de volume (de 554.4 \AA^3 à 557.3 \AA^3 , soit 0.5% d'augmentation) est observée dans le domaine de solution solide en fin de décharge. Cette transition de phase nécessite le triplement du volume de maille pour décrire la nouvelle structure formée (557.3 \AA^3 en fin de décharge contre 175.0 \AA^3 pour la phase initiale) et s'accompagne d'une expansion de volume sur la globalité de la décharge de l'ordre de 6.1 %. Lors de la charge suivante, un domaine biphasé est à nouveau observé ; la transition de phase est donc réversible, malgré l'absence de plateau de potentiel à un régime C/50. Par conséquent, la phase $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ obtenue en fin de charge est à nouveau décrite dans le groupe d'espace $P-1$.

Dans la littérature, les performances électrochimiques et les évolutions structurales ayant lieu au cours du cyclage de la phase LiFePO_4F [3], isostructurale de la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, ont été étudiées. Ramesh et al. ont ainsi montré que la phase $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, obtenue en fin de décharge de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4\text{F}$ (également selon un mécanisme d'insertion en trois étapes : solution solide, réaction biphasée, puis solution solide) cristallisait dans le groupe d'espace de la phase de départ, à savoir $P-1$, avec une variation assez importante des paramètres de maille représentant une augmentation de volume de la

maille de 8.8 %. Cependant on peut également constater que les courbes de cyclage de la batterie Li // LiFePO₄F sont très différentes entre les études menées par Ramesh et al. [3] et Recham et al. [4] (mécanisme monophasé pour $x_{\text{Li}} < 0.4$ puis biphasé pour $x_{\text{Li}} > 0.4$ dans le premier cas, et présence d'un pseudo-plateau pour $x_{\text{Li}} < 0.4$, puis diminution continue du potentiel pour $x_{\text{Li}} > 0.4$ dans le deuxième cas), révélant sans doute une composition chimique de la phase de départ différente et / ou des morphologies de particules différentes. Comme nous l'avons constaté en comparant les matériaux LiFePO₄(OH) et HFePO₄(OH) au cours du Chapitre 4, des différences au niveau des liaisons inter-atomiques du fait de la nature différente des ions présents dans la structure engendrent des différences dans la distorsion du réseau. Il en est probablement de même lors des réactions d'intercalation / désintercalation des ions lithium, ce qui pourrait expliquer la différence de diagrammes de phase observés pour LiFePO₄(OH) et LiFePO₄F. Concernant la phase LiVPO₄F, également isostructurale de LiFePO₄(OH), seule la phase obtenue en fin de charge (VPO₄F) est décrite dans la littérature [5], mais aucune référence n'est faite à propos des paramètres structuraux de la phase Li_{1+x}VPO₄F obtenue en fin de décharge.

VI.3.a-i.γ. Analyses par spectroscopie infrarouge

Afin de vérifier la stabilité de LiFePO₄(OH) au cours du cyclage, des analyses ont été réalisées par spectroscopie infrarouge, technique particulièrement sensible à la présence de groupements OH et pouvant permettre de détecter une éventuelle évolution. Les spectres des matériaux LiFePO₄(OH), et Li_{1.10}FePO₄(OH)-C sont présentés à la Figure VI.8. Afin d'identifier sur ces spectres l'éventuelle contribution des additifs d'électrode, le mélange carbone graphite + suie (50 : 50) et le PTFE ont été analysés séparément ; leur présence est signalée par un astérisque. Le spectre de Li_{1.10}FePO₄(OH)-C obtenu en fin de première charge présente une grande similitude avec celui du matériau de départ : les positions des bandes sont conservées, les intensités varient peu. En particulier, on ne note pas d'évolution majeure de la bande d'élongation O – H, signe que les groupements hydroxyles sont

conservés au cours du cyclage. Cette étude par spectroscopie infrarouge confirme donc la réversibilité du mécanisme d'insertion / désinsertion du lithium dans $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ observée précédemment par diffraction des rayons X.

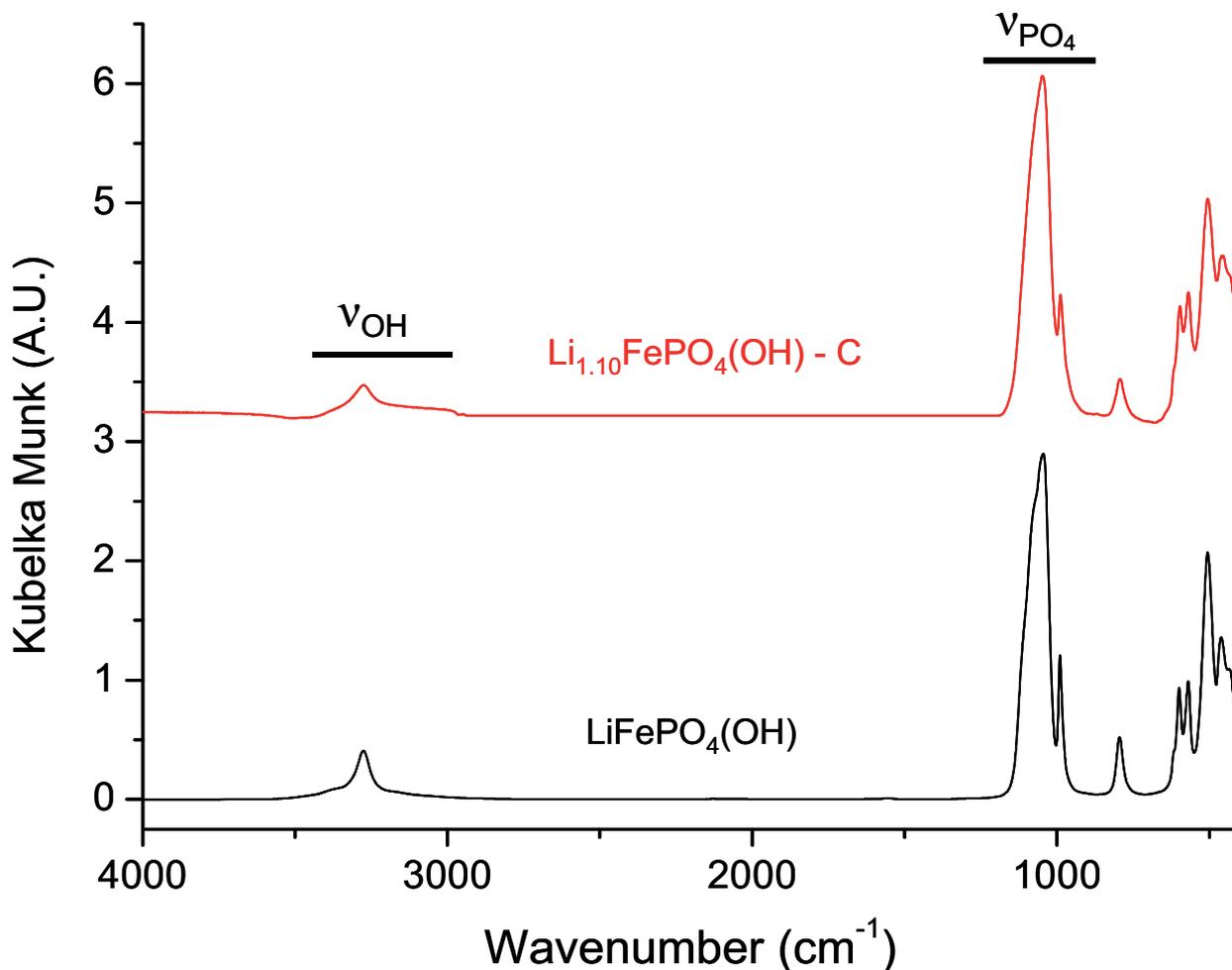


Figure VI.8 : Comparaison des spectres infrarouge des matériaux $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$.

VI.3.a-ii. Processus redox au cours du cyclage

Afin de confirmer le processus redox associé à l'insertion (désinsertion) de lithium quantifiée par électrochimie et à la réduction (oxydation) des ions Fe^{3+} (Fe^{2+}) en ions Fe^{2+} (Fe^{3+}), une étude des matériaux récupérés après cyclage, à savoir $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$, $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$, $\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ et $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$, a été menée par spectroscopie Mössbauer. Les quantités de Fe^{2+} / Fe^{3+} ainsi déterminées permettront de valider les

compositions observées par électrochimie. La comparaison des spectres ainsi obtenus est présentée à la Figure VI.9.

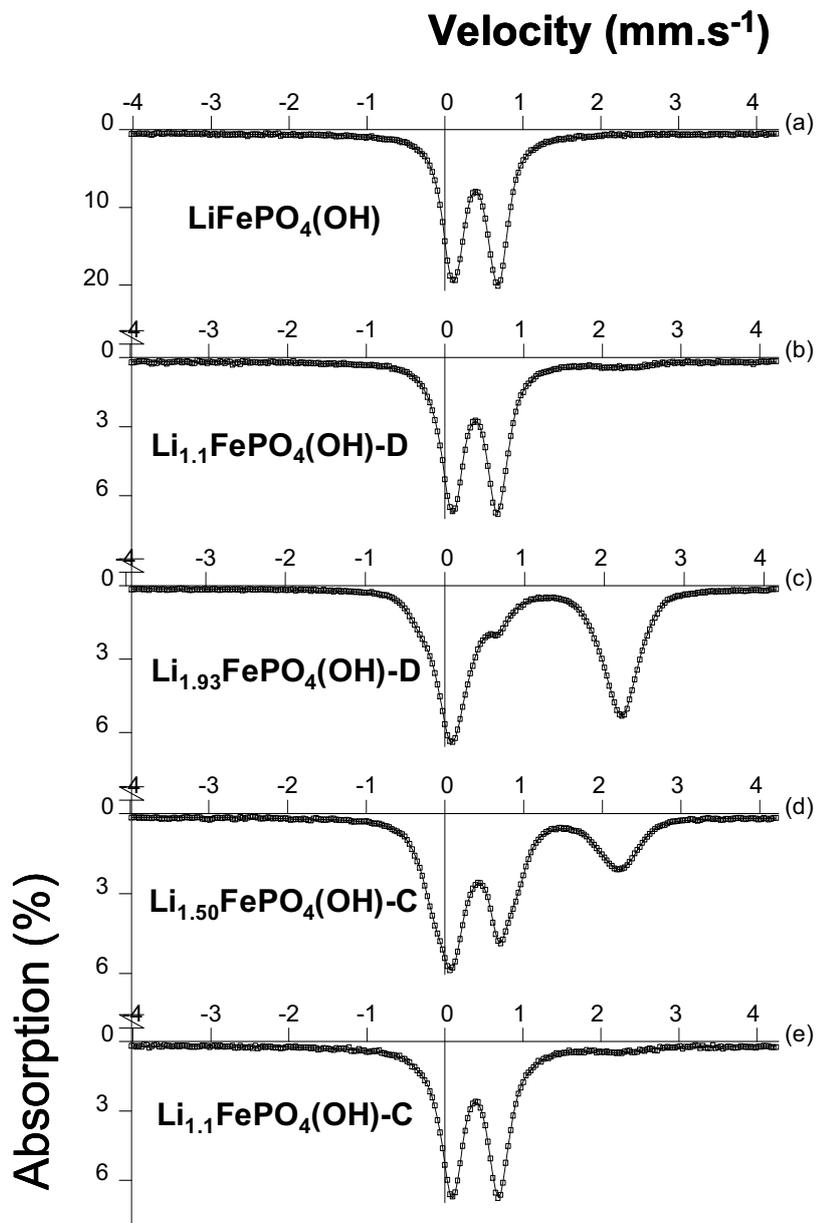


Figure VI.9 : Comparaison des spectres Mössbauer obtenus pour les composés $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, $\text{Li}_{1.1}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$, $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$, $\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ et $\text{Li}_{1.1}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$

Comme évoqué précédemment au Chapitre 3, le spectre du composé de départ $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ peut être décrit par deux doublets quadripolaires symétriques. Les paramètres hyperfins associés à ces doublets sont caractéristiques de fer trivalent en site octaédrique (FeO_6), comme indiqué dans le Tableau VI.2. L'évolution des spectres au cours du cyclage montre clairement l'apparition puis la disparition d'une raie pour des vitesses supérieures à 2

mm.s⁻¹, ainsi que d'une asymétrie des raies principales. Ceci est la signature, sans équivoque possible, de la présence de fer divalent en site octaédrique au sein de la structure, se traduisant au niveau du spectre par la présence d'un doublet quadripolaire dont le déplacement isomérique est compris entre 1.1 et 1.2 mm.s⁻¹. Ceci nous permet de suivre la réduction des ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺ au cours de la décharge de la batterie Li // LiFePO₄(OH), puis l'oxydation des ions Fe²⁺ en ions Fe³⁺ au cours de sa charge. D'autre part, les spectres des matériaux Li_{1.10}FePO₄(OH)-D et Li_{1.10}FePO₄(OH)-C sont très proches, ce qui confirme la réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation du lithium dans la structure.

Comme rappelé précédemment, le spectre du matériau de départ LiFePO₄(OH) peut être décrit à l'aide de deux distributions d'éclatements quadripolaires. Cependant, ces deux distributions sont très proches et donc difficilement distinguables.

Material	DIS	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ^* (mm/s)	%	Site
LiFePO ₄ (OH)	1	0.405	0.30	0.67	49	Fe ³⁺ [O _h]
	2	0.415	0.30	0.57	51	Fe ³⁺ [O _h]
Li _{1.10} FePO ₄ (OH)-D	1	1.2	0.35	2.20	6	Fe ²⁺ [O _h]
	2	0.40	0.35	0.61	94	Fe ³⁺ [O _h]
Li _{1.93} FePO ₄ (OH)-D	1	1.17	0.25	2.10	68	Fe ²⁺ [O _h]
	2	1.06	0.25	2.28	18	Fe ²⁺ [O _h]
	3	0.41	0.25	0.58	14	Fe ³⁺ [O _h]
Li _{1.50} FePO ₄ (OH)-C	1	1.10	0.30	2.28	38	Fe ²⁺ [O _h]
	2	0.41	0.25	0.72	50	Fe ³⁺ [O _h]
	3	0.61	0.25	0.52	12	Fe ²⁺ [O _h]
Li _{1.10} FePO ₄ (OH)-C	1	1.1	0.30	2.74	5	Fe ²⁺ [O _h]
	2	0.41	0.25	0.67	95	Fe ³⁺ [O _h]

Tableau VI.2 : Paramètres hyperfins obtenus pour les matériaux LiFePO₄(OH), Li_{1.10}FePO₄(OH)-D, Li_{1.93}FePO₄(OH)-D, Li_{1.50}FePO₄(OH)-C et Li_{1.10}FePO₄(OH)-C

(δ = déplacement isomérique, Γ = largeur à mi-hauteur, Δ^* = éclatement quadripolaire moyen).

Cela est d'autant plus vrai pour les matériaux cyclés, du fait de la présence de Fe^{2+} , pour lequel le signal vient se superposer à celui du Fe^{3+} . Toutefois cela ne gêne en rien le suivi de l'évolution du rapport redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, et nous avons choisi par simplicité de ne considérer qu'une seule distribution de fer trivalent pour les phases obtenues après cyclage. Les taux d'ions fer divalents déduits de cette étude sont d'ailleurs en bon accord avec les taux de Fe^{2+} déterminés à partir des données électrochimiques, comme indiqué dans le Tableau VI.2.

Au cours du cyclage de la batterie, les paramètres Mössbauer du site de Fe^{3+} n'évoluent que légèrement ($\delta_{\text{Fe}^{3+}} = 0.40 - 0.41 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta^*_{\text{Fe}^{3+}} = 0.57 - 0.72 \text{ mm.s}^{-1}$ pour les 5 matériaux étudiés). En revanche, concernant le fer divalent, même si pour l'ensemble des matériaux étudiés les déplacements isomériques (δ) restent compris entre 1.0 et 1.2 mm.s^{-1} et les éclatements quadripolaires (Δ^*) compris entre 2.10 et 2.28 mm.s^{-1} (si l'on excepte le dernier matériau $\text{Li}_{1.10}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$ pour lequel le taux de fer divalent est très faible), la situation est un peu plus complexe. Ainsi, il est indispensable de considérer au moins deux distributions d'ions fer divalents pour le matériau $\text{Li}_{1.93}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-D}$ avec des valeurs de déplacements isomériques assez différentes ($\delta = 1.17$ et 1.06 mm.s^{-1}) laissant supposer qu'il existe deux sites cristallographiques pour les ions fer au sein de la structure. De manière générale, les éclatements quadripolaires évalués pour les distributions de fer divalent indiquent une grande distribution d'environnements locaux autour du fer. En effet, dans une chaîne d'octaèdres FeO_6 , il existe un grand désordre autour d'un ion Fe^{2+} qui peut être entouré de deux autres ions Fe^{2+} , ou d'un ion Fe^{2+} et d'un ion Fe^{3+} , voire de deux ions Fe^{3+} , ainsi que d'un nombre variable d'ions Li^+ . Enfin, il convient d'évoquer le troisième site de fer du matériau $\text{Li}_{1.50}\text{FePO}_4(\text{OH})\text{-C}$, noté Fe^{2+} dans le Tableau VI.2. Celui-ci correspondrait à un phénomène de « hopping », c'est-à-dire à un transfert électronique très rapide entre les sites de Fe^{2+} ($\delta \sim 1.0$ à 1.2 mm.s^{-1}) et de Fe^{3+} ($\delta \sim 0.40$ à 0.45 mm.s^{-1}), conduisant à température ambiante à un site moyen « $\text{Fe}^{2.5+}$ » ($0.45 < \delta < 1.0 \text{ mm.s}^{-1}$) et impliquant ainsi une proximité entre les sites de fer trivalent et divalent. Seules des mesures réalisées à basses températures pourraient permettre de vérifier cette hypothèse et de séparer les deux contributions pour déterminer ainsi avec précision les taux respectifs de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Ici la

valeur du déplacement isomérique ($\delta = 0.61 \text{ mm.s}^{-1}$) étant plus proche de la valeur théorique obtenue pour des ions fer trivalents, il est probable que la contribution des ions Fe^{3+} soit majoritaire.

VI.3.a-iii. Conclusion et perspectives pour la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$

Pour conclure sur cette première partie, nous avons donc proposé un mécanisme d'intercalation / désintercalation du lithium dans la structure de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. La décharge de la batterie $\text{Li} // \text{LiFePO}_4(\text{OH})$ a lieu en trois étapes : une première étape caractérisée par un mécanisme d'insertion du lithium de type solution solide, une deuxième étape caractérisée par un mécanisme biphasé, au cours duquel se produit une transition d'une maille de symétrie triclinique (groupe d'espace $P-1$) à une maille de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2/m$), et enfin une troisième étape caractérisée par un mécanisme de type solution solide en fin de décharge. La transition de phase est en outre réversible, ce qui laisse supposer qu'elle n'est due qu'à de légères distorsions du réseau, comme observé plus tôt entre les phases $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (triclinique) et $\text{HFePO}_4(\text{OH})$ (monoclinique). La spectroscopie infrarouge a permis de montrer que les groupements OH étaient conservés au cours du cyclage de la batterie, donc que les protons n'étaient pas « extraits » de la structure au cours de la charge pour être éventuellement remplacés par des ions Li^+ . La spectroscopie Mössbauer a confirmé que l'intercalation / désintercalation de lithium au cours du cyclage de la batterie s'accompagne d'une réduction / oxydation des ions fer, ainsi que les taux d'ions Fe^{2+} (Fe^{3+}) déterminés à partir des données électrochimiques.

Toutefois, la phase riche en lithium, obtenue en fin de décharge, demande à être caractérisée plus en détails. Une maille a pu être proposée. A partir de ces premiers résultats, une résolution structurale plus approfondie doit à présent être menée avec, dans une première étape, la détermination du réseau FePO_4O , puis dans un second temps, la localisation des ions Li^+ et H^+ . Pour ce faire une combinaison de la diffraction des rayons X et des neutrons sera nécessaire, comme cela a été réalisé pour les phases initiales $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours des Chapitres 3 et 4. Ce type d'étude nous permettrait

de déterminer où est inséré le lithium supplémentaire au cours de la décharge, les canaux existants dans la structure étant déjà en partie occupés par les ions H^+ et Li^+ présents au départ (voir Chapitre 3). Notre observation de la structure favorite de $LiFePO_4(OH)$ nous a menés à considérer que le site 1g (groupe d'espace P-1) pourrait être un site disponible pour le Li inséré au cours de la décharge de la batterie, comme représenté sur la Figure VI.10. Il se forme ainsi des chaînes d'octaèdres selon l'axe c , alternant entre octaèdres $Fe(f)O_6$ et $Li_{ins}O_6$ partageant des faces, et des chaînes selon l'axe (011), alternant entre octaèdres $Fe(c)O_6$ et $Li_{ins}O_6$ liés par des sommets. Les distances $Li_{ins} - Fe(f)$ et $Li_{ins} - Fe(c)$, de respectivement 2.56 Å et 3.69 Å, sont conformes aux distances théoriques, de même que la distance $Li_{ins} - Li$ de 2.42 Å. En revanche, la distance $Li_{ins} - H$ de 1.33 Å semble être trop courte. Il ne faut toutefois pas oublier que cette hypothèse de Li_{ins} en site 1g a été faite en ne considérant pas de distorsions du réseau hôte ou de déplacements cationiques induits par la réaction électrochimique, on peut donc imaginer que les ions H^+ puissent se déplacer légèrement pour faciliter l'insertion de lithium. D'autre part, les distances discutées ici sont calculées sur la base d'un réseau riche en fer trivalent, alors que le réseau contient majoritairement du fer divalent.

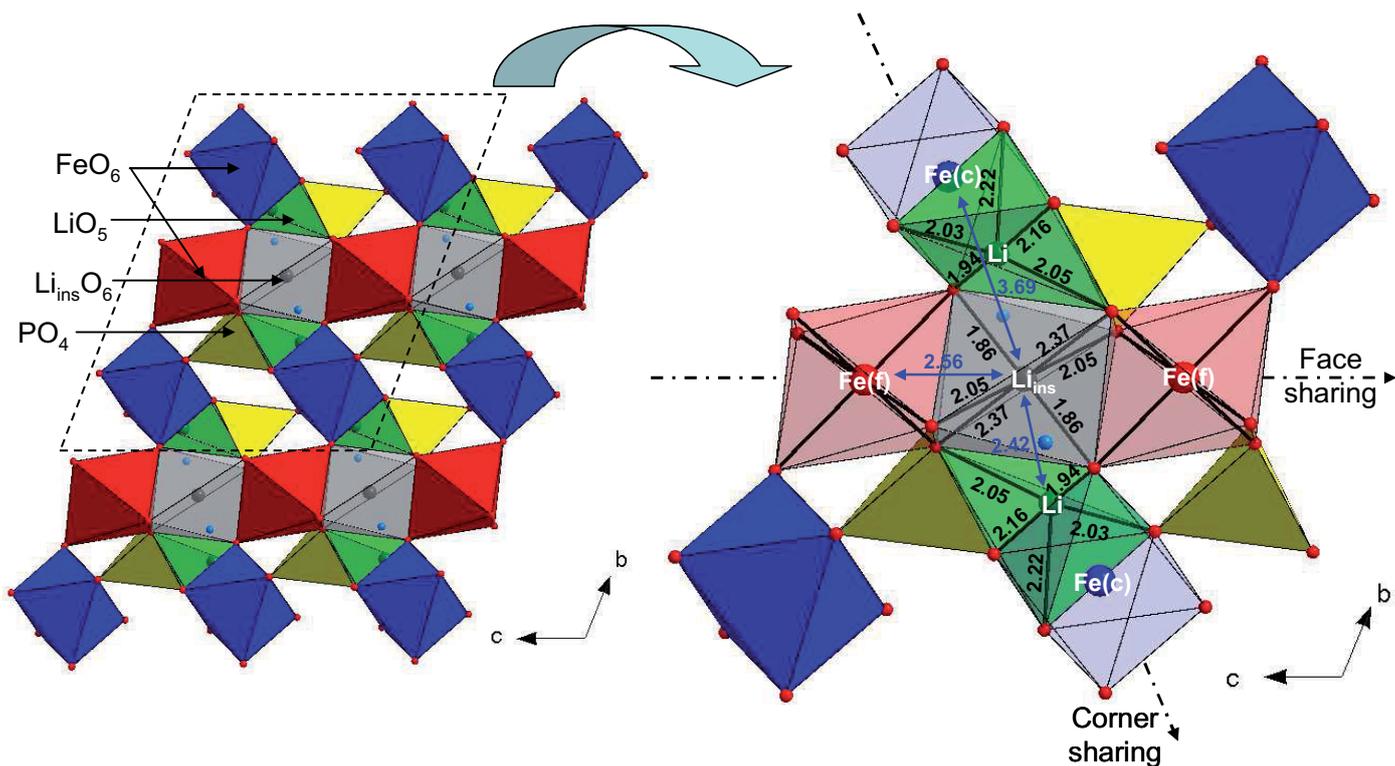


Figure VI.10 : Représentation de la structure tavorite $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ (groupe d'espace P-1). Li_{ins} correspond à du lithium inséré au cours de la décharge de la batterie (ici en site 1g), (f) correspond à « face » et (c) à « corner » (les distances interatomiques sont données en Å).

VI.3.b. Etude du matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours du cyclage

Dans le quatrième chapitre, nous avons pu mettre en évidence les propriétés électrochimiques du matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pour rappel, le potentiel moyen de décharge est de l'ordre de 2.8 V vs. Li^+ / Li avec une capacité de $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pour la première décharge, celle-ci se stabilisant ensuite autour de $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pour les cycles suivants. La polarisation est importante ($\sim 500 \text{ mV}$) et les variations de potentiel sont plus ou moins continues en fonction de la teneur en lithium.

VI.3.b-i. Evolution structurale

VI.3.b-i.α. Analyse par diffraction des rayons X in situ

Les évolutions structurales du matériau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours du cyclage en batterie au lithium ont été observées par diffraction des rayons X *in situ*. La décharge est réalisée en continu à un régime de C/60. L'allure de la courbe de décharge de la cellule est relativement proche de la courbe observée en batterie de type Swagelock (cf Chapitre 4 et Figure VI.12), ceci malgré la forte polarisation résultant de l'utilisation de la cellule spécifique à cette étude *in situ*. Les acquisitions par diffraction des rayons X ont une durée de 2 heures. Lors d'une acquisition la composition du matériau en lithium évolue donc de $\Delta x = 0.033$.

Les diffractogrammes successifs obtenus au cours de la décharge de la cellule sont présentés à la Figure VI.11. Tous les traits pointillés étant parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe des 2θ , nous n'observons pas de déplacement de raies. Les seules évolutions correspondent à des diminutions d'intensité, voire à la disparition de certains pics (par exemple pour $2\theta \sim 22.2^\circ$, 35.5° , 41.6° et 44.6°), et à des apparitions de pics (par exemple pour $2\theta \sim 21.5^\circ$, 30.5° et 32.0°). Le cas du pic vers 34.0° (2θ) est également intéressant, puisque son intensité augmente progressivement de $x_{\text{Li}} \sim 0.1$ jusqu'à $x_{\text{Li}} \sim 0.3$, puis diminue ensuite à nouveau progressivement jusqu'à la fin de la décharge de la batterie.

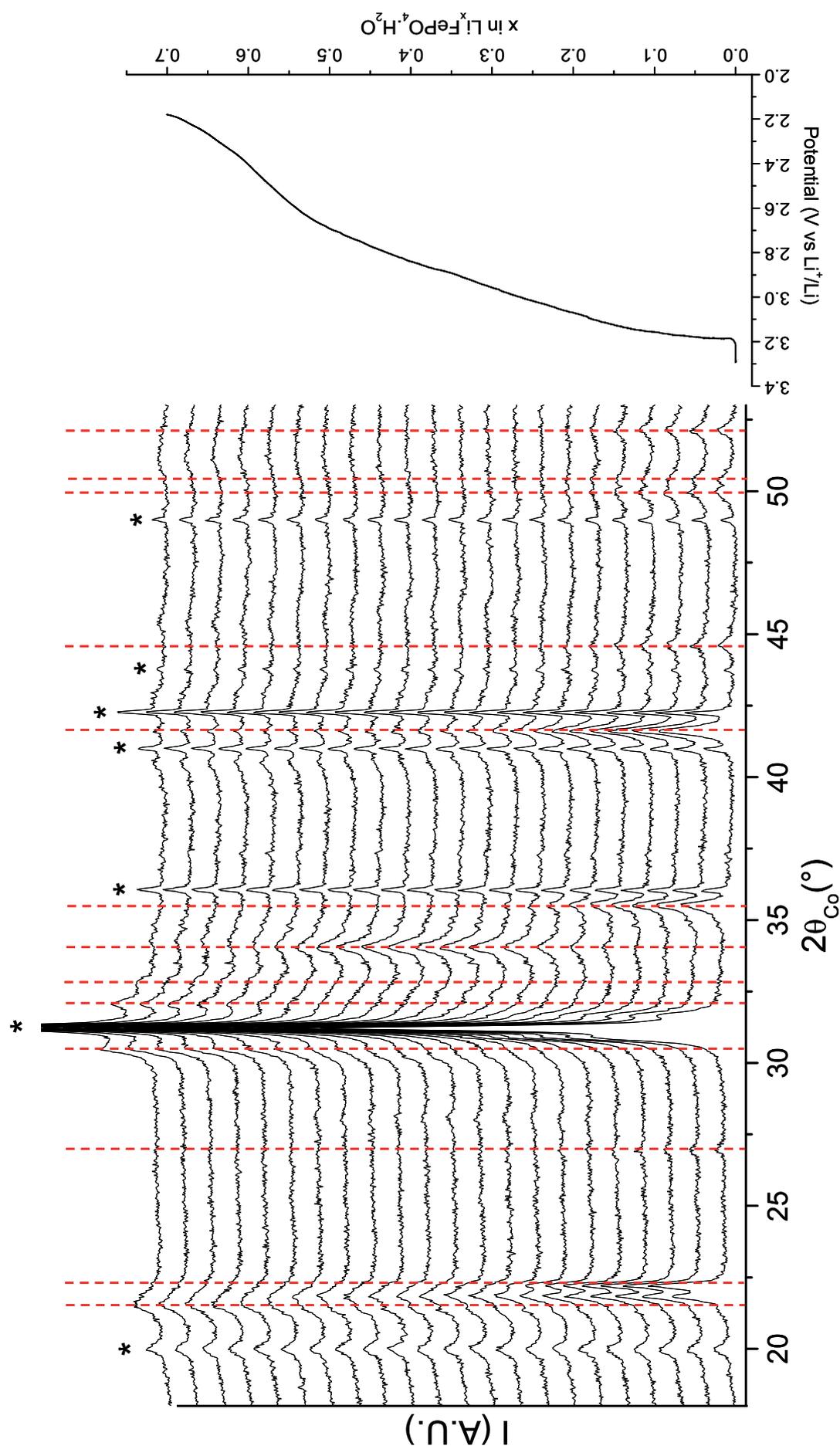


Figure VI.11 : Diffractogrammes de rayons X obtenus au cours du suivi in situ du cyclage du matériau $FePO_4 \cdot H_2O$ en batterie au lithium.

(* = cellule + séparateurs + teflon + graphite)

Afin d'effectuer une étude plus précise des évolutions structurales survenant au cours du cyclage en batterie au lithium de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, trois matériaux ont été synthétisés par voie électrochimique : $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -D, correspondant au matériau obtenu à la fin de la première décharge de la batterie $\text{Li} // \text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -C correspondant au matériau obtenu à la fin de la première charge de cette « même » batterie et enfin $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -C qui correspond au matériau obtenu à la fin de la 15^{ème} charge, toujours de la « même » batterie. Les matériaux $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -D et $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -C sont représentés par des points sur la courbe de cyclage présentée à la Figure VI.12a, tandis que le matériau $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -C est lui représenté sur la Figure VI.12b. La courbe présentée à la Figure VI.12a correspond à un cyclage de type GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) pour lequel les phases de charge ou de décharge (le circuit électrique est « fermé ») et les phases de relaxation (le circuit électrique est « ouvert ») alternent. Dans le cas présenté ici, le régime de cyclage est de C/200 et le critère de relaxation de 3 mV/h. Cette figure permet de distinguer clairement plusieurs points d'inflexion dans la courbe de décharge de la batterie $\text{Li} // \text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que trois « pseudo-plateaux » de potentiels vers 3.2 V ($0.01 < x_{\text{Li}} < 0.12$), 2.9 V ($0.30 < x_{\text{Li}} < 0.37$) et 2.45 V vs. Li^+/Li ($x_{\text{Li}} > 0.63$). Le critère de relaxation utilisé n'est malheureusement pas suffisamment faible pour déterminer s'il s'agit là de véritables plateaux de potentiel, caractéristiques de transitions de phase du premier ordre.

VI.3.b-i.β. Analyses par diffraction des rayons X ex situ

Les matériaux $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -D, $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -C et $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -C, obtenus respectivement en fin de première décharge, première charge et 15^{ème} charge ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ainsi obtenus sont donnés à la Figure VI.13. On constate que les raies du matériau actif s'élargissent fortement dès la première décharge ; par exemple la largeur de la raie (-202) du matériau de départ passe ainsi de 0.40° (2θ) environ à 0.63° (2θ) à la fin de la première décharge et à 0.74° (2θ) à la fin de la 15^{ème} charge.

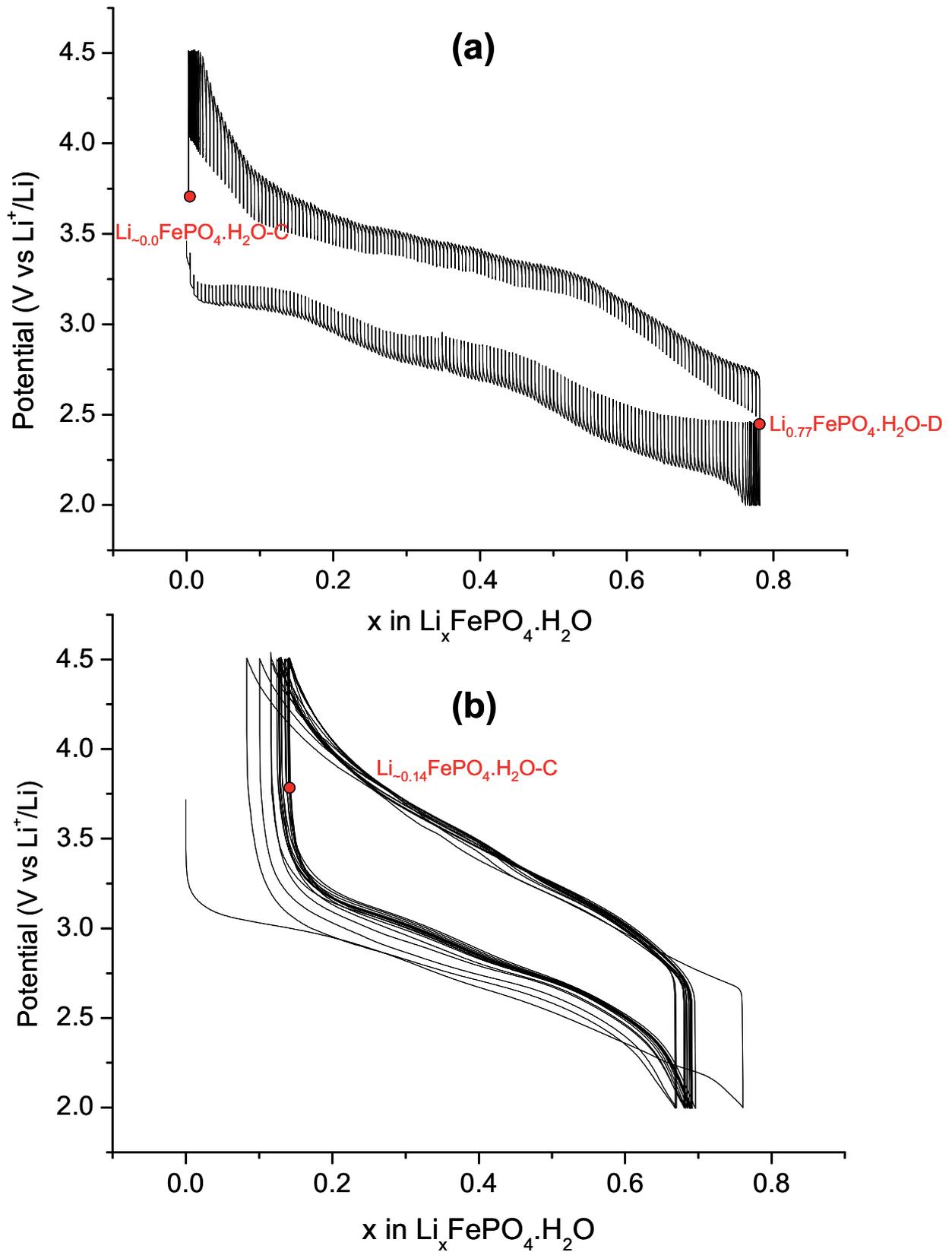


Figure VI.12 : Courbes de cyclage observées pour deux batteries $\text{Li} // \text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en mode GITT à un régime de $C/200$ et avec un critère de stabilité de 3 mV/h (a) et en mode continu à un régime de $C/20$ (b) (D = décharge, C = charge).

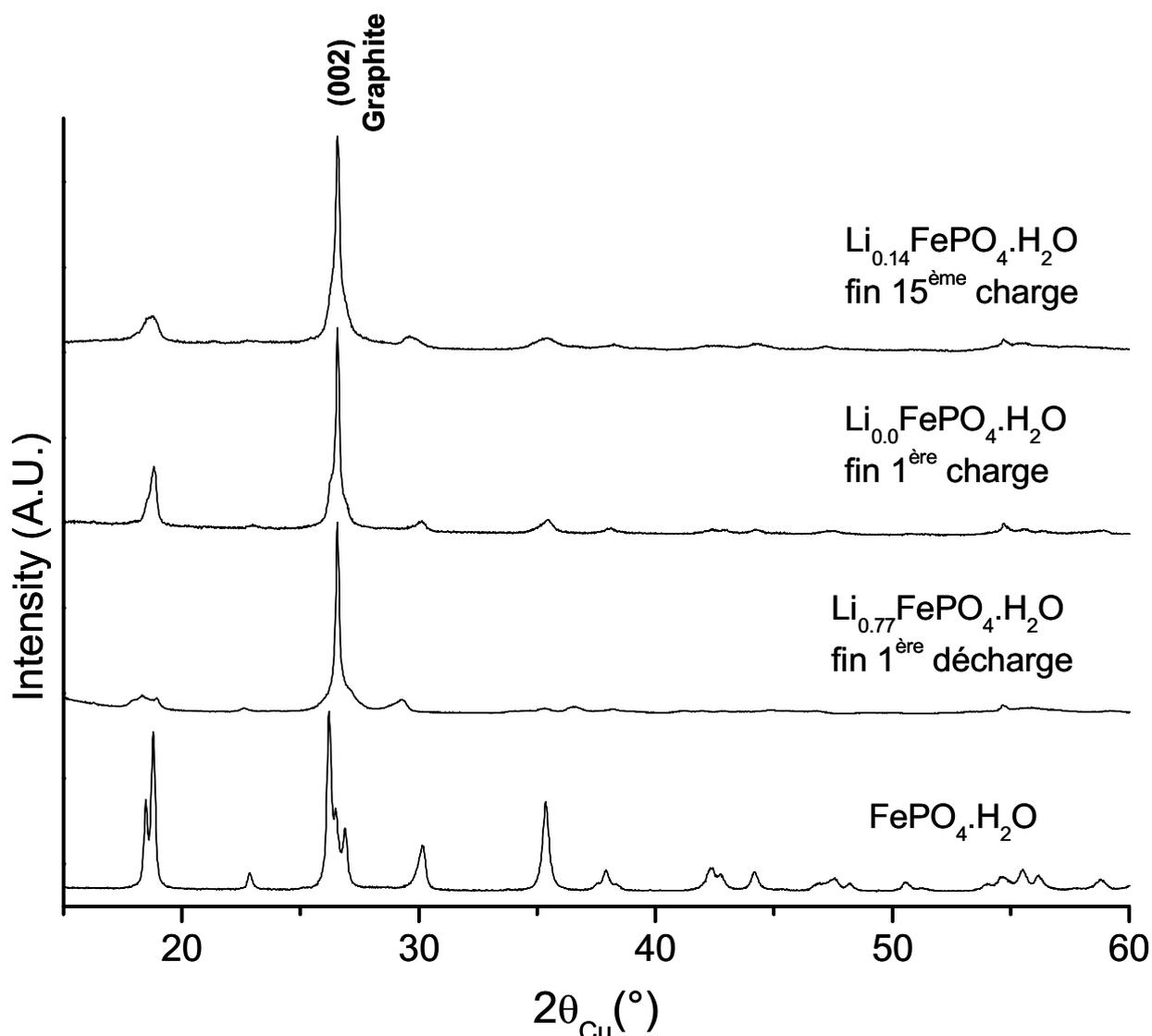


Figure VI.13 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O-D}$, $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O-C}$ et $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O-C}$. La raie (002) du graphite est indiquée.

Le pic le plus intense du diffractogramme correspond à la raie (002) du graphite. Malgré le fort élargissement du diffractogramme des rayons X de la phase $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O-D}$ son affinement par la méthode de Le Bail a pu être réalisé. Un premier affinement mené en considérant une maille similaire au matériau initial $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et décrite dans le groupe d'espace $C2/c$ n'a pas donné de résultat satisfaisant, toutes les raies observées n'ayant pas pu être indexées. Une recherche de maille (groupe d'espace et paramètres de maille) a donc été effectuée à l'aide du programme DICVOL. Parmi les solutions possibles, la plus adéquate était de considérer le groupe d'espace $P2/m$ et les paramètres (après

affinement) suivants : $a = 7.736(1) \text{ \AA}$, $b = 6.213(1) \text{ \AA}$, $c = 7.227(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 94.17(1)^\circ$ ($V = 346.5(1) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 86.6(1) \text{ \AA}^3$) ; cette maille étant très proche de la maille initiale. Le résultat de l'affinement est présenté à la Figure VI.14 ; le facteur de reliabilité correspondant est acceptable : $R_{wp} = 9.9 \%$.

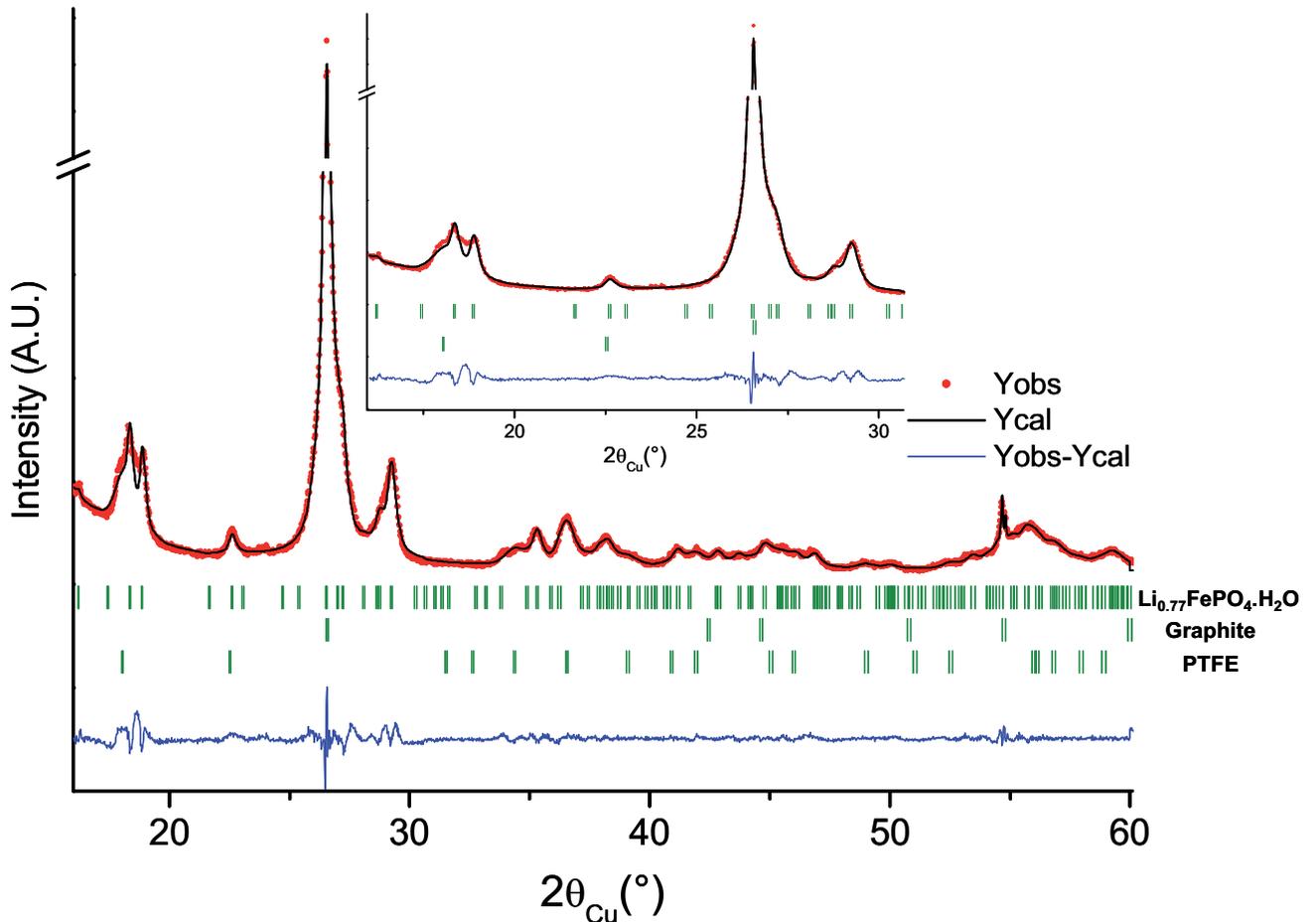


Figure VI.14 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) de la phase $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O-D}$, obtenue en fin de première décharge de la batterie $\text{Li} // \text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $16\text{-}31^\circ$ (2θ) est également donné.

L'une des raisons permettant de penser qu'il se produit une transition de phase s'accompagnant d'un changement de groupe d'espace pour la maille décrivant la structure au cours de la décharge, est notamment la présence d'un pic vers $2\theta \sim 16.2^\circ$ et d'un massif de pics vers $34^\circ < 2\theta < 39^\circ$ qui sont indexés dans le groupe d'espace $P2/m$, mais pas dans le groupe d'espace $C2/c$.

Il convient à présent de déterminer si cette transition de phase est réversible au cours de la première charge, comme le suggère la courbe de cyclage. Il est apparu clairement qu'il se produisait un retour à la maille initiale (C2/c), la maille décrite dans le groupe d'espace $P2/m$ ne permettant pas d'affiner convenablement le diffractogramme du matériau $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-C}$. Le résultat de l'affinement de ce diffractogramme par la méthode de Le Bail est présenté à la Figure VI.15. Les paramètres de maille ainsi obtenus sont : $a = 6.712(1) \text{ \AA}$, $b = 7.738(1) \text{ \AA}$, $c = 7.401(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 115.34(1)^\circ$ ($V = 347.4(1) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 86.9(1) \text{ \AA}^3$). Le facteur de qualité correspondant est relativement élevé : $R_{wp} = 17.0 \%$, du fait de la difficulté de prendre parfaitement en compte l'élargissement du profil de raies. On constate donc qu'après un cycle complet de décharge / charge de la batterie $\text{Li} // \text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, le matériau actif est quasiment revenu à son état initial, comme en atteste la comparaison des résultats rassemblés dans le Tableau VI.3. De la même manière, le DRX du matériau $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-C}$, obtenu après 15 cycles complets, a été affiné par la méthode de Le Bail à l'aide du groupe d'espace C2/c ; le résultat est présenté à la Figure VI.16. Les paramètres de maille ainsi obtenus sont : $a = 6.691(4) \text{ \AA}$, $b = 7.790(6) \text{ \AA}$, $c = 7.434(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 115.41(5)^\circ$ ($V = 349.9(4) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 87.5(1) \text{ \AA}^3$) et sont également reportés dans le Tableau VI.3 pour comparaison. Comme le laissait présager la bonne réversibilité des cycles présentés à la Figure VI.12b, la structure de départ est bien conservée, même après 15 cycles. L'élargissement de la largeur des raies du diffractogramme au cours du cyclage montre néanmoins que les cycles d'intercalation / désintercalation successifs de lithium dans la structure mènent à la création de défauts.

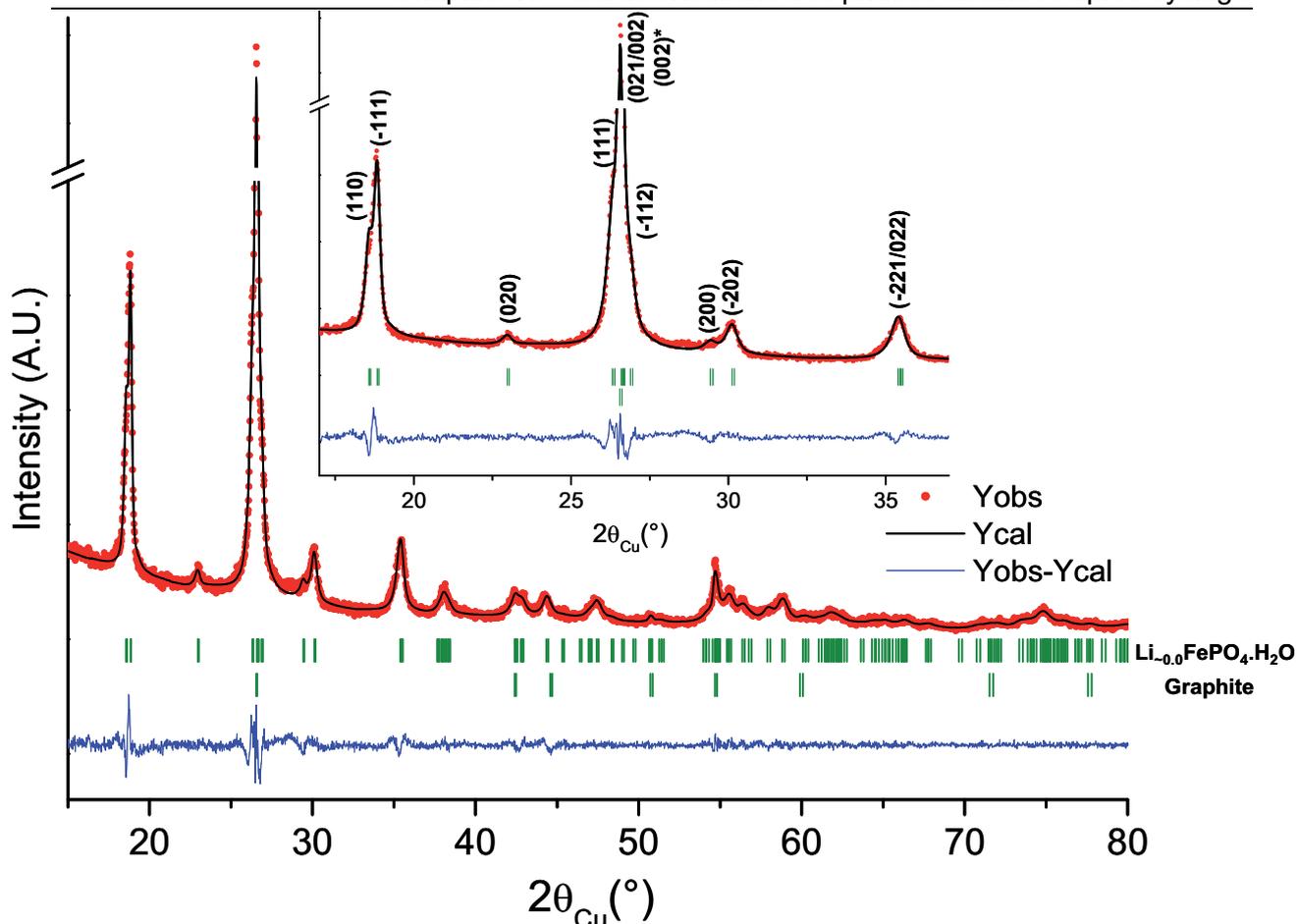


Figure VI.15 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) de la phase $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$, obtenue en fin de première charge de la batterie $\text{Li} // \text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $17\text{-}37^\circ$ (2θ) est également donné (* = pic du graphite).

Material	$\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-D}$	$\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$	$\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$
		(end of first discharge)	(end of first charge)	(end of 15 th charge)
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P2/m</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a (Å)	6.708(2)	7.736(1)	6.712(1)	6.691(1)
b (Å)	7.761(2)	6.213(1)	7.738(1)	7.790(6)
Cell c (Å)	7.382(2)	7.227(1)	7.401(1)	7.434(4)
parameters β (Å)	115.08(2)	94.17(1)	115.34(1)	115.41(5)
V (Å ³)	348.1(2)	346.5(1)	347.4(1)	349.9(4)

Tableau VI.3 : Comparaison des paramètres structuraux des phases $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-D}$, $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$ et $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$.

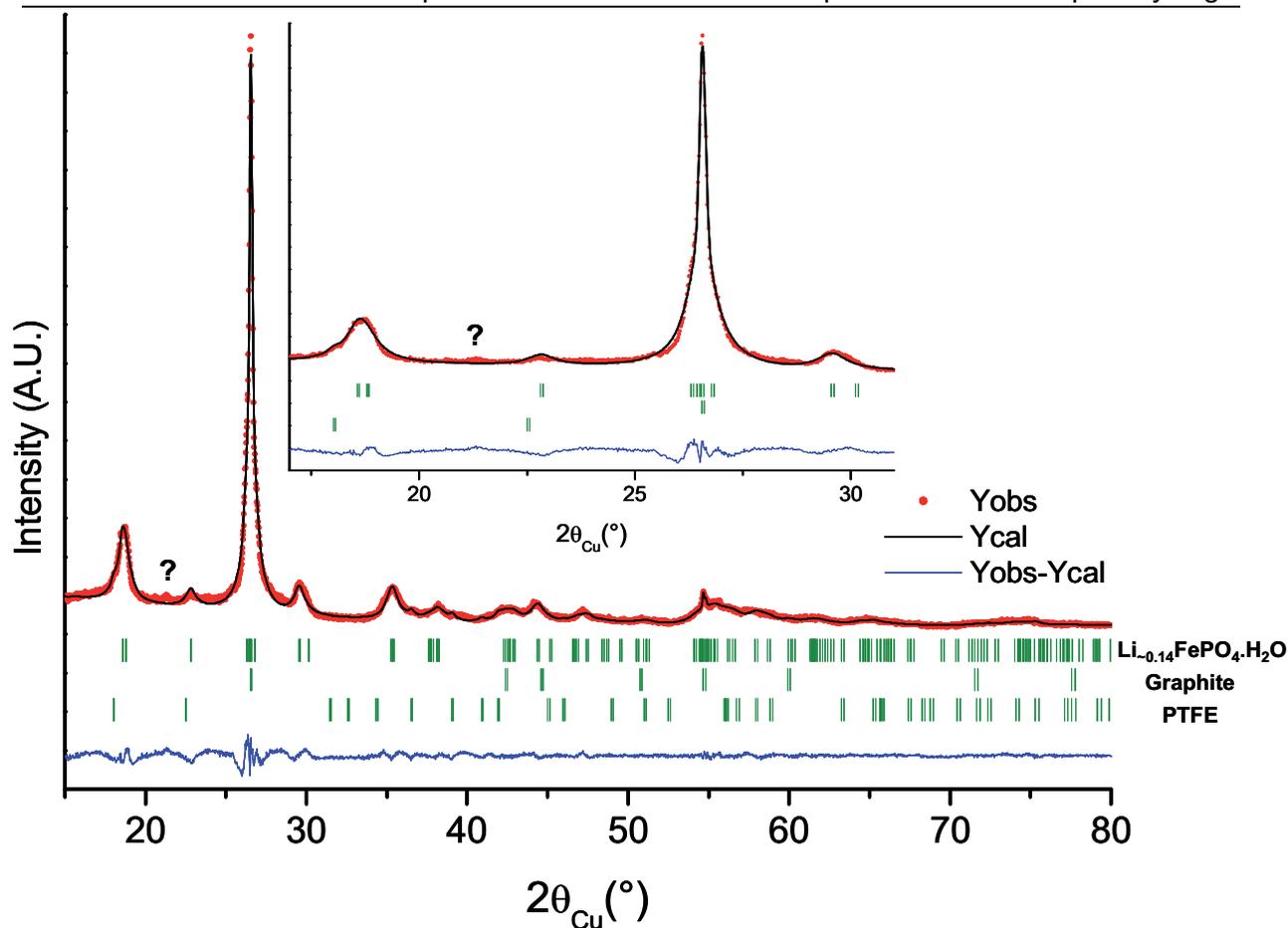


Figure VI.16 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) de la phase $Li_{-0.14}FePO_4.H_2O-C$, obtenue en fin de 15^{ème} charge de la batterie $Li // FePO_4.H_2O$. Un agrandissement de la figure dans l'intervalle $17-31^\circ$ (2θ) est également donné.

En conclusion, la diffraction des rayons X nous a permis de décrire l'évolution du matériau $FePO_4.H_2O$ au cours du cyclage en batterie au lithium. Ainsi, au cours de la décharge (insertion de lithium dans la structure), il se produit une transition de phase de la phase $FePO_4.H_2O$ de départ, dont la structure est décrite dans le groupe d'espace $C2/c$, vers une phase de structure décrite dans le groupe d'espace $P2/m$. Une légère diminution de volume est observée au cours de la décharge (de 348.1 à 346.5 \AA^3), malgré une réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} de plus grande taille. Cette transition de phase (qui semble avoir lieu vers $x_{Li} \sim 0.20$ d'après les études *in situ* et GITT) est réversible, puisqu'à la fin de la charge (désintercalation du lithium), la structure de la phase finale est à nouveau décrite dans le groupe d'espace $C2/c$. Le volume de la maille demeure toujours sensiblement identique (347.4 \AA^3) au volume de départ. Après la 15^{ème} charge, la structure de la phase est

conservée, malgré l'apparition de défauts structuraux se traduisant par une augmentation de la largeur des raies du diffractogramme.

VI.3.b-i.γ Analyses par spectroscopie IR/Raman

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les modifications structurales ayant lieu au cours du cyclage et de déceler une éventuelle évolution des groupements OH₂, les différents matériaux synthétisés ont été étudiés par spectroscopies infrarouge et Raman. Les spectres obtenus pour les matériaux FePO₄.H₂O, Li_{0.77}FePO₄.H₂O-D, Li_{-0.0}FePO₄.H₂O-C et Li_{-0.14}FePO₄.H₂O-C sont présentés à la Figure VI.17. Les spectres de diffusion Raman du matériau de départ et du matériau obtenu en fin de première décharge (Li_{0.77}FePO₄.H₂O-D) sont très différents, que ce soit dans le domaine des modes d'élongation des PO₄ (900 – 1200 cm⁻¹) ou dans le domaine des basses fréquences (< 600 cm⁻¹). Ces évolutions peuvent être corrélées aux modifications structurales importantes (décrites dans les parties VI.3.b-i.α et VI.3.b-i.β lors de l'étude en diffraction des rayons X), à la présence de lithium inséré dans la structure (induisant notamment des environnements différents comme observé par la suite en spectroscopie Mössbauer, voir partie VI.3.b-ii) et à la présence majoritaire de fer divalent modifiant fortement les liaisons Fe – O (comme discuté également dans la partie VI.3.b-ii). L'évolution dans le domaine des basses fréquences, attribué notamment aux modes de vibration des groupes Fe – O et Li – O, est notable ; les modes de déformation des PO₄ (dans la même zone) et leurs modes d'élongation sont eux aussi affectés. Cette évolution est observée à la fois pour le matériau Li_{0.77}FePO₄.H₂O-D, comme cela vient d'être évoqué, mais également pour les matériaux obtenus en charge (Li_{-0.0}FePO₄.H₂O-C et Li_{-0.14}FePO₄.H₂O-C). Dans le cas des matériaux chargés, même si l'étude DRX a montré la réversibilité du mécanisme d'insertion / désinsertion du lithium dans FePO₄.H₂O, la spectroscopie Mössbauer (décrite à la partie VI.3.b-ii.) montre le passage d'un site de fer trivalent pour la phase de départ FePO₄.H₂O à 2 (pour Li_{-0.0}FePO₄.H₂O-C) et même 3 sites (pour Li_{-0.14}FePO₄.H₂O-C) de Fe³⁺ plus ou moins désordonnés, attribués à une distribution statistique importante de Fe²⁺ et de Li⁺ dans la structure (présence de 5 à 6% de Fe²⁺

résiduel dans les matériaux obtenus en fin de charge), ainsi qu'à la présence de défauts structuraux.

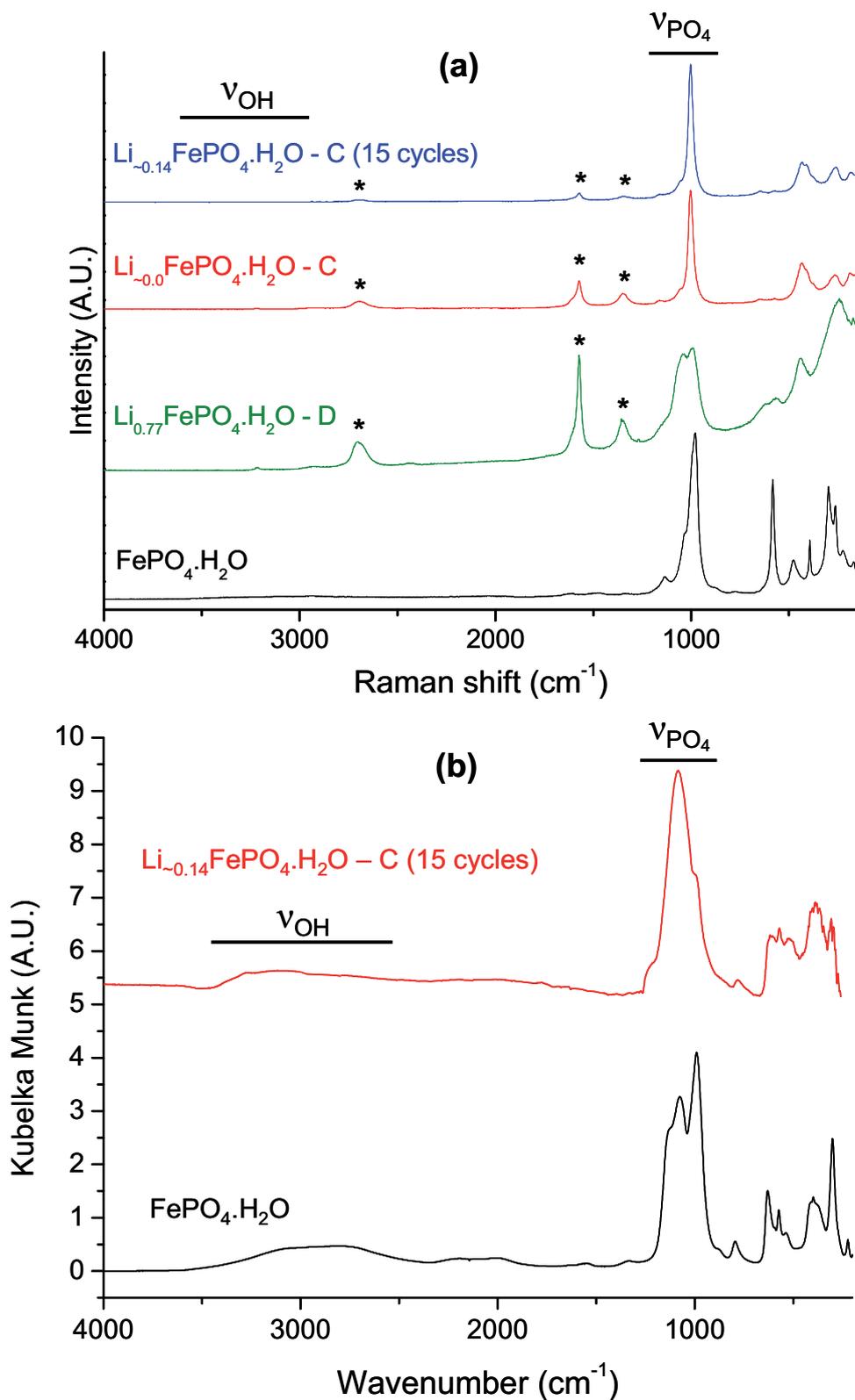


Figure VI.17 : Comparaison des spectres Raman (a) et infrarouge (b) des matériaux $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{D}$, $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{C}$ et $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{C}$ (* = graphite + suie).

En outre, les spectres Raman des matériaux obtenus en fin de charge (1^{er} et 15^{ème} cycle) sont quasiment similaires, confirmant ainsi la stabilité du matériau au cours du cyclage observée en DRX. On constate enfin que le matériau $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-C}$ (obtenu après le 15^{ème} cycle) présente des signaux IR et Raman compatibles avec la présence de groupements H_2O (bande large en IR entre 2500 et 3500 cm^{-1} combinée à un signal extrêmement faible en Raman). Ces groupements sont donc conservés au cours du cyclage.

VI.3.b-ii. Processus redox au cours du cyclage

Afin de confirmer l'insertion de lithium quantifiée d'après les données électrochimiques et de suivre les processus redox, une étude des matériaux récupérés après cyclage, à savoir $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-D}$, $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-C}$ et $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-C}$, a été menée par spectroscopie Mössbauer. Les spectres obtenus pour ces trois matériaux sont comparés à celui de la phase initiale à la Figure VI.18. Les paramètres hyperfins déduits de leur affinement, à savoir la valeur du déplacement isomérique (δ), ainsi que celle de l'éclatement quadripolaire (Δ), sont donnés dans le Tableau VI.4.

Comme évoqué précédemment au Chapitre 4, le spectre du composé de départ $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ peut être décrit par un seul doublet quadripolaire. Les paramètres hyperfins associés à ce doublet sont caractéristiques de fer trivalent en site octaédrique distordu (éclatement quadripolaire important), comme indiqué dans le Tableau VI.4. L'évolution des spectres au cours du cyclage montre clairement l'apparition puis la disparition d'une raie pour des vitesses supérieures à 2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, ainsi que d'une asymétrie des raies principales. Comme évoqué précédemment, ceci est la signature typique de la présence de fer divalent en site octaédrique au sein de la structure, se traduisant au niveau du spectre par la présence d'un doublet quadripolaire dont le déplacement isomérique est compris entre 1.05 et 1.25 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ceci nous permet de suivre l'évolution des taux de Fe^{2+} et Fe^{3+} au cours du cyclage de la batterie $\text{Li} // \text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les taux d'ions fer divalents évalués grâce à l'affinement de ces spectres sont d'ailleurs en bon accord avec ceux déterminés à partir des

données électrochimiques. En effet, environ 71% de Fe^{2+} sont présents dans $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-D}$, environ 6% dans $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$ et environ 5% dans $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$.

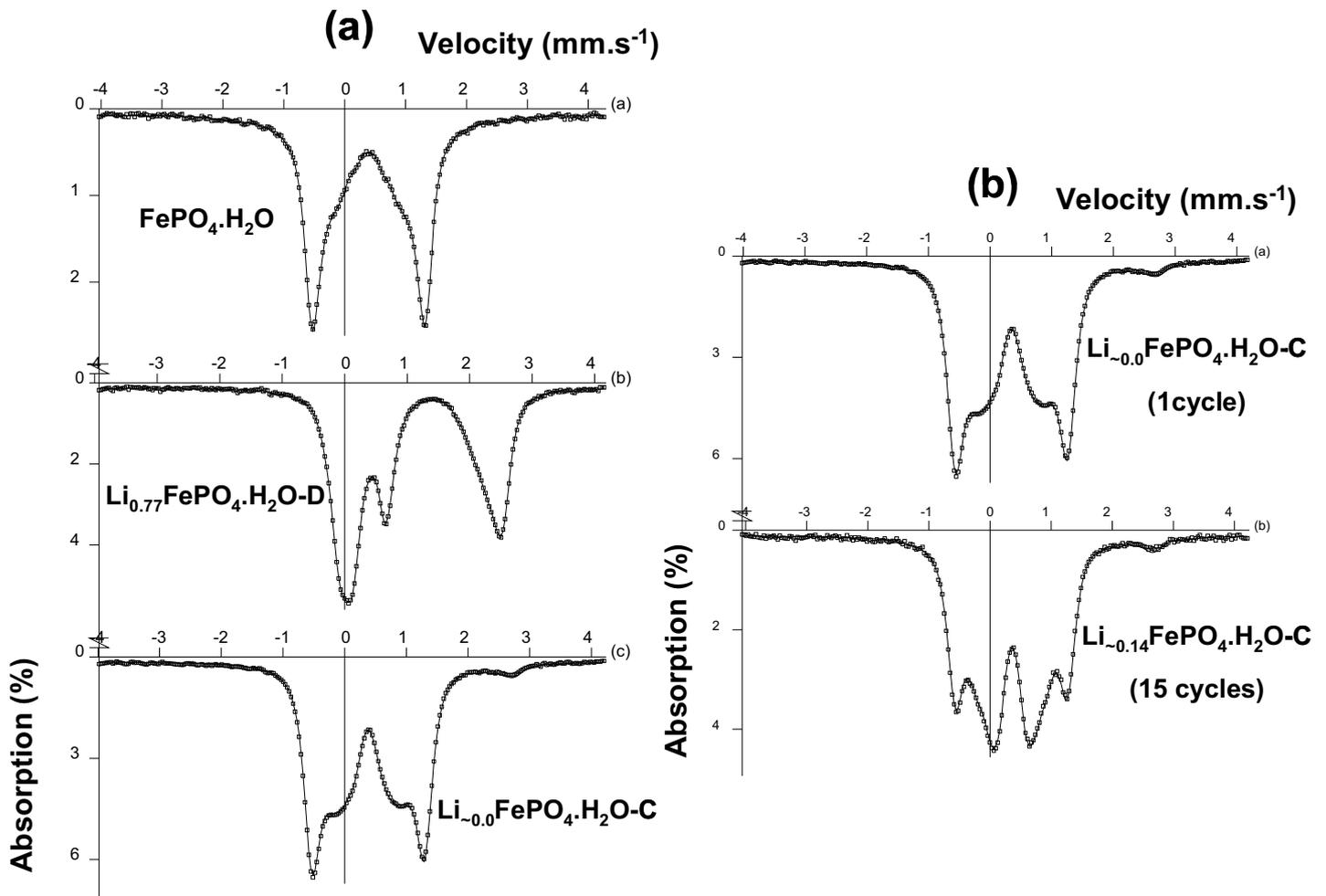


Figure VI.18 : Comparaison des spectres Mössbauer obtenus pour les composés $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_{0.77}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-D}$ et $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$ (a) et pour les composés $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$ (1 cycle) et $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-C}$ (15 cycles) (b).

Material	DIS	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ^* (mm/s)	%	Site
FePO₄.H₂O	1	0.407	0.30	1.58	100	Fe ³⁺ [O _h]
	1	1.24	0.20	2.29	61	Fe ²⁺ [O _h]
Li_{0.77}FePO₄.H₂O	2	1.05	0.20	2.40	10	Fe ²⁺ [O _h]
	3	0.41	0.20	0.58	29	Fe ³⁺ [O _h]
Li_{-0.0}FePO₄.H₂O (1 cycle)	1	1.10	0.30	3.04	6	Fe ²⁺ [O _h]
	2	0.40	0.20	1.23	48	Fe ³⁺ [O _h]
	3	0.41	0.25	1.38	46	Fe ³⁺ [O _h]
Li_{-0.14}FePO₄.H₂O (15 cycles)	1	1.05	0.30	3.10	5	Fe ²⁺ [O _h]
	2	0.42	0.20	0.98	24	Fe ³⁺ [O _h]
	3	0.41	0.20	0.91	45	Fe ³⁺ [O _h]
	4	0.41	0.20	1.50	26	Fe ³⁺ [O _h]

Tableau VI.4 : Paramètres hyperfins obtenus pour les phases FePO₄.H₂O, Li_{0.77}FePO₄.H₂O-D, Li_{-0.0}FePO₄.H₂O-C (1 cycle) et Li_{-0.14}FePO₄.H₂O-C (15 cycles).

(δ = déplacement isomérique, Γ = largeur à mi-hauteur, Δ^* = éclatement quadripolaire moyen).

Concernant l'évolution des sites de fer au cours du cyclage, plusieurs observations peuvent être faites. A la fin de la première décharge, le matériau Li_{0.77}FePO₄.H₂O-D possède un site unique de Fe³⁺, dont l'éclatement quadripolaire est nettement plus faible que celui du site de Fe³⁺ de la phase de départ ($\Delta^* = 0.58 \text{ mm.s}^{-1}$ contre 1.58 mm.s^{-1} au départ). Ceci peut être la signature d'un champ électrique plus isotrope autour des ions Fe³⁺ correspondant à un site beaucoup plus symétrique. De plus, la largeur de la raie à 2.5 mm.s^{-1} et son asymétrie imposent l'existence de deux sites de fer divalents. La valeur du déplacement isomérique ($\delta = 1.24 \text{ mm.s}^{-1}$) du site de Fe²⁺ majoritaire (61%) est assez nettement supérieure à celle déterminée pour le site minoritaire (1.05 mm.s^{-1}). Ceci pourrait indiquer un site majoritaire beaucoup plus ionique (avec une liaison Fe – O plus longue) que le site minoritaire. Compte tenu de cette différence importante entre les valeurs des déplacements isomériques, les deux sites de fer divalent observés correspondent à deux sites cristallographiques distincts.

A la fin de la première charge (matériau $\text{Li}_{-0.0}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-C}$), la quasi-totalité du signal de fer divalent a disparu (il en reste environ 6%) ce qui indique que l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} est quasi totale et confirme ainsi la réversibilité de l'insertion / désinsertion du lithium. Notons toutefois l'éclatement quadripolaire très important ($\Delta^* = 3.04 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) pour le site de Fe^{2+} , signature d'une grande déformation autour du fer divalent liée à une contribution importante du réseau. En ce qui concerne les sites de fer trivalent, la situation semble plus complexe. Même si la valeur du déplacement isomérique semble proche pour l'ensemble des sites de fer trivalent observés, l'évolution de la valeur de l'éclatement quadripolaire ainsi que la multiplicité de sites de fer trivalent semble indiquer une modification d'environnement liée aux proches voisins.

A la fin de la quinzième charge (matériau $\text{Li}_{-0.14}\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), une faible quantité de Fe^{2+} résiduelle (5%) est toujours présente, associée là aussi à un l'éclatement quadripolaire très important ($\Delta^* = 3.10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) signature d'une déformation importante du site liée vraisemblablement aux proches voisins (contribution de réseau). L'affinement du spectre expérimental conduit à l'existence de trois distributions d'éclatements quadripolaires attribuées à 3 sites de fer trivalent plus ou moins désordonnés. Ceci est probablement dû d'une part à une distribution statistique importante de Fe^{2+} et de Li^+ dans la structure, donc à des contributions de réseau différentes, auxquelles les sites de Fe^{3+} sont particulièrement sensibles, et d'autre part à une distribution de défauts structuraux créés par les cycles d'intercalation / désintercalation successifs de lithium, déjà observée précédemment au travers de l'élargissement des raies des DRX.

VI.3.b-iii. Conclusion et perspectives pour la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Au cours de cette seconde partie, nous avons donc proposé un mécanisme d'intercalation / désintercalation du lithium dans la structure de $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Au cours de la décharge (insertion de lithium dans la structure), il se produit une transition de phase de la phase $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ de départ, dont la structure est décrite dans le groupe d'espace $C2/c$, vers une phase de structure décrite dans le groupe d'espace $P2/m$. Notons qu'il serait

évidemment nécessaire de préparer des phases de compositions intermédiaires ($x_{Li} = 0.20$ et 0.50 par exemple), afin de déterminer le diagramme de phase avec davantage de précision. Cette transition de phase est réversible, puisqu'à la fin de la charge (désintercalation du lithium), la structure de la phase finale est à nouveau décrite dans le groupe d'espace $C2/c$. La structure de la phase est conservée, même après la 15^{ème} charge, malgré l'apparition de défauts structuraux.

La spectroscopie infrarouge a permis de montrer que les groupements OH_2 étaient conservés au cours du cyclage de ce matériau en batteries au lithium. La spectroscopie Mössbauer a confirmé la réduction / oxydation des ions fer associée à l'intercalation / désintercalation de lithium au cours du cyclage de la batterie, ainsi que les taux de Fe^{2+} déterminés à partir des données électrochimiques.

Toutefois, il sera nécessaire de caractériser plus en détails la phase $Li_xFePO_4.H_2O$ riche en lithium obtenue en fin de décharge, à ce stade seule une maille a pu être proposée. Comme pour la phase $Li_{1+x}FePO_4(OH)$ riche en lithium évoquée dans la première partie de ce chapitre, la résolution structurale doit à présent être réalisée pour cette phase avec, dans une première étape, la détermination du réseau $FePO_4O$, puis dans un second temps, la localisation des ions Li^+ et H^+ , en combinant diffractions des rayons X et des neutrons. Ce type d'étude nous permettrait de déterminer où est inséré le lithium supplémentaire au cours de la décharge, les canaux existants dans la structure étant déjà occupés par les ions H^+ présents au départ (voir Chapitre 4).

VI.3.c. Etude des matériaux obtenus par traitement thermique de $FePO_4.H_2O$ au cours du cyclage

Lors du cinquième chapitre, nous avons pu mettre en évidence les propriétés électrochimiques des matériaux obtenus par traitement thermique de $FePO_4.H_2O$ à $300^\circ C$ ($H_{0.8}FePO_{4.4}$) et $450^\circ C$ ($H_{0.4}FePO_{4.2}$). Une capacité réversible pour ces matériaux de l'ordre de 100 à 120 mAh.g^{-1} à un potentiel moyen d'environ 2.6 V (vs. Li^+/Li) a ainsi été observée.

Seule une étude par diffraction des rayons X a été menée sur la phase obtenue à 300°C, puis complétée par spectroscopies (IR/Raman et Mössbauer) sur la phase obtenue à 450°C.

VI.3.c-i. Etude du matériau synthétisé à 300°C ($H_{0.8}FePO_{4.4}$)

VI.3.c-i.α. Analyse par diffraction des rayons X in situ

Les évolutions structurales du matériau $H_{0.8}FePO_{4.4}$ au cours du cyclage en batterie au lithium ont été observées par diffraction des rayons X *in situ*. La décharge est réalisée en continu à un régime de C/50. Les acquisitions par diffraction des rayons X ont une durée de 2 heures. Lors d'une acquisition la composition en lithium du matériau évolue donc de $\Delta x = 0.04$. Les diffractogrammes successifs obtenus au cours de la décharge de la cellule sont présentés à la Figure VI.19. Contrairement à ce que nous pouvions observer sur la Figure VI.1 pour la phase $LiFePO_4(OH)$ et sur la Figure VI.11 pour la phase $FePO_4 \cdot H_2O$, on ne distingue pas ici d'apparition ou de disparition de pic (les pics apparaissant en cours de cyclage pour une raison inconnue appartiennent à des composants de la batterie et sont facilement identifiables du fait d'une largeur de raie nettement inférieure à celle du matériau actif), mais uniquement des déplacements de raies. Ceci laisse donc supposer qu'il s'agit là d'un mécanisme d'insertion du lithium de type solution solide. Deux raies dont les déplacements sont particulièrement marqués, sont données en exemple sur la Figure VI.19 : il s'agit de la raie (112) dont la position se déplace de 33.0° à 32.2° (2θ), ainsi que de la raie (200) dont la position se déplace de 40.8 à 39.9° (2θ).

Ces différents diffractogrammes ont été affinés par la méthode de Le Bail, confirmant une évolution progressive des paramètres de maille de la phase de départ (augmentation des paramètres a et c, ainsi que du volume de la maille) du fait de l'insertion de lithium dans la structure. Cependant du fait d'une qualité insuffisante (dû à un temps d'acquisition court), ces affinements ne seront pas présentés ici. Des affinements bien plus fiables seront décrits par la suite.

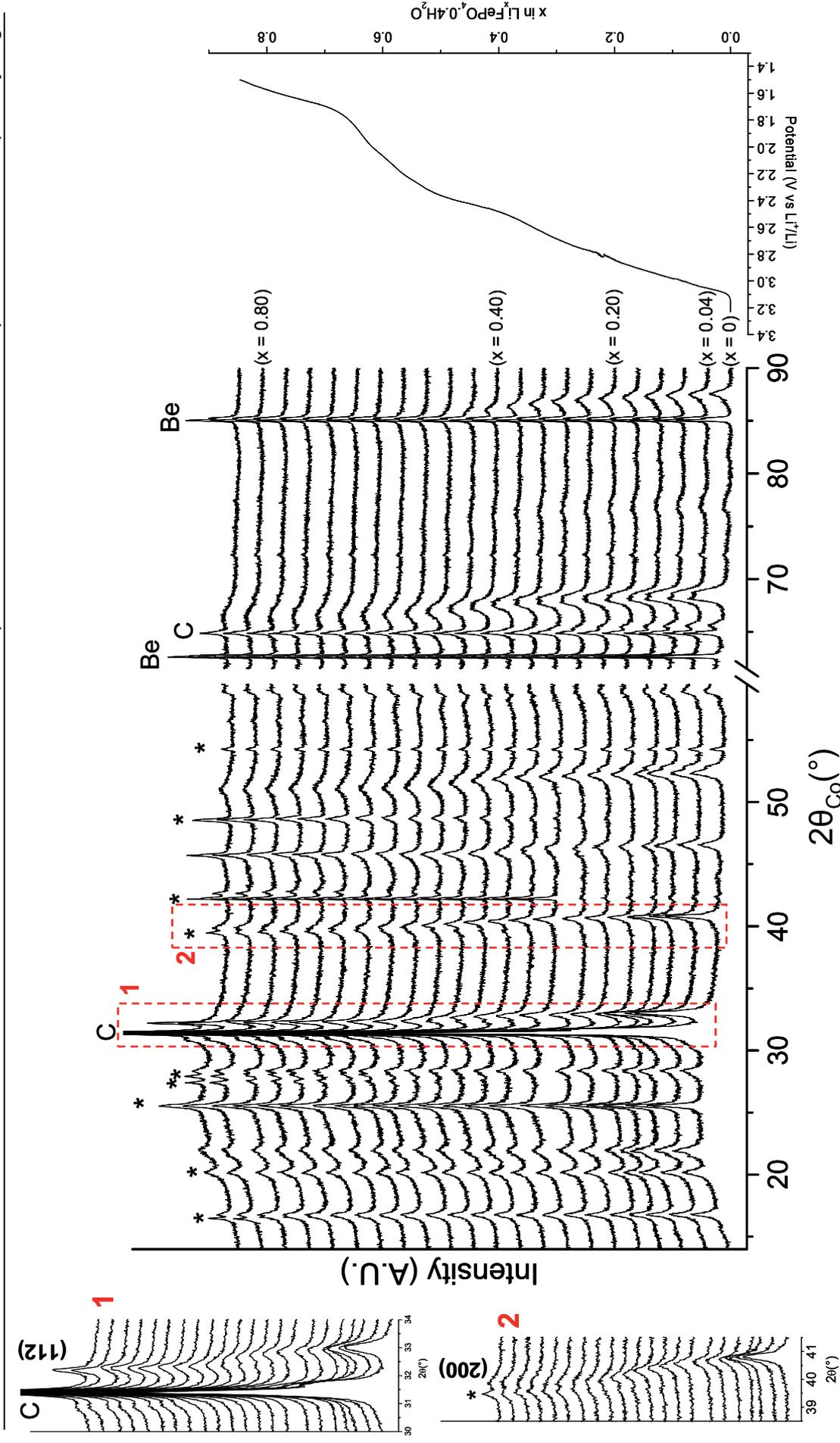


Figure VI.19 : Diffractogrammes de rayons X obtenus au cours du suivi in situ du cyclage du matériau $H_{0.8}FePO_{4.4}$ en batterie au lithium.

Des agrandissements de la figure dans les domaines $30-34^\circ$ et $38.5-41.5^\circ$ (2θ) sont également donnés (* = cellule + séparateurs).

VI.3.c-i.β. Analyses ex situ

Afin d'effectuer une étude plus précise des évolutions structurales survenant au cours du cyclage en batterie au lithium de $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$, deux matériaux ont été synthétisés *ex situ* par voie électrochimique : $\text{Li}_{0.88}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ -D, obtenu à la fin de la première décharge de la batterie $\text{Li} // \text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ et $\text{Li}_{0.06}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ -C correspondant au matériau obtenu à la fin de la première charge de cette « même » batterie. Ces deux compositions sont représentées par des points sur la courbe de cyclage (de type GITT) présentée à la Figure VI.20. La courbe de décharge se divise en deux parties : un premier domaine ($0 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.65$) pour lequel le potentiel décroît de manière continue d'un potentiel de 3.7 V à 2.5 V environ avec un point d'inflexion vers 2.8 V (vs. Li^+/Li), puis un second domaine ($x_{\text{Li}} > 0.65$) pour lequel on observe un pseudo-plateau de potentiel à 2.5 V (vs. Li^+/Li). Le critère de relaxation utilisé n'est malheureusement pas suffisamment faible pour déterminer s'il s'agit là d'un véritable plateau de potentiel, caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. On peut également remarquer la plus faible polarisation dans le second domaine ($x_{\text{Li}} > 0.65$), appréciable surtout compte tenu de la non-optimisation du système.

Les matériaux ainsi synthétisés, puis récupérés en boîte sèche, ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont donnés à la Figure VI.21. Comme nous l'avons vu au cours du Chapitre 5, le matériau $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ nécessite d'être décrit à l'aide d'une maille appartenant au groupe d'espace $C2/c$, afin de prendre en compte les raies larges vers $2\theta \sim 12.8^\circ$, 23.7° et 25.8° , signe de la présence d'un ordre partiel \square/Fe dans le réseau phosphate. Lors de la première décharge menant au matériau de composition $\text{Li}_{0.88}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$, on observe un élargissement important des raies du diffractogramme des rayons X du matériau actif. De plus, comme nous le verrons par la suite lorsque nous discuterons des affinements de ces diffractogrammes, il est nécessaire de conserver une maille appartenant au groupe d'espace $C2/c$ afin de décrire le matériau $\text{Li}_{0.88}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ -D, du fait notamment de la présence de pics larges dans les domaines

angulaires $36-40^\circ$ et $42-45^\circ$ (2θ). Enfin, lors de la charge menant au matériau $\text{Li}_{0.06}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}\text{-C}$, on observe une recristallisation du matériau actif (les pics s'affinent) et un changement de maille du groupe d'espace $C2/c$ (avec une distribution ordonnée \square/Fe) vers une maille décrite dans le groupe d'espace $I41/amd$ (avec une distribution statistique \square/Fe), signe d'un probable réarrangement structural lors de la désintercalation du lithium, semblable à la transition ordre / désordre décrite dans le Chapitre 5. En outre, aucun nouveau pic, synonyme de l'apparition d'une nouvelle phase, n'est observé.

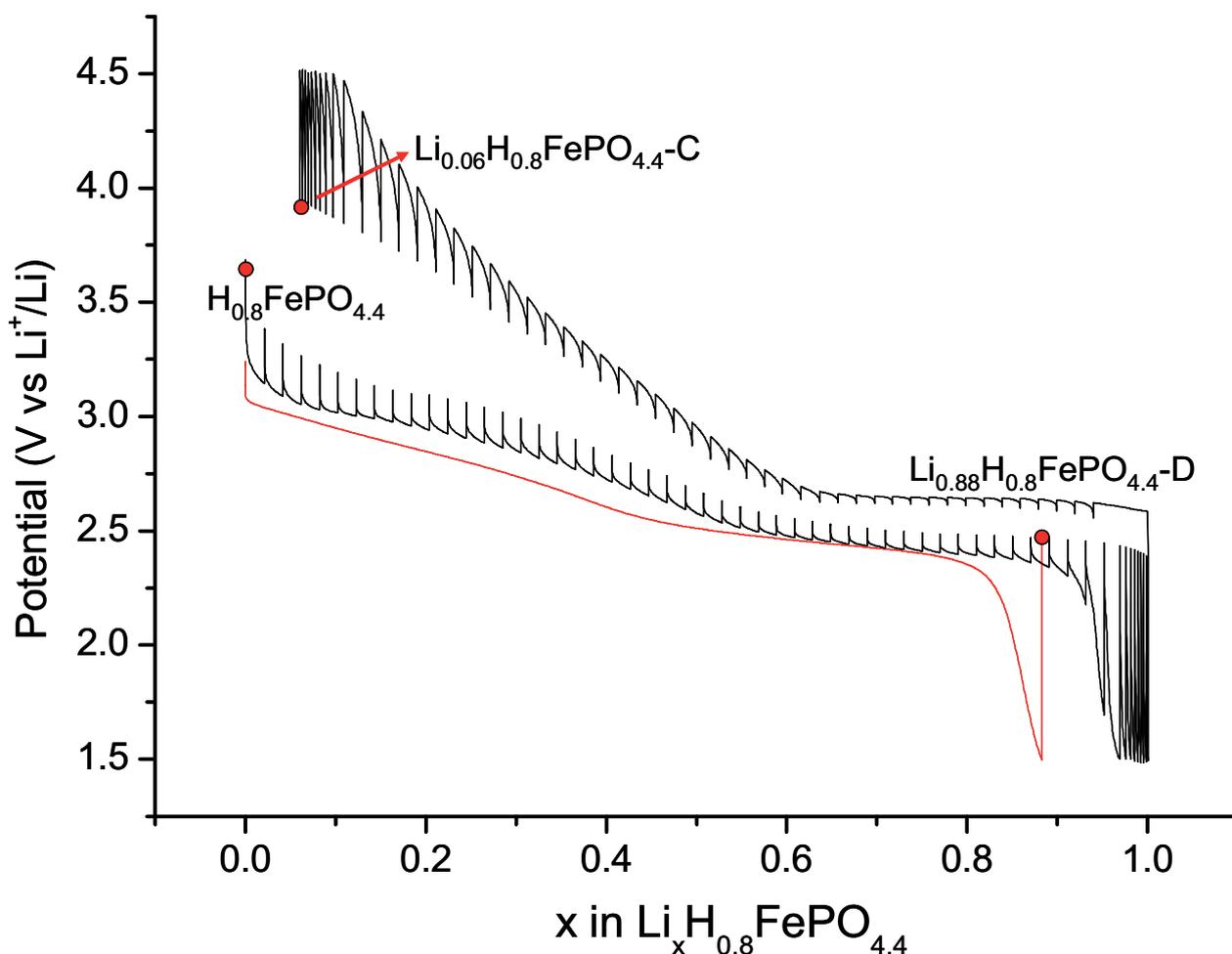


Figure VI.20 : Courbes de cyclage observées pour deux batteries $\text{Li} // \text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$. Le matériau $\text{Li}_{0.88}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}\text{-D}$ est obtenu après une décharge en mode continu à un régime de $C/50$. Le matériau $\text{Li}_{0.06}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}\text{-C}$ est obtenu après un cycle complet en mode GITT (régime de $C/50$, critère de stabilité $2\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$) ($D = \text{décharge} / C = \text{charge}$).

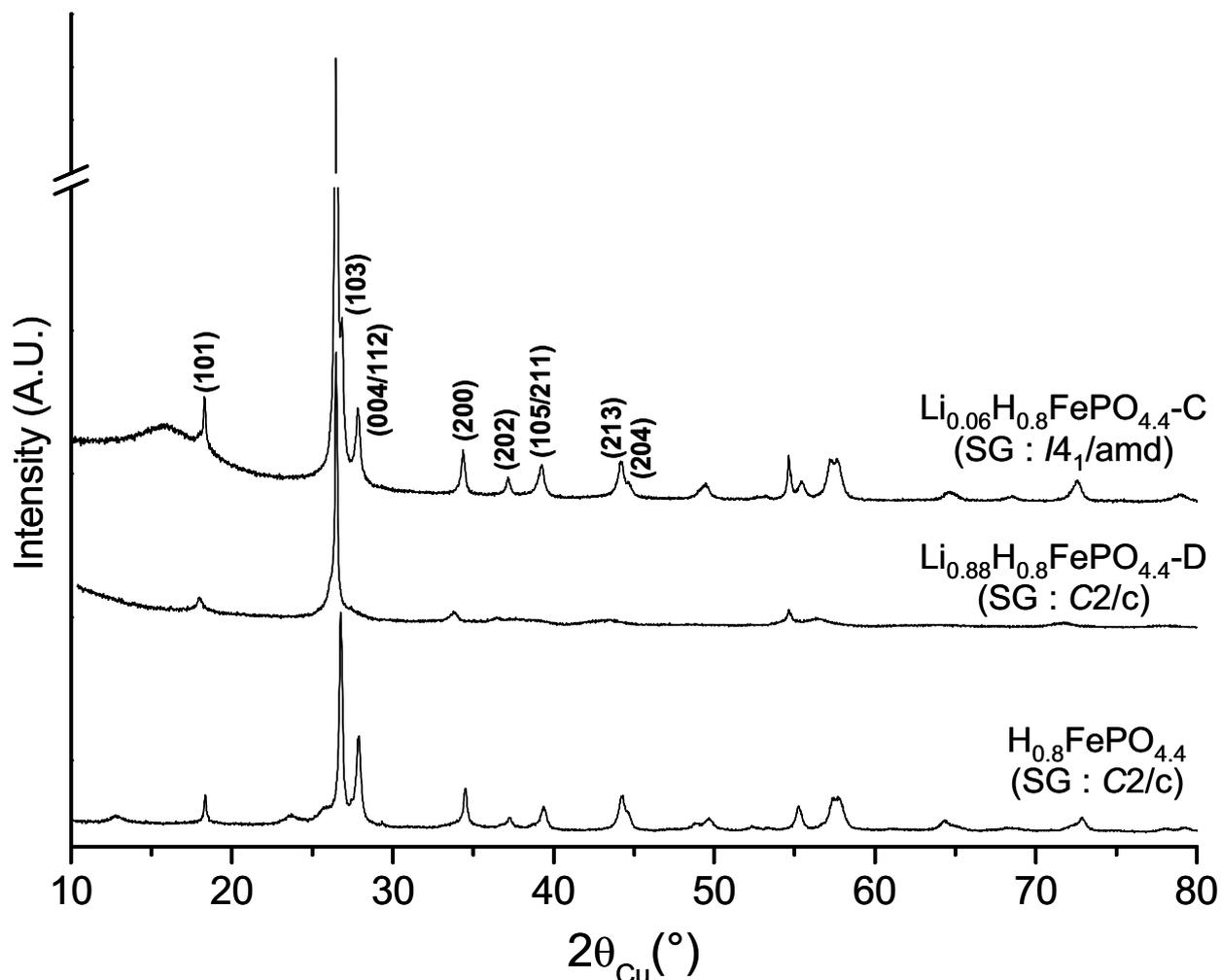


Figure VI.21 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux $H_{0.8}FePO_{4.4}$, $Li_{0.88}H_{0.8}FePO_{4.4}$ -D et $Li_{0.06}H_{0.8}FePO_{4.4}$ -C.

Afin d'étudier plus en détails les évolutions structurales du matériau actif $H_{0.8}FePO_{4.4}$ au cours d'un cycle de décharge / charge, les diffractogrammes des matériaux obtenus en fin de décharge et en fin de charge ont ensuite été affinés par la méthode de Le Bail. Comme évoqué précédemment, le diffractogramme du matériau $Li_{0.88}H_{0.8}FePO_{4.4}$ -D a été affiné à l'aide d'une maille décrite dans le groupe d'espace $C2/c$, tandis que celui du matériau $Li_{0.06}H_{0.8}FePO_{4.4}$ -C a été affiné en considérant une maille décrite dans le groupe d'espace $I41/amd$; les résultats sont présentés à la Figure VI.22 et les paramètres structuraux ainsi déterminés sont reportés dans le Tableau VI.5.

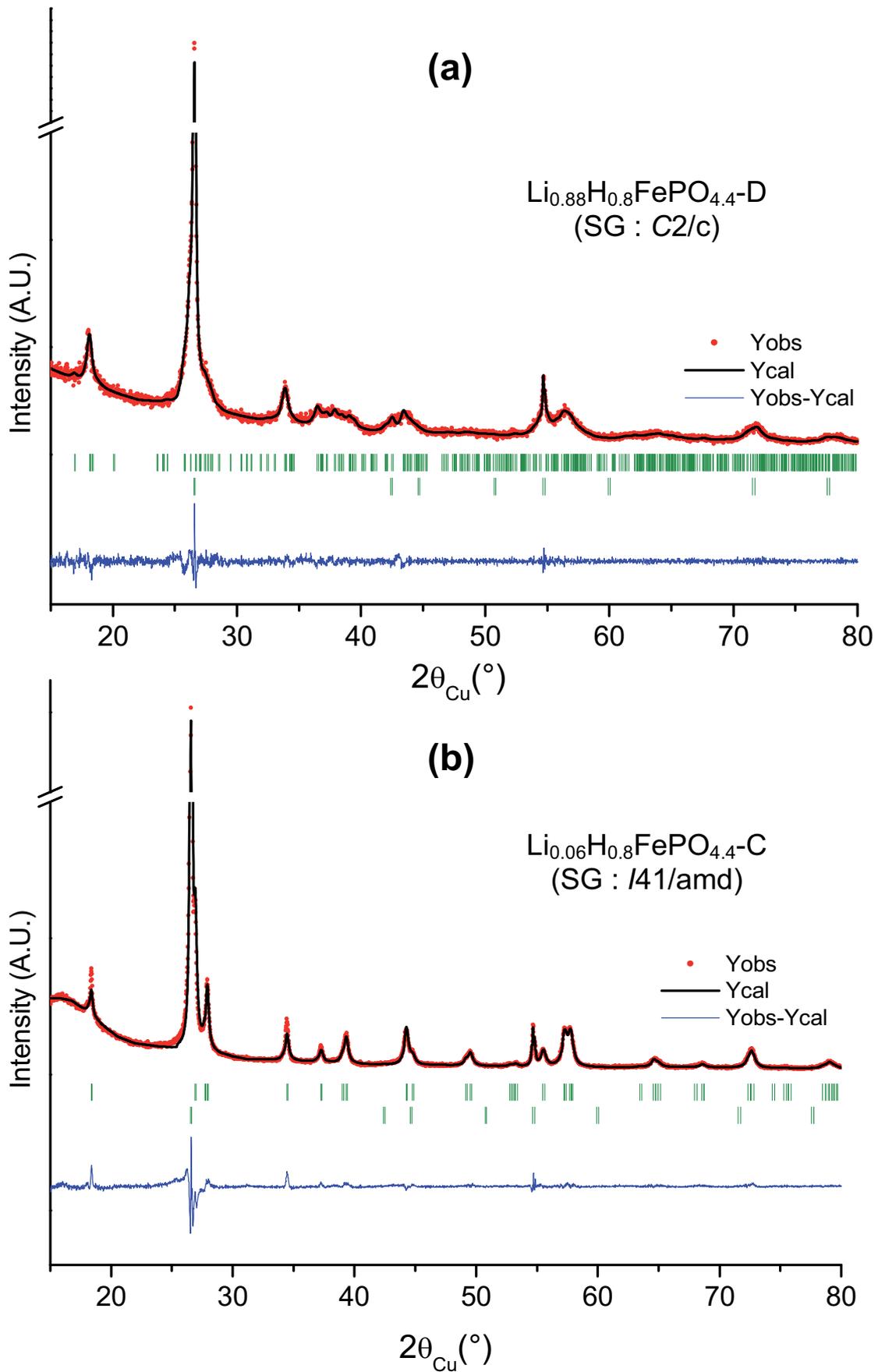


Figure VI.22 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) des phases $\text{Li}_{0.88}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}\text{-D}$ (a) et $\text{Li}_{0.06}\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}\text{-C}$ (b).

Material	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	V/Z (Å ³)
$H_{0.8}FePO_{4.4}$	C2/c	19.577(8)	7.371(3)	7.450(3)	102.12(4)	1051.1(6)	87.6(1)
	I41/amd	5.189(6)	5.189(6)	12.97(2)	-	349.2(7)	87.3(2)
$Li_{0.88}H_{0.8}FePO_{4.4-D}$	C2/c	20.040(5)	7.391(2)	7.494(2)	103.13(3)	1081.0(4)	90.1(1)
$Li_{0.06}H_{0.8}FePO_{4.4-C}$	I41/amd	5.204(1)	5.204(1)	12.866(1)	-	348.4(1)	87.1(1)

Tableau VI.5 : Paramètres structuraux obtenus après affinement des diffractogrammes RX pour les phases $H_{0.8}FePO_{4.4}$, $Li_{0.88}H_{0.8}FePO_{4.4-D}$ et $Li_{0.06}H_{0.8}FePO_{4.4-C}$.

On constate que lors de la décharge, le volume de la maille augmente, comme attendu du fait de l'insertion de lithium et de la réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} . L'augmentation de volume est de l'ordre de 2.8 % et provient en grande partie de l'augmentation du paramètre a (+ 2.4 %) (l'axe a ne semblant pas correspondre à une « distance » particulière, cf. Figure V.8). Lors de la charge, comme déjà évoqué précédemment, une transition structurale se produit avec un changement de groupe d'espace pour décrire la maille. L'affinement des raies du diffractogramme est le signe d'une diminution du nombre de défauts structuraux, de même la disparition des raies larges supplémentaires traduit le passage d'une répartition \square/Fe partiellement ordonnée à une répartition \square/Fe statistique, via une migration cationique dans le réseau, mais sans évolution structurale majeure, comme nous l'avons décrit au Chapitre 5. Comme attendu là aussi, la désintercalation du lithium s'accompagne d'une diminution du volume de la maille, qui retrouve pratiquement son volume d'origine. On remarque toutefois que le paramètre a (= b) est légèrement plus élevé qu'initialement, tandis que le paramètre c est lui légèrement plus faible. D'après la représentation structurale présentée au Chapitre 5, la diminution du paramètre c après un cycle complet correspond à une diminution de la distance « interchaîne ».

VI.3.c-i.γ. Analyses par spectroscopie infrarouge

Afin de vérifier la stabilité du matériau $H_{0.8}FePO_{4.4}$ au cours du cyclage et de déceler une éventuelle désintercalation des ions H^+ lors de la charge de la batterie, des analyses ont été réalisées par spectroscopie infrarouge. Les spectres des matériaux $H_{0.8}FePO_{4.4}$ et $Li_{0.06}H_{0.8}FePO_{4.4}-C$ sont présentés à la Figure VI.23. Le signal observé dans le domaine correspondant aux modes d'élongation O – H sur le spectre du matériau en fin de charge indique que l'on conserve un matériau de type hydroxyde au cours du cyclage ; il semble cependant délicat d'affirmer que les ions H^+ ne sont pas désintercalés au cours du cyclage, ceux-ci pouvant l'être partiellement. Par ailleurs, comme évoqué auparavant (voir partie VI.3.b-i.γ), les évolutions observées au-dessous de 1200 cm^{-1} peuvent être liées aux modifications structurales mais aussi à la présence de « traces » de fer divalent et de lithium.

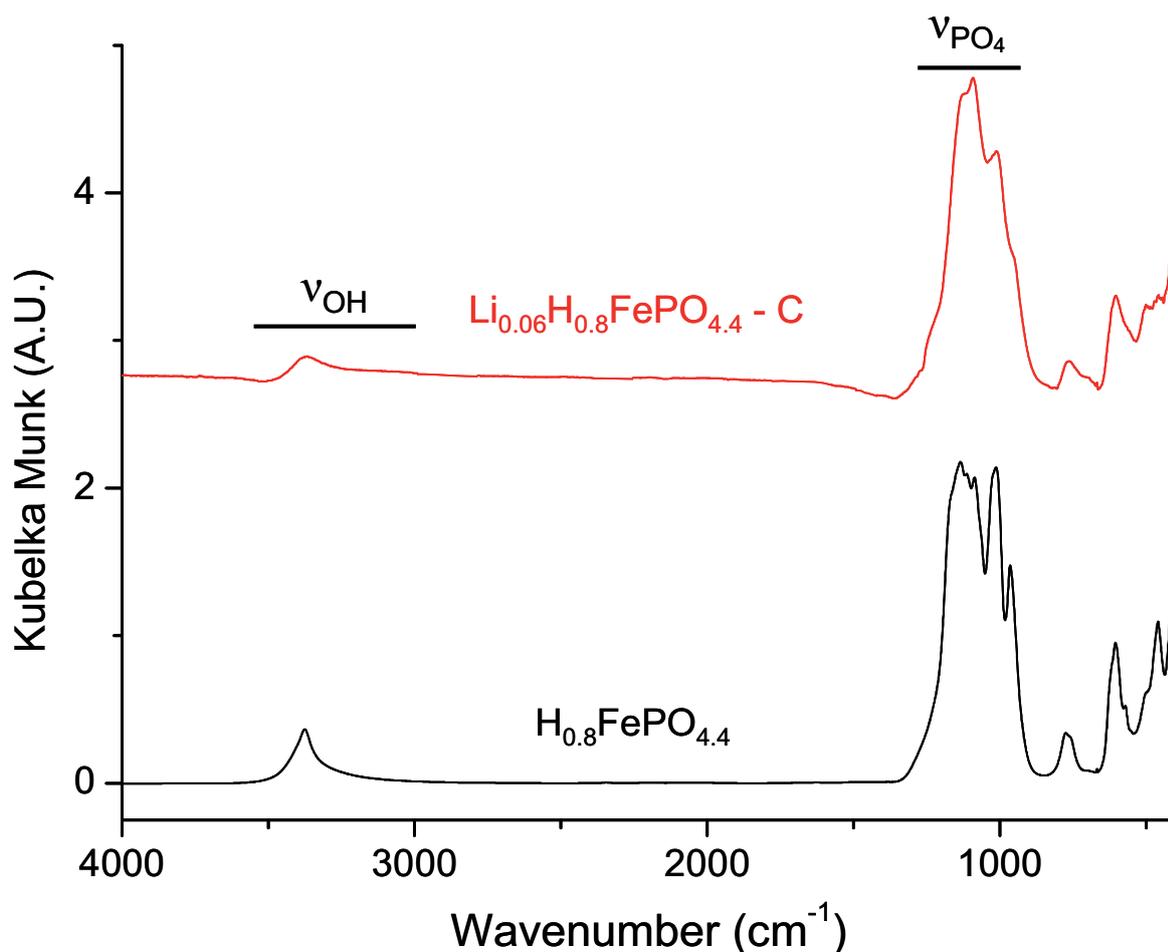


Figure VI.23 : Comparaison des spectres infrarouge des matériaux $H_{0.8}FePO_{4.4}$ et

$Li_{0.06}H_{0.8}FePO_{4.4}-C$.

VI.3.c-ii. Etude du matériau synthétisé à 450°C ($H_{0.4}FePO_{4.2}$)

Concernant $H_{0.4}FePO_{4.2}$, quatre matériaux ont été synthétisés *ex situ* par voie électrochimique : $Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -D, obtenu au cours de la première décharge de la batterie $Li // H_{0.4}FePO_{4.2}$, $Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -D correspondant au matériau obtenu à la fin de la première décharge de cette même batterie, $Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -C, composition similaire à la précédente, mais obtenue cette fois au cours de la première charge, et enfin $Li_{0.27}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -C qui est obtenu en fin de première charge de la batterie $Li // H_{0.4}FePO_{4.2}$. L'ensemble de ces compositions est représenté par des points sur la courbe de cyclage présentée à la Figure VI.24.

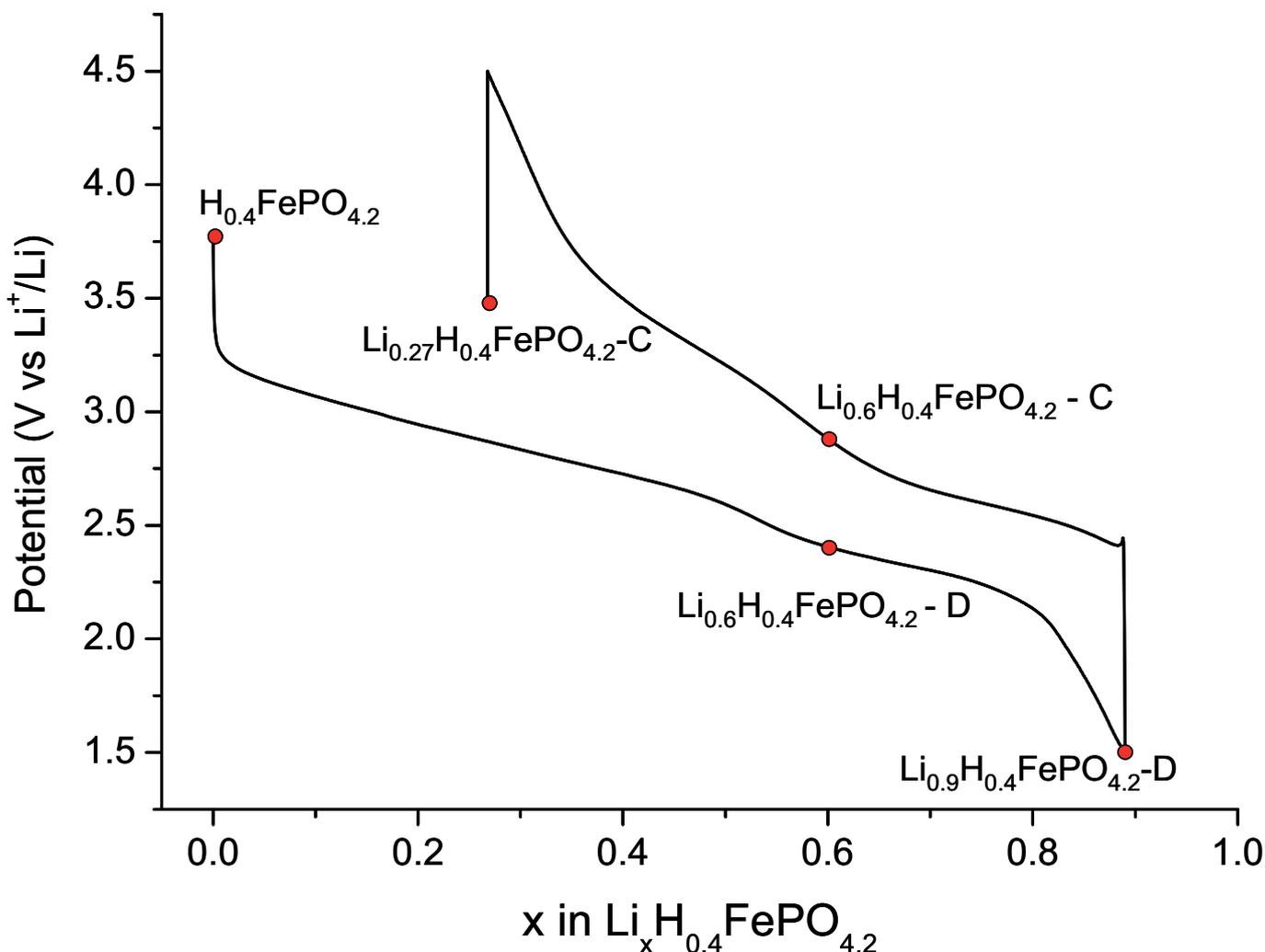


Figure VI.24 : Courbe de cyclage observée pour la batterie $Li // H_{0.4}FePO_{4.2}$ (régime C/50).

Les différentes compositions synthétisées par voie électrochimique et étudiées dans le cadre de la thèse sont mentionnées (D = décharge / C = charge).

VI.3.c-ii.α. Diffraction des rayons X

Les matériaux ainsi obtenus ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes correspondants sont donnés à la Figure VI.25. On observe là aussi un élargissement des raies du diffractogramme RX du matériau actif au cours du cyclage. Les évolutions des diffractogrammes consistent en de simples déplacements de raies, il n'y a ni apparition, ni disparition de pics, donc pas de présence d'une seconde phase. On s'attend donc à un mécanisme simple de type solution solide. D'autre part, grâce aux agrandissements sur deux intervalles angulaires autour des raies (101) et (200), on observe un déplacement de ces deux raies vers les bas angles lors de la décharge, puis un déplacement vers les grands angles lors de la charge. On s'attend donc a priori à une augmentation du paramètre a (du fait du déplacement de la raie (200)) au cours de l'insertion du lithium dans la structure, puis à une diminution lorsque ce lithium est retiré, l'axe a correspondant à la direction des chaînes d'octaèdres FeO_6 partageant des faces (voir la Figure V.8).

Afin d'aller plus avant dans l'étude des évolutions structurales du matériau actif $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$ au cours d'un cycle de décharge / charge, les diffractogrammes des différents matériaux obtenus ont ensuite été affinés par la méthode de Le Bail. L'ensemble des affinements a été réalisé à l'aide du groupe d'espace $I4_1/amd$; les résultats sont présentés à la Figure VI.26 et les paramètres structuraux ainsi déterminés sont reportés dans le Tableau VI.7.

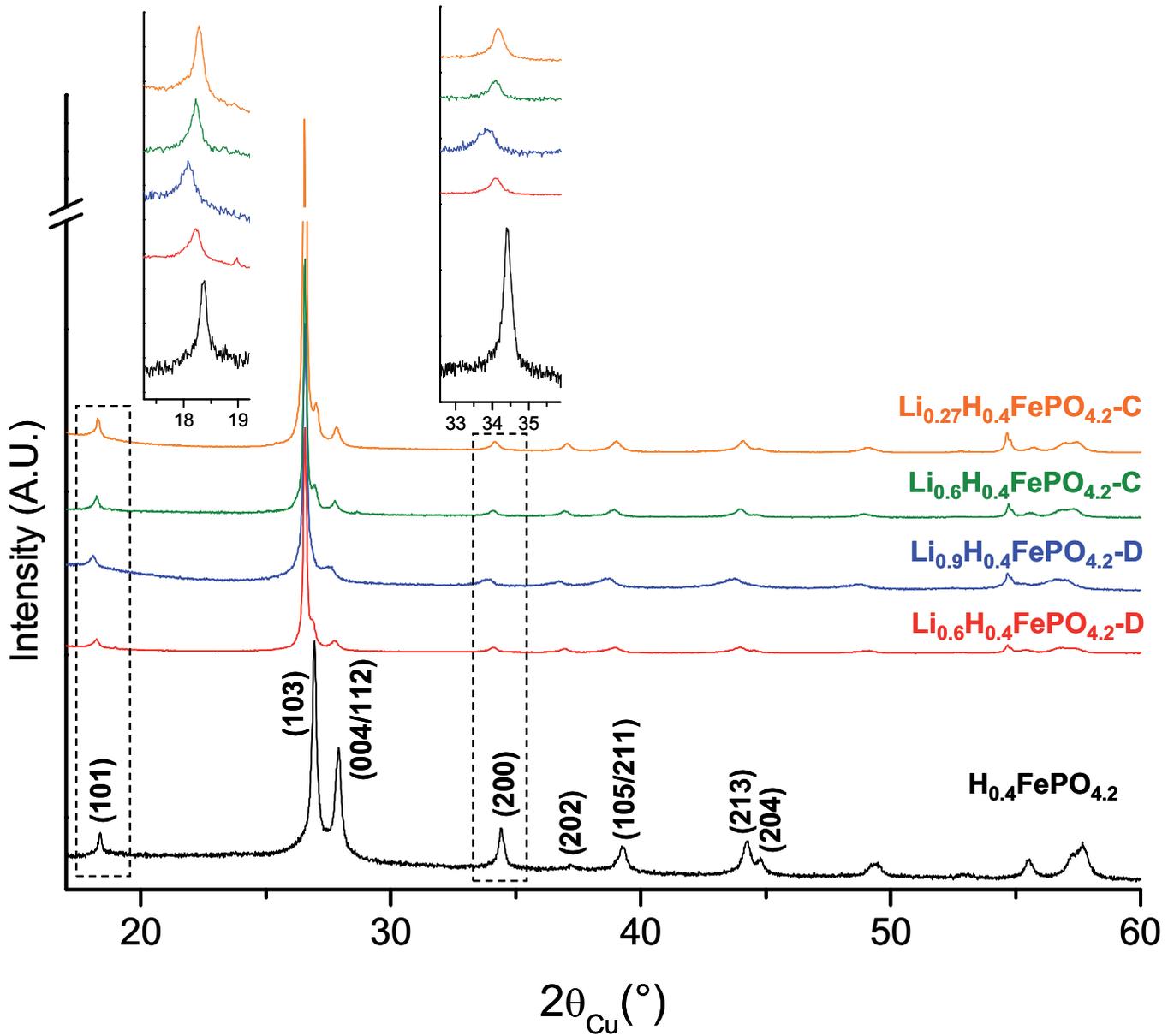


Figure VI.25 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$, $\text{Li}_{0.6}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-D}$, $\text{Li}_{0.9}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-D}$, $\text{Li}_{0.6}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ et $\text{Li}_{0.27}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$. Des agrandissements de la figure dans les intervalles $17.3\text{-}19.2^\circ$ (2θ) et $32.5\text{-}35.8^\circ$ (2θ) sont également donnés.

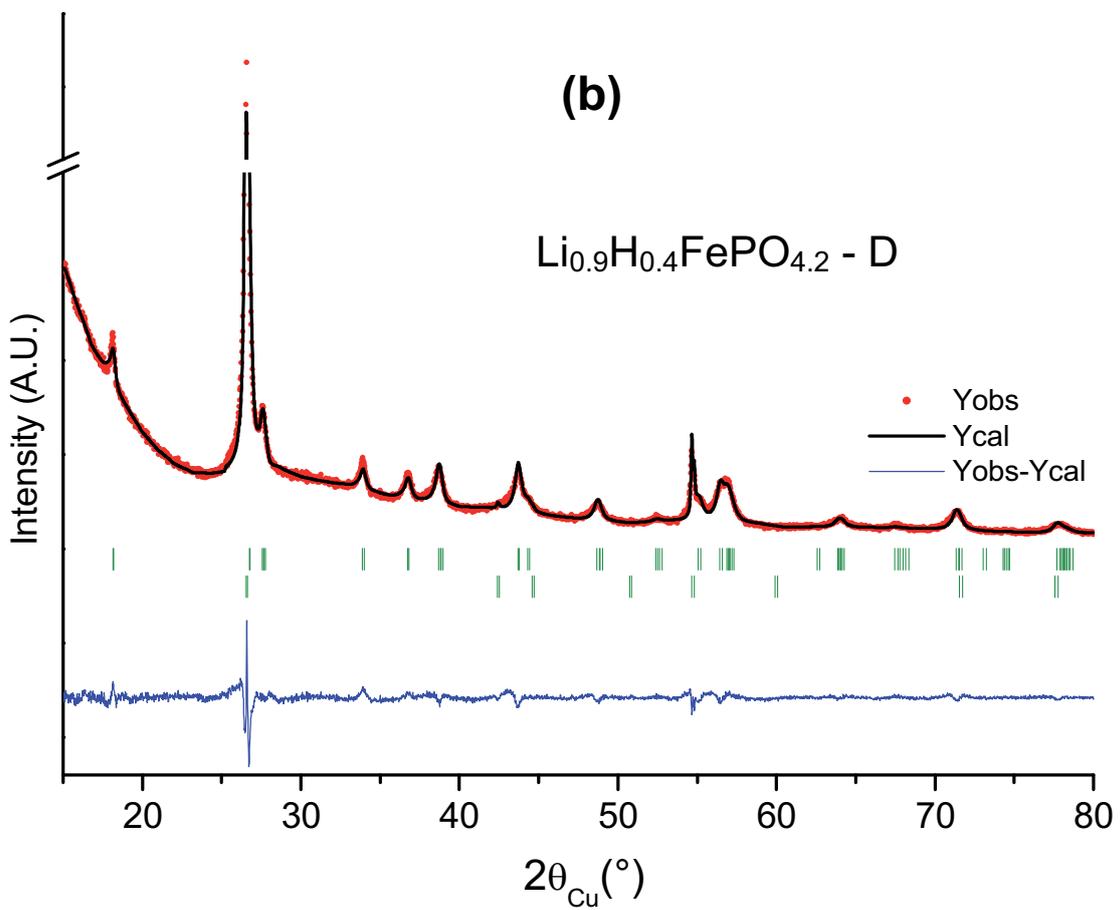
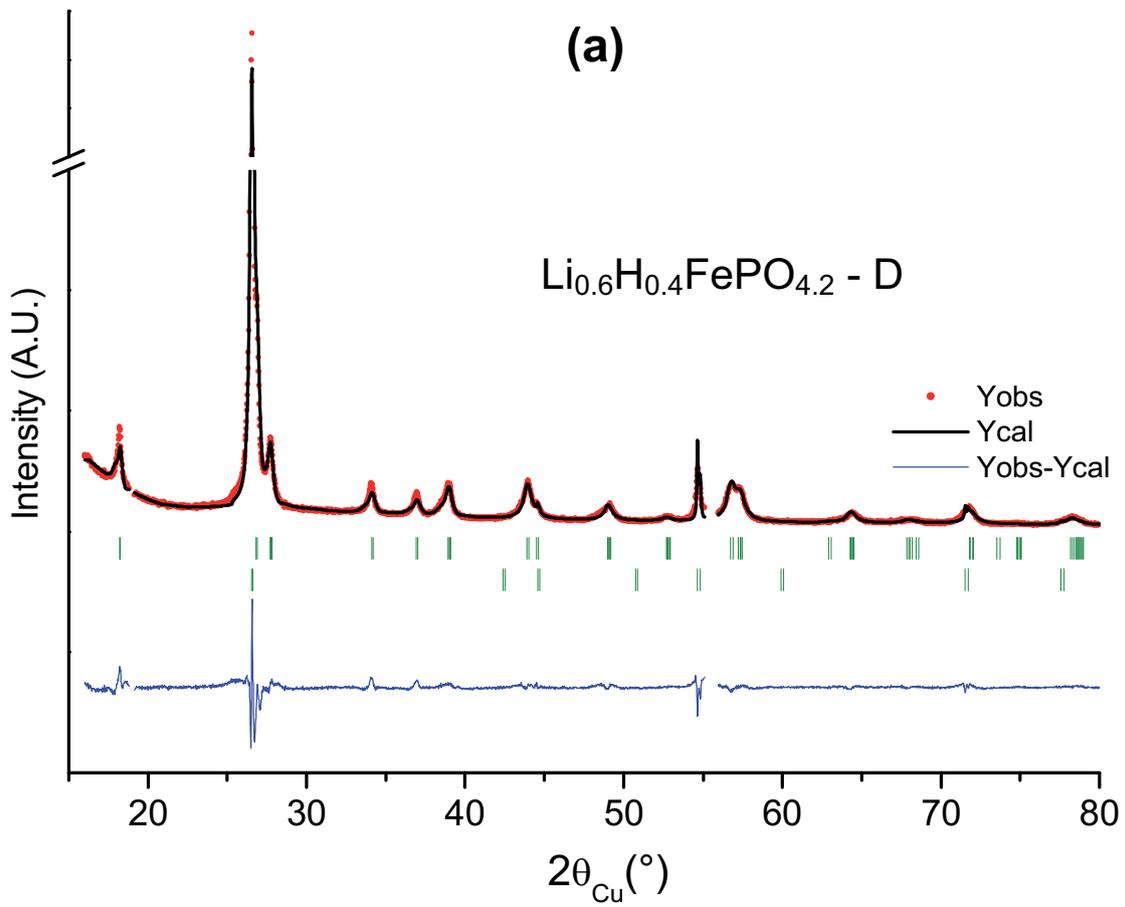


Figure V.26 (suite à la page suivante).

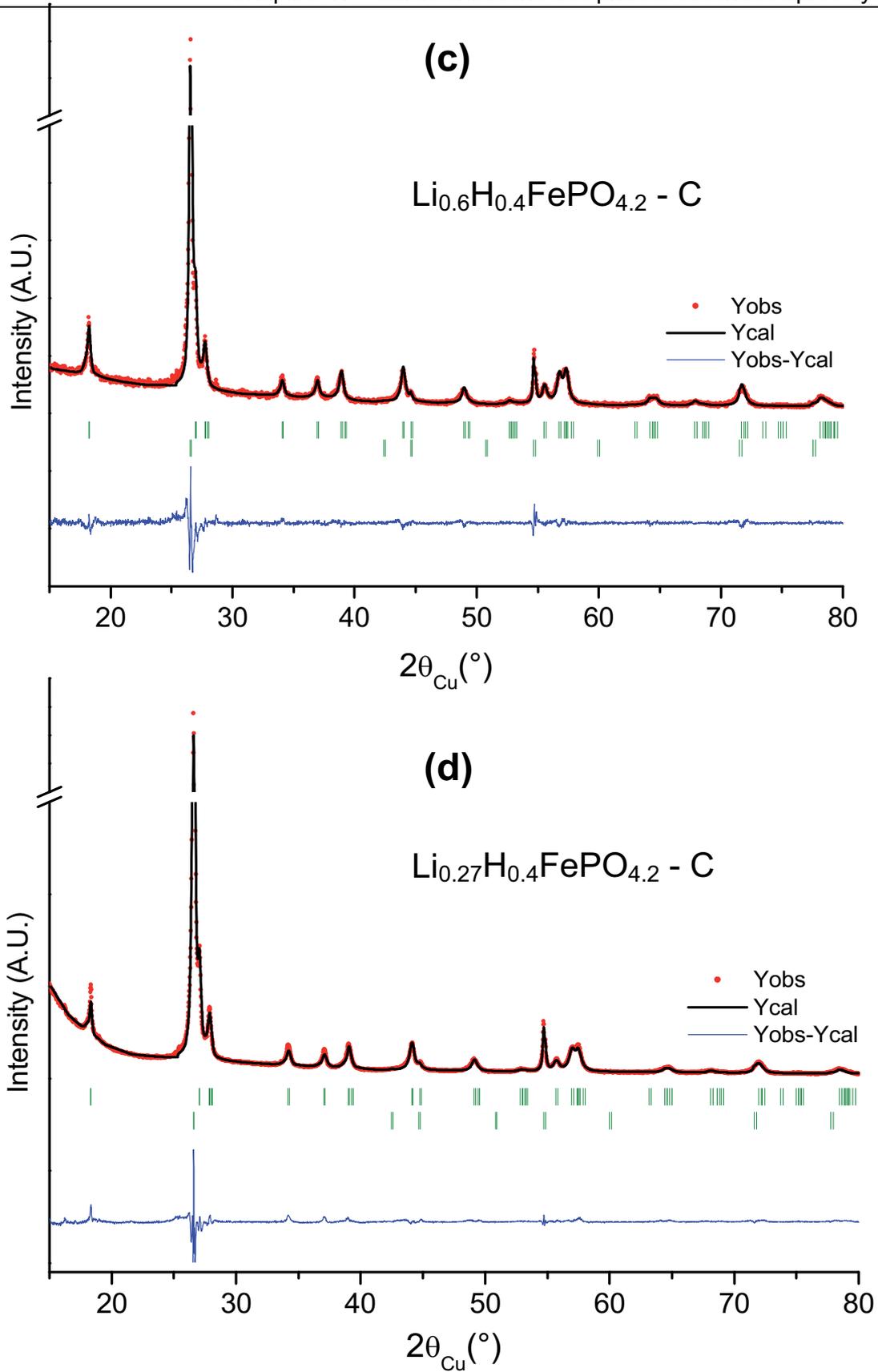


Figure VI.26 : Comparaison des diffractogrammes DRX expérimental et calculé (par la méthode de Le Bail) des matériaux $\text{Li}_{0.6}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-D}$ (a), $\text{Li}_{0.9}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-D}$ (b), $\text{Li}_{0.6}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ (c) et $\text{Li}_{0.27}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ (d).

Material	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	V/Z (Å ³)	R _{wp} (%)
H _{0.4} FePO _{4.2}	5.212(2)	12.852(6)	349.1(3)	87.3(1)	16.2
Li _{0.6} H _{0.4} FePO _{4.2} -D	5.255(1)	12.848(1)	354.8(1)	88.7(1)	15.2
Li _{0.9} H _{0.4} FePO _{4.2} -D	5.283(1)	12.918(1)	360.6(1)	90.1(1)	13.9
Li _{0.6} H _{0.4} FePO _{4.2} -C	5.261(1)	12.758(1)	353.1(1)	88.3(1)	19.1
Li _{0.27} H _{0.4} FePO _{4.2} -C	5.244(1)	12.735(1)	350.2(1)	87.5(1)	12.4

Tableau VI.7 : Paramètres structuraux obtenus après affinement des diffractogrammes RX pour les matériaux H_{0.4}FePO_{4.2}, Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}-D, Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2}-D, Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}-C et Li_{0.27}H_{0.4}FePO_{4.2}-C.

Au cours de la décharge, le volume de la maille augmente, du fait de l'insertion de lithium dans la structure et de la réduction des ions Fe³⁺ en Fe²⁺. La différence de volume entre le début et la fin de la décharge est de l'ordre de 3.3%, comparable à l'augmentation de volume de 2.8% pour la phase H_{0.8}FePO_{4.4}. Le paramètre *a*, correspondant à la direction des chaînes des octaèdres FeO₆, augmente de 1.4% environ et le paramètre *c*, correspondant à la distance inter-chaînes augmente de 0.5% environ.

Lors de la charge, le volume de la maille diminue à nouveau, comme attendu du fait de la désintercalation du lithium. Le paramètre *a* diminue, mais sa valeur finale reste supérieure à la valeur de départ, ce qui est dû en partie au fait que l'on n'atteint pas la composition de départ (*x* = 0.27 contre 0 au départ), du fait de la capacité irréversible observée au premier cycle. Au contraire le paramètre *c* atteint une valeur inférieure à la valeur de départ, ce qui, correspondrait donc à une diminution de la distance « inter-chaînes », ce qui n'a pas pu être expliqué.

VI.3.c-ii.β Spectroscopie Raman

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les évolutions structurales ayant lieu au cours du cyclage et de détecter une éventuelle évolution des groupements OH, les différents matériaux synthétisés ont été étudiés par spectroscopies Raman. Les spectres obtenus pour les matériaux $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$, $\text{Li}_{0.6}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-D}$, $\text{Li}_{0.9}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-D}$, $\text{Li}_{0.6}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ et $\text{Li}_{0.27}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ sont présentés à la Figure VI.27. Ceux-ci ne semblent pas présenter d'évolutions majeures dans le domaine des modes d'élongation OH au cours de l'insertion / désinsertion de lithium dans la structure de $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$. En revanche, des évolutions importantes sont constatées dans le domaine des basses fréquences ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) et dans le domaine des modes d'élongation des PO_4 . Comme évoqué précédemment (voir partie VI.3.b-i.γ), ces évolutions peuvent être corrélées aux modifications structurales (l'analyse par spectroscopie Mössbauer présentée à la partie VI.3.c-ii.γ montre l'apparition de plusieurs sites de fer divalent au cours du cyclage), à la présence de lithium inséré dans la structure ainsi qu'à la présence de fer divalent (discutée dans la partie VI.3.c-ii.γ). La présence de lithium pourrait être notamment à l'origine de l'apparition de la bande supplémentaire située à très basse fréquence particulièrement visible sur le spectre du matériau $\text{Li}_{0.9}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-D}$ (bande attribuée à un mode de vibration Li – O par exemple).

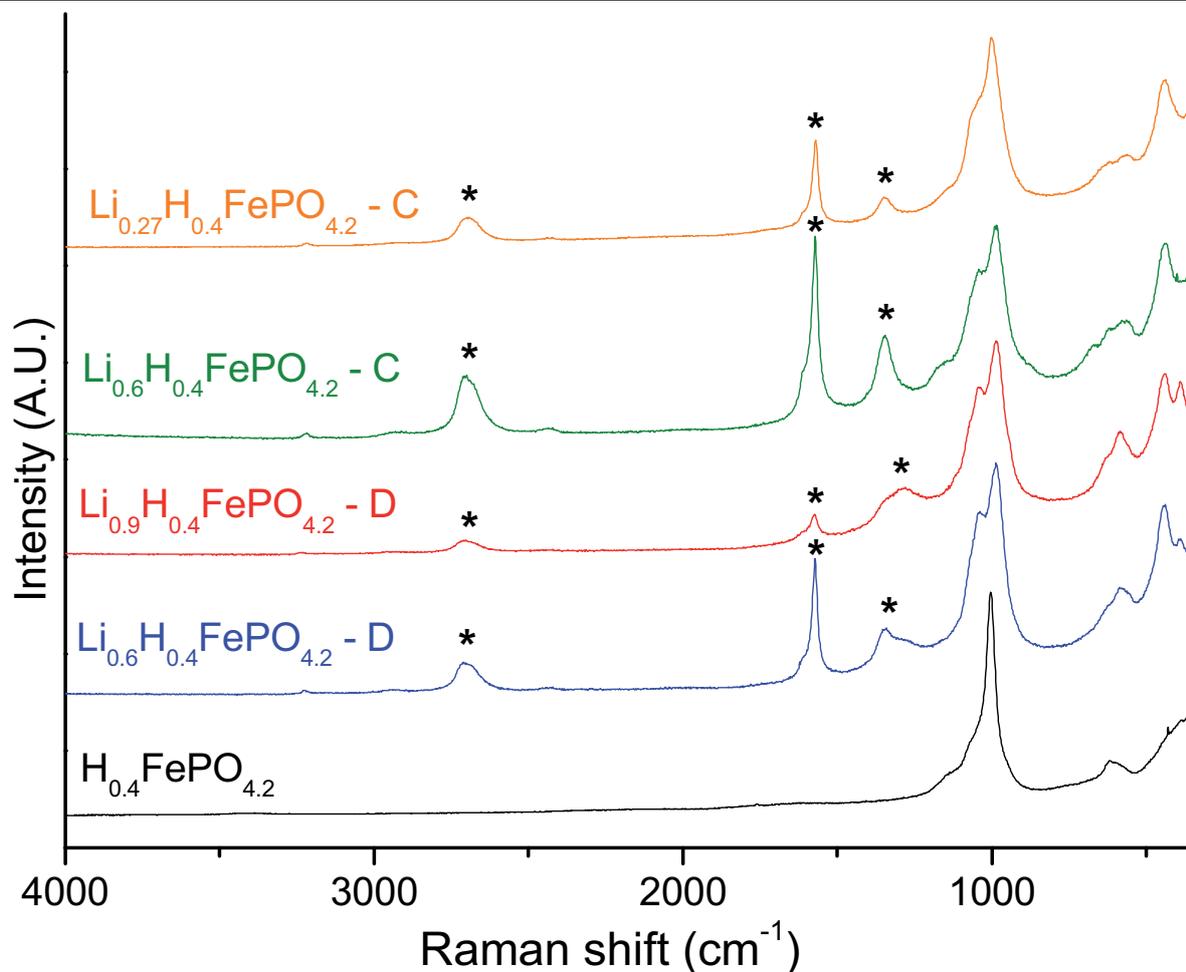


Figure VI.27 : Comparaison des spectres Raman des matériaux $H_{0.4}FePO_{4.2}$, $Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2-D}$, $Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2-D}$, $Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2-C}$ et $Li_{0.27}H_{0.4}FePO_{4.2-C}$ (* = graphite + suie).

VI.3.c-ii.γ. Spectroscopie Mössbauer

Afin de confirmer l'insertion de lithium quantifiée à partir des données électrochimiques, une étude des matériaux récupérés après cyclage, à savoir $Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2-D}$, $Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2-D}$, $Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2-C}$ et $Li_{0.27}H_{0.4}FePO_{4.2-C}$, a été menée par spectroscopie Mössbauer. Les spectres obtenus sont comparés à la Figure VI.28 ; les paramètres hyperfins déduits des affinements, à savoir la valeur du déplacement isomérique (δ) ainsi que celle de l'éclatement quadripolaire (Δ), sont donnés dans le Tableau VI.8.

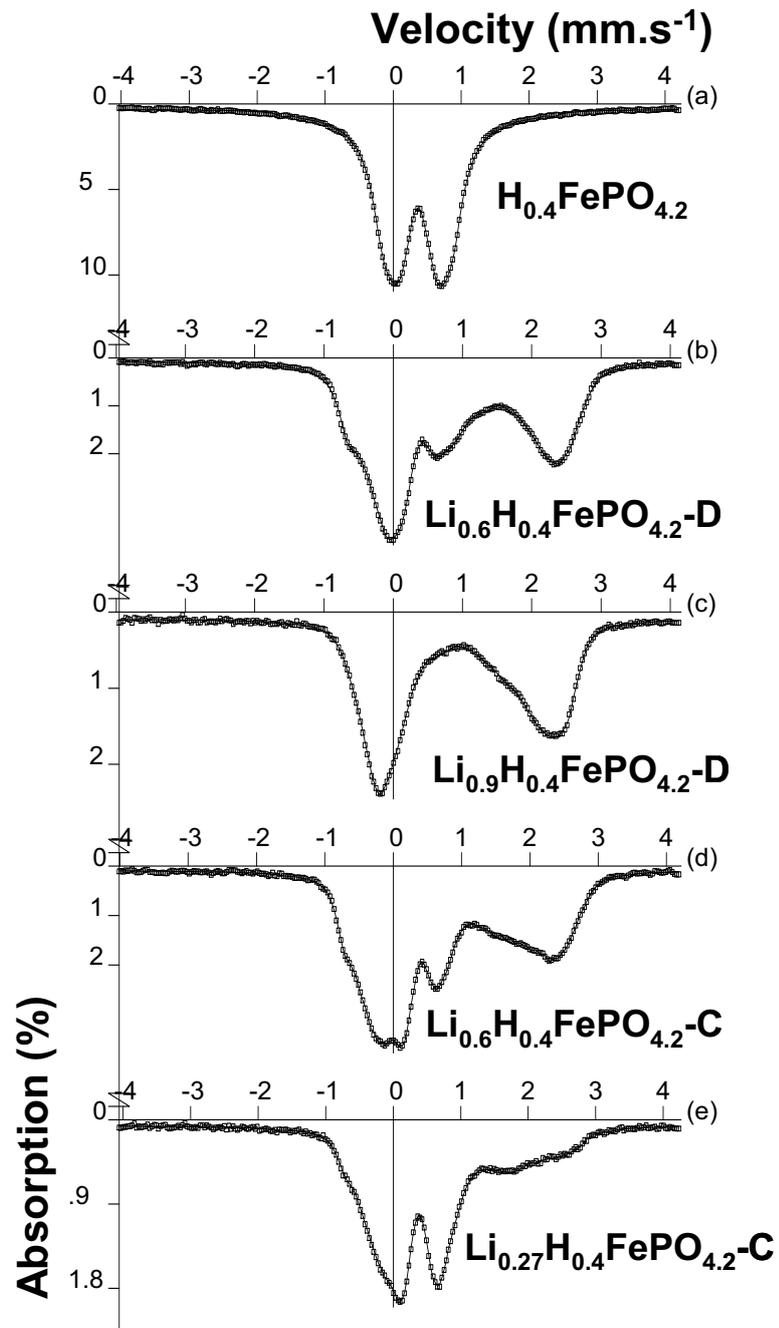


Figure VI.28 : Comparaison des spectres Mössbauer obtenus pour les composés $H_{0.4}FePO_{4.2}$,

$Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -D, $Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -D, $Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -C et $Li_{0.27}H_{0.4}FePO_{4.2}$ -C.

Material	DIS	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ^* (mm/s)	%	Site
H_{0.4}FePO_{4.2}	1	0.41	0.25	0.75	49	Fe ³⁺ [O _h]
	2	0.40	0.25	0.87	51	Fe ³⁺ [O _h]
Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}-D	1	1.20	0.30	2.30	31	Fe ²⁺ [O _h]
	2	1.00	0.30	2.38	31	Fe ²⁺ [O _h]
	3	0.40	0.30	1.01	38	Fe ³⁺ [O _h]
Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2}-D	1	1.21	0.25	2.55	29	Fe ²⁺ [O _h]
	2	1.00	0.25	2.14	56	Fe ²⁺ [O _h]
	3	0.40	0.25	1.39	15	Fe ³⁺ [O _h]
Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}-C	1	1.20	0.20	2.50	13	Fe ²⁺ [O _h]
	2	1.10	0.20	2.44	19	Fe ²⁺ [O _h]
	3	0.95	0.20	2.21	22	Fe ²⁺ [O _h]
	4	0.40	0.25	1.05	46	Fe ³⁺ [O _h]
Li_{0.27}H_{0.4}FePO_{4.2}-C	1	1.07	0.25	2.86	17	Fe ²⁺ [O _h]
	2	0.77	0.25	1.85	22	Fe ²⁺ [O _h]
	3	0.42	0.20	0.80	61	Fe ³⁺ [O _h]

Tableau VI.8 : Paramètres hyperfins obtenus pour les matériaux H_{0.4}FePO_{4.2}, Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}-D, Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2}-D, Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}-C et Li_{0.27}H_{0.4}FePO_{4.2}-C

(δ = déplacement isomérique, Γ = largeur à mi-hauteur, Δ^* = éclatement quadripolaire moyen).

Comme évoqué précédemment au Chapitre 5, le spectre du matériau de départ H_{0.4}FePO_{4.2} peut être décrit par deux doublets quadripolaires. Les paramètres hyperfins associés à ces deux doublets sont caractéristiques de fer trivalent en site octaédrique, comme indiqué dans le Tableau VI.8. Comme pour les matériaux précédents, l'évolution des spectres au cours du cyclage montre clairement l'apparition puis la disparition d'une raie pour des vitesses supérieures à 2 mm.s⁻¹, ainsi qu'une asymétrie des raies principales, signe une nouvelle fois de la présence de fer divalent en site octaédrique au sein de la structure, rendant possible le suivi de l'évolution des taux de Fe²⁺ et Fe³⁺ au cours du cyclage de la batterie Li // H_{0.4}FePO_{4.2}. Les taux d'ions fer divalents évalués grâce à l'affinement de ces spectres sont d'ailleurs en bon accord avec ceux déterminés à partir des données électrochimiques, à savoir 62% pour Li_{0.6}H_{0.4}FePO_{4.2}-D, 85% pour Li_{0.9}H_{0.4}FePO_{4.2}-D et 54%

pour $\text{Li}_{0.6}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$. Hormis la présence de fer divalent dans le composé $\text{Li}_{0.27}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ (17%), les sites de fer trivalent relatifs aux matériaux $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$ et $\text{Li}_{0.27}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ semblent peu affectés par le cyclage, ce qui rend compte d'une bonne réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation de lithium dans la structure. Concernant le matériau $\text{Li}_{0.27}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$, la distribution DIS2 correspond à un site de fer intermédiaire ($\delta = 0.77 \text{ mm.s}^{-1}$ valeur intermédiaire entre celle d'un fer divalent et celle d'un fer trivalent), conséquence d'un phénomène de « hopping ». Il n'est pas très étonnant d'observer des échanges électroniques entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans ce type de structure, pour laquelle les octaèdres FeO_6 partagent non seulement des sommets, mais aussi des faces. En effet, les cations des FeO_6 partageant des faces sont nettement plus proches que ceux partageant des sommets, ce qui favorise les échanges électroniques. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, seules des mesures à très basse température pourraient permettre de séparer les deux contributions et de déterminer ainsi avec précision les taux respectifs de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Toutefois, la valeur du déplacement isomérique de cette distribution d'éclatements quadrupolaires (0.77 mm.s^{-1}) semble proche de la valeur médiane (0.80 mm.s^{-1}) entre celle du site de Fe^{3+} ($\sim 0.40 \text{ mm/s}$) et celle du site de Fe^{2+} ($\sim 1.20 \text{ mm/s}$), ce qui pourrait indiquer que le degré d'oxydation formel du fer est de 2.5 (soit 50% de Fe^{2+} et 50% de Fe^{3+}). Cela conduirait pour le matériau $\text{Li}_{0.27}\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}\text{-C}$ à un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 0.39 correspondant à 28% de Fe^{2+} et 72% de Fe^{3+} , résultat en parfait accord avec la composition en fer déterminée par électrochimie.

Durant la décharge, le passage de deux sites de Fe^{3+} à un seul, de plus en plus distribué ($\Delta^* = 0.87 \text{ mm.s}^{-1}$ au départ, 1.01 mm.s^{-1} pour ~ 0.6 Li inséré et 1.39 mm.s^{-1} pour ~ 0.9 Li inséré), tend à montrer que le désordre autour du fer augmente avec l'insertion de lithium dans la structure. De plus, il est observé que le profil de la raie à grande vitesse ($v > 2 \text{ mm.s}^{-1}$) correspondant au fer divalent, est très large et dissymétrique du fait de la présence d'un épaulement. Ceci rend compte de la présence de deux distributions d'éclatements quadrupolaires, liées à la présence au sein de ce composé de plusieurs sites de fer divalent fortement distribués ($\Delta > 2 \text{ mm.s}^{-1}$). Au cours de la charge, l'évolution du site, toujours

unique, de Fe^{3+} est inversée : le site est de moins en moins distribué avec un éclatement quadripolaire de 1.39 mm.s^{-1} pour ~ 0.9 Li inséré, de 1.05 mm.s^{-1} pour ~ 0.6 Li inséré et de 0.80 mm.s^{-1} pour ~ 0.27 Li inséré. La phase semble donc se désordonner au cours de la décharge, puis de se ré-ordonner durant la charge. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, c'est la répartition des lacunes, des Li^+ et des charges ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$) qui est à l'origine de ces distributions.

VI.3.c-iii. Conclusion et perspectives pour les phases $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ et $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$

Au cours de cette troisième partie, nous avons proposé des mécanismes d'intercalation / désintercalation du lithium dans les structures de $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ et $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$. Concernant le matériau $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$, nous avons constaté que lors de la décharge la maille était conservée avec simplement une augmentation de volume. Lors de la charge, en revanche, une transition structurale se produit avec un changement de groupe d'espace pour décrire la maille. Le nombre de défauts structuraux diminue, entraînant un affinement des raies de diffraction, de même la disparition des raies larges traduit le passage d'une répartition \square/Fe partiellement ordonnée à une répartition \square/Fe statistique, accompagnée d'une migration cationique dans le réseau, sans évolution structurale majeure. La spectroscopie infrarouge a permis de montrer que les groupements OH étaient conservés au cours du cyclage de la batterie. La spectroscopie Mössbauer a confirmé la réduction / oxydation des ions fer associée à l'intercalation / désintercalation de lithium au cours du cyclage du matériau $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ en batteries au lithium, ainsi que les taux de Fe^{2+} déterminés à partir des données électrochimiques.

Concernant le matériau $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$, nous avons constaté que le mécanisme était de type solution solide, avec simplement une augmentation du volume de la maille lors de la décharge, puis une diminution lors de la charge. La spectroscopie Mössbauer a confirmé la réduction / oxydation des ions fer associée à l'intercalation / désintercalation de lithium au

cours du cyclage du matériau $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.4}$ en batteries au lithium, ainsi que les taux de Fe^{2+} déterminés à partir des données électrochimiques.

Comme pour les deux phases décrites précédemment, il serait nécessaire pour aller plus avant dans cette étude, de réaliser une analyse en diffraction des neutrons.

VI.4. Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons pu, grâce à des affinements par la méthode de Le Bail des diffractogrammes des rayons X, proposer des mécanismes d'intercalation / désintercalation du lithium dans les différentes structures. Nous avons pu constater que, malgré d'importantes similarités structurales, ces mécanismes étaient finalement très différents. Ainsi pour la phase $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, nous avons proposé un mécanisme d'intercalation / désintercalation en trois étapes : une première étape caractérisée par un mécanisme d'insertion du lithium de type solution solide, une deuxième étape caractérisée par un mécanisme biphasé, au cours duquel se produit une transition (réversible) d'une maille de symétrie triclinique (groupe d'espace $P-1$) à une maille de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2/m$), et enfin une troisième étape caractérisée par un mécanisme de type solution solide en fin de décharge. Concernant la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, une transition de phase a également lieu au cours de la décharge, d'une structure de départ décrite dans le groupe d'espace $C2/c$, vers une phase de structure décrite dans le groupe d'espace $P2/m$. Là aussi, cette transition de phase est réversible. De plus, la structure de la phase est conservée, même après la 15^{ème} charge, malgré l'apparition de défauts structuraux. Concernant le matériau $\text{H}_{0.8}\text{FePO}_{4.4}$ (obtenu par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300°C), nous avons constaté que lors de la décharge la maille était conservée avec simplement une augmentation du volume. Lors de la charge, en revanche, une transition structurale se produit avec un changement de groupe d'espace pour décrire la maille (de $C2/c$ à $I4_1/amd$). Enfin, pour le matériau $\text{H}_{0.4}\text{FePO}_{4.2}$ (obtenu par traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 450°C), nous avons constaté que le mécanisme était de type solution solide,

avec simplement une augmentation du volume de la maille lors de la décharge, puis une diminution lors de la charge.

Pour tous ces matériaux, l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer a permis de confirmer l'intercalation / désintercalation de lithium au cours du cyclage des batteries, ainsi que les taux de Fe^{2+} déterminés à partir des données électrochimiques. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été systématiquement localisés en configuration octaédrique, avec souvent de forts éclatements quadripolaires (notamment pour le fer divalent), dus sans doute à une forte distribution d'environnements (Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , lacunes,...). La spectroscopie infrarouge a également permis de confirmer la conservation des groupements OH ou OH_2 présents au début du cyclage et donc l'absence de contribution des protons à celui-ci (ils ne sont pas désintercalés).

Enfin, il serait évidemment nécessaire de combiner les données de diffraction des rayons X à des données de diffraction des neutrons, afin de confirmer certaines hypothèses structurales formulées et de pouvoir réellement localiser les ions Li^+ et H^+ dans les différentes structures étudiées ici.

Bibliographie du Chapitre VI

- [1] N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, E. Suard, A. Wattiaux, F. Le Cras and C. Delmas, *Dalton Transactions* **39**, 5041 (2010).
- [2] N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, L. Bourgeois, Pierre Kubiak, F. Le Cras, and C. Delmas, *Chem. Mater.* **22**, 1854 (2010).
- [3] T.N. Ramesh, Kyu Tae Lee, B.L. Ellis, and L.F. Nazar, *Electrochem. and Solid-State Letters* **13**, A43 (2010).
- [4] N. Recham, J-N. Chotard, J-C. Jumas, L. Laffont, M. Armand, and J-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **22**, 1142 (2010).
- [5] N.I. Basir, J. Barker and C. Masquelier, *LiBD 2009 (Arcachon, France)*. P72.

Chapitre VII

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse avaient pour but de proposer de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium. Notre choix s'est porté sur la famille des tavorite, dont la structure est constituée d'un réseau tridimensionnel : des octaèdres FeO_6 de fer(III) partagent des sommets pour former des chaînes orientées selon l'axe b . Ces chaînes sont interconnectées par des tétraèdres PO_4 , de manière à ce que le réseau ainsi créé présente des tunnels, orientés selon les axes a et c . Dans cette famille de matériaux, isostructuraux notamment de la phase LiVPO_4F largement étudiée par Barker et al. pour ses performances électrochimiques intéressantes [1-5], nous nous sommes intéressés au matériau $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, dont nous avons réalisé une étude structurale complète, ce qui n'avait pas encore été fait sur une phase pure [6]. Grâce à la combinaison de la diffraction des rayons X et des neutrons, nous avons ainsi pu localiser les atomes de lithium dans les tunnels selon l'axe c et les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène O(3) partagés par deux octaèdres FeO_6 adjacents. Ces résultats ont ensuite été confirmés par des calculs théoriques (GGA + U). Enfin, une activité électrochimique intéressante a pu être observée pour la première fois pour $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, avec une capacité d'environ 100 mAh.g^{-1} et un potentiel de décharge de 2.4 V (vs. Li^+ / Li) ; le comportement et les performances électrochimiques pouvant varier fortement avec la température de synthèse du matériau actif.

Nous avons ensuite souhaité réaliser un échange ionique OH^- / F^- sur $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, dans le but de former le matériau LiFePO_4F , en espérant observer une augmentation du potentiel de décharge, du fait de la présence de fluor dans la structure. Si cette phase n'a pas pu être obtenue au cours de cette étude (obtenue depuis par Recham et al. [7] puis par Ramesh et al. [8]), nous avons en revanche synthétisé un nouveau phosphate de fer (III) hydraté $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par un échange ionique Li^+ / H^+ [9]. Sa structure s'est avérée très proche de celle de $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, avec cependant des différences de distorsion dans les chaînes et les polyèdres, celles-ci étant responsables du changement de symétrie d'un groupe d'espace triclinique ($P-1$) à un groupe d'espace monoclinique ($C2/c$). Les atomes d'hydrogène ont été localisés précisément au sein de la structure de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils sont liés

aux atomes d'oxygène reliant deux octaèdres FeO_6 adjacents dans les chaînes (menant à la formation de groupements « de type H_2O », ceux-ci étant responsables de la forte distorsion des octaèdres FeO_6). Malgré des structures quasi similaires, ces différences importantes révélées grâce à une étude en spectroscopie vibrationnelle et en diffraction des rayons X et des neutrons, sont probablement responsables des comportements électrochimiques différents qui sont observés pour $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.8 V vs. Li^+ / Li de potentiel moyen en décharge et $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ de capacité réversible) par rapport à son précurseur $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Afin de tenter de palier aux potentiels relativement faibles observés lors de l'utilisation de ces deux phases au fer en batteries au lithium, les deux phases analogues au manganèse ont été synthétisées avec succès et caractérisées. Cependant les performances électrochimiques de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ se sont avérées très faibles, voire nulles, probablement du fait de la très forte distorsion des octaèdres MnO_6 provoquée par l'effet Jahn-Teller.

Une analyse thermogravimétrique menée sur la phase $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, couplée à une analyse *in situ* en température par diffraction des rayons X et diffusion Raman, a révélé la formation de nouveaux matériaux durant le traitement thermique. Une étude en diffraction des rayons X et des neutrons menée sur ces matériaux nous a permis de faire le lien entre ceux-ci et des phases décrites dans la littérature, notamment des phases de type $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ de symétries monoclinique et tétragonale [10], ne différant que par l'ordonnement des atomes de fer dans le réseau. Nous avons ainsi pu formuler l'hypothèse de la formation d'une phase cristallisée appartenant au système $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$) lors du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, avec une évolution progressive de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vers $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$. Nous avons proposé la formation des phases cristallisées $\text{Fe}_{1.14}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.43}(\text{OH}_2)_{0.57}$ à 300°C et $\text{Fe}_{4/3}\text{PO}_4(\text{OH})$ à 450°C . Toutefois, des analyses chimiques ont montré que le rapport Fe/P demeure (comme attendu) égal à 1 tout au long du traitement thermique de $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et que le rapport $\text{H}_2\text{O} / \text{FePO}_4$ diminue, révélant ainsi que les matériaux synthétisés à 300°C et 450°C ne sont pas constitués des seules phases cristallisées $\text{Fe}_{(4/3-x/3)}\text{PO}_4(\text{OH})_{1-x}(\text{OH}_2)_x$ (avec $0 \leq x \leq 1$). La

présence d'au moins une autre phase, très désordonnée du fait de la présence de raies larges visibles sur le diffractogramme de la phase synthétisée à 300°C, et dans une moindre mesure sur celui de la phase obtenue à 450°C, a ainsi été considérée ; cette phase désordonnée devant en outre posséder un rapport Fe/P inférieur à 1. Les techniques d'analyse locales, telles que les spectroscopies Mössbauer et Infrarouge / Raman ont permis de valider les différentes hypothèses formulées. La phase désordonnée demanderait à être caractérisée plus en détails (microscopie, XAS ...) mais cela n'a pas été possible au cours de cette étude. Les performances électrochimiques de ces deux matériaux en batteries au lithium ont également été évaluées. Celles-ci sont intéressantes avec une capacité réversible d'environ 120 mAh.g⁻¹, ainsi qu'un potentiel moyen en décharge de l'ordre de 2.6 V (vs. Li⁺/Li) pour les deux matériaux étudiés.

Enfin, nous avons étudié les modifications structurales et les processus redox ayant lieu au cours des cyclages électrochimiques en batteries au lithium de ces différents matériaux. Nous avons pu constater que, malgré d'importantes similarités structurales, les mécanismes d'intercalation / désintercalation du lithium étaient finalement très différents. Nous avons ainsi observé, par exemple, un mécanisme de type solution solide « classique » (pas de changement de symétrie, augmentation des paramètres de maille lors de la décharge, puis retour à l'état initial lors de la charge) pour le matériau H_{0.4}FePO_{4.2} (obtenu par traitement thermique de FePO₄.H₂O à 450°C), et un mécanisme en trois étapes (solution solide / domaine biphasé / solution solide) avec une transition réversible d'une maille de symétrie triclinique (groupe d'espace *P*-1) à une maille de symétrie monoclinique (groupe d'espace *P*2/m), pour le matériau LiFePO₄(OH). Toutefois, il semble probable que les transitions observées, ne soient en fait que la conséquence de légères distorsions du réseau, dues à l'intercalation / désintercalation de lithium durant le cyclage de la batterie. Nous avons déjà pu observer ce phénomène lors de l'échange ionique Li⁺/H⁺ sur LiFePO₄(OH) (de symétrie triclinique), conduisant à la formation de FePO₄.H₂O (de symétrie monoclinique), ou également lors de la transition d'une maille de symétrie monoclinique (*C*2/c) à une maille de symétrie tétragonale (*I*4₁/amd) lors du traitement thermique de FePO₄.H₂O, du fait de la

réorganisation des ions fer dans le réseau (transition ordre / désordre). Pour tous ces matériaux, l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer a permis de confirmer l'intercalation / désintercalation de lithium au cours du cyclage des batteries, ainsi que les taux de Fe^{2+} déterminés à partir des données électrochimiques. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été systématiquement localisés en configuration octaédrique, avec souvent de forts éclatements quadripolaires (notamment pour le fer divalent), dus sans doute à une forte distribution d'environnements (Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , lacunes,...). La spectroscopie infrarouge a également permis de confirmer la conservation des groupements OH ou OH_2 présents au début du cyclage et donc l'absence de contribution des protons à celui-ci (ils ne sont pas désintercalés). Enfin, il serait évidemment nécessaire d'utiliser quelques techniques complémentaires, telle que la diffraction des neutrons, pour pouvoir confirmer les hypothèses structurales formulées et réellement localiser les ions Li^+ et H^+ dans les différentes structures étudiées ici.

Bibliographie du Chapitre VII

- [1] Barker et al., *Patent No.: US 6,855,462 B2* (2005).
- [2] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1394 (2003).
- [3] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1670 (2004).
- [4] J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi and J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1776 (2005).
- [5] J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi and J.L. Swoyer, *J. Power Sources* **146**, 516 (2005).
- [6] N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, E. Suard, A. Wattiaux, F. Le Cras and C. Delmas, *Dalton Transactions* **39**, 5041 (2010).
- [7] N. Recham, J-N. Chotard, J-C. Jumas, L. Laffont, M. Armand, and J-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **22**, 1142 (2010).
- [8] T.N. Ramesh, K.T. Lee, B.L. Ellis, and L.F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters* **13**, A43 (2010).
- [9] N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, L. Bourgeois, Pierre Kubiak, F. Le Cras, and C. Delmas, *Chem. Mater.* **22**, 1854 (2010).
- [10] Y. Song, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova, and M.S. Whittingham, *Chem. Mater.* **17**, 1139 (2005).