

**UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

***Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX***

***Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES***

présentée et soutenue publiquement

par

**Alexis PEREA**

Le 21 Octobre 2011

---

***Les phosphates de structure olivine  
LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) comme matériau actif  
d'électrode positive d'accumulateurs Li-ion***

---

**JURY**

M. S. Franger	Maitre de conférence, Université Paris-Sud XI	Rapporteur
M. Y. Garcia	Professeur, Université Catholique de Louvain	Rapporteur
M. J.-C. Jumas	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
Mme C. Tessier	Chef de groupe Li-ion SAFT, Bordeaux	Examineur
M. R. Dedryvère	Maître de conférences, Université de Pau et des pays de l'Adour	Examineur
M. P.E. Lippens	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
Mme J. Olivier-Fourcade	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
M. L. Aldon	Maitre de conférence, Université Montpellier II	Directeur de thèse



**UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

***Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX***

***Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES***

présentée et soutenue publiquement

par

**Alexis PEREA**

Le 21 Octobre 2011

---

***Les phosphates de structure olivine  
LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) comme matériau actif  
d'électrode positive d'accumulateurs Li-ion***

---

**JURY**

M. S. Franger	Maitre de conférence, Université Paris-Sud XI	Rapporteur
M. Y. Garcia	Professeur, Université Catholique de Louvain	Rapporteur
M. J.-C. Jumas	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
Mme C. Tessier	Chef de groupe Li-ion SAFT, Bordeaux	Examineur
M. R. Dedryvère	Maître de conférences, Université de Pau et des pays de l'Adour	Examineur
M. P.E. Lippens	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
Mme J. Olivier-Fourcade	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
M. L. Aldon	Maitre de conférence, Université Montpellier II	Directeur de thèse



*A mes parents*



# Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire AIME Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (ICG – UMR 5253 CNRS) de l'Université Montpellier II, dirigé par Madame Deborah Jones. Je la remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Yann Garcia, de l'Université de Louvain (Belgique) et Monsieur Sylvain Franger, Maître de Conférences à l'Université Paris-Sud XI, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je suis également très reconnaissant envers Cécile Tessier, Rémi Dedryvère, Pierre-Emmanuel Lippens, pour leur participation au jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Josette Olivier-Fourcade et Monsieur Jean-Claude Jumas, tous deux Directeurs de Recherche au CNRS à Montpellier, pour m'avoir accueilli dans leur équipe et pour m'avoir fait profiter de leurs compétences et de leurs conseils. Je les remercie de m'avoir donné l'occasion de participer à des congrès, nationaux et internationaux ainsi que pour les nombreuses heures passées à la correction de ce mémoire.

Je remercie Monsieur Laurent Aldon mon directeur de thèse pour ses nombreux conseils, les discussions fructueuses lors des réunions de travail et de son aide pour la correction de ce manuscrit.

Cette thèse a été mise en place grâce à un cofinancement entre le CNRS et le partenaire industriel SAFT (Bordeaux, France). J'adresse toute ma sympathie à Cécile Tessier, Julien Bréger et Erwan Dumont pour les nombreuses discussions fructueuses lors des réunions de travail et la disponibilité dont ils ont fait preuve pour répondre aux questions posées tout au long de la thèse. Le projet Phosphalion financé par l'ANR (ANR-09-STOCK-E-07) s'est développé en parallèle de cette thèse. Je remercie tous les partenaires: Laurent Castro, Dany Gonbeau, Rémi Dedryvère, Aurélie Gueguen, du laboratoire IPREM de l'Université de Pau et des pays de l'Adour, Erwan Dumont, Cécile Tessier, Julien Bréger, Loubna El-Ouatani de Saft Bordeaux, et enfin les partenaires de Sud-Chemie Gerhard Nuspl et Nicolas Tran qui nous ont accueilli très chaleureusement lors de la réunion au sein de leur laboratoire.

Je souhaite remercier tout particulièrement Costana Bousquet qui m'a appris énormément durant ces trois années de thèse et m'a permis d'avancer sereinement. Tes qualités scientifiques aussi bien qu'humaines font de toi quelqu'un d'exceptionnel. Je n'oublierai jamais les moments, surtout les plus difficiles où tu as été là pour me soutenir et m'encourager : multumesc ! Tu vas beaucoup me manquer, j'espère toujours rester en contact avec toi, Laurent et la petite Emma.

Je remercie également une autre personne exceptionnelle : j'ai nommé Monsieur Moulay Tahar Sougrati. D'une motivation sans égal, toujours plein d'énergie (comme une pile au lithium) avec également des qualités humaines exceptionnelles. Toujours prêt à aider pour de nouvelles manip Mössbauer ou pour discuter des résultats, il a été d'une très grande aide durant ces trois années, merci beaucoup camarade ! tu vas également beaucoup me manquer mais je suis sûr que l'on restera également toujours en contact.

Un grand merci à José Marie Ruiz (alias JMR) pour sa bonne humeur quotidienne qui a égayé le labo. Tu es le leader des « camarades », avec tes anecdotes quotidiennes, tes ventes aux puces de la paillade, tes récupérations en tout genre au bord de la route (iPhone, clé USB, gadget chinois...) tu nous a permis de décompresser et bien fait rire pendant le repas de midi avec ta théorie selon laquelle les fumeurs vivent plus longtemps que les non-fumeurs. Je te remercie également pour ton aide dans les dernières manip durant la rédaction de thèse.

Je remercie les « camarades » qui ont fait que cette thèse restera également une belle aventure. Tout d'abord Adrien mon voisin de bureau avec qui j'ai beaucoup échangé, on a partagé nos connaissances mutuelles et cela m'a fait avancer. J'en profite pour te souhaiter tout le bonheur possible avec Maguelone (qui est aussi une « camarade »), vous êtes un très beau couple. J'espère vous garder le plus longtemps possible comme amis. Monsieur Chamas, tu es unique, que dire de plus, je suis content et fier d'être ton ami. Enfin Mohammed (alias « la famille »), on est rentré le même jour en thèse, on a partagé beaucoup de moments, on s'est compris dès le début et cela nous a aidés à partager aussi bien les meilleurs moments que les moins faciles.

Je tiens à remercier également Monsieur Manfred Womes, le grand spécialiste du Mössbauer. Avec tes connaissances inouïes, tu m'as beaucoup appris, tu as toujours été

disponible pour discuter des résultats, cela m'a beaucoup aidé et je t'en remercie très sincèrement.

J'exprime toute ma gratitude à Madame Laure Monconduit toujours là, de bonne humeur et prête à répondre en cas de problème, Messieurs Julien Fullenwarth et Bernard Fraisse pour leur efficacité, et leur contribution au bon déroulement des mesures de diffraction des rayons X (Diabolo et Satanas vont me manquer).

Je remercie également les personnes appartenant à la plateforme technique de l'ICGM qui ont contribué directement à ces résultats, en particulier :

- ✓ Monsieur Didier Cot, Ingénieur de recherche à l'IEM (Montpellier) pour la qualité des clichés de microscopie électronique à haute résolution ;
- ✓ Corine Reibel pour les mesures par magnétométrie SQUID
- ✓ Monsieur David Bourgogne, de l'Université Montpellier II, pour les mesures de spectroscopie Raman.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues, permanents et étudiants, que j'ai côtoyés durant ces années : Abdel (avec qui j'ai pu apprendre quelques mots d'arabe, labes ?), Cyril, Claire (pour m'avoir assisté dans le montage de ma première Swagelok™ et les soirées bowling), Sylvain (toujours de bonne humeur quoiqu'il arrive), Anne-Marie (pour sa grande gentillesse), N'Dry et Mathurin (les Ivoiriens du Tellure), Donato (monsieur le spécialiste !), Nicolas, Pierre, Jeff (toujours d'une grande classe !) sans oublier Wanjie et Marcus.....

Je réserve une pensée toute particulière à Ségolène qui m'a toujours soutenu et m'a beaucoup aidé pour la correction dans ce manuscrit.

Pour terminer, j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes études et sans lesquels je n'aurais pu présenter cette thèse.



<b><u>I</u></b>	<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b>	<b>15</b>
<b>I.1</b>	<b>Généralités</b>	<b>17</b>
<b>I.2</b>	<b>Les batteries Li-ion</b>	<b>18</b>
<b>I.3</b>	<b>Fonctionnement de la batterie Li-ion</b>	<b>20</b>
<b>I.4</b>	<b>Les matériaux d'électrode positive pour accumulateurs Li-ion</b>	<b>21</b>
I.4.1	Des sulfures vers les oxydes lamellaires	22
I.4.2	Spinelles	25
I.4.3	Les phosphates de structure olivine	27
<b>I.5</b>	<b>Commercialisation et applications industrielles de LiFePO<sub>4</sub></b>	<b>32</b>
<b><u>II</u></b>	<b><u>LE PHOSPHATE DE FER LITHIE LiFePO<sub>4</sub> DE STRUCTURE OLIVINE</u></b>	<b>37</b>
<b>II.1</b>	<b>Synthèse et caractérisation des matériaux</b>	<b>39</b>
II.1.1	Synthèse des matériaux LiFePO <sub>4</sub> et ses composites	39
II.1.2	Synthèse de FePO <sub>4</sub> Hétérosite par voie humide	41
II.1.3	Caractérisations structurales et texturales des matériaux	42
II.1.3.1	Diffraction des rayons X	42
II.1.3.2	Spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup> Fe	47
II.1.3.3	Microscopie électronique à balayage	55
II.1.4	Etude dynamique du réseau de LiFePO <sub>4</sub> et FePO <sub>4</sub>	57
II.1.4.1	Partie expérimentale	58
II.1.4.2	Evolution des paramètres hyperfins et de l'absorption	61
II.1.4.3	Température de Debye et facteur <i>f</i>	64
II.1.4.4	Eclatement quadripolaire et champ cristallin	69
II.1.5	Existence d'une solution solide ?	72
II.1.5.1	Voie chimique	74
II.1.5.2	Voie électrochimique	78
<b>II.2</b>	<b>Propriétés électrochimiques</b>	<b>83</b>
II.2.1	Cyclage en mode galvanostatique en C/10	85
II.2.2	Cyclage en mode galvanostatique avec changements de régimes	88
<b>II.3</b>	<b>Stockage et vieillissement</b>	<b>90</b>
II.3.1	Sensibilité à l'humidité	90
II.3.1.1	Diffraction des rayons X	93
II.3.1.2	Spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup> Fe	95

II.3.1.3	Spectroscopie Raman	96
II.3.1.4	Microscopie électronique à balayage	97
II.3.1.5	Performances électrochimiques à température ambiante	99
II.3.2	Vieillissement du matériau	102
II.3.2.1	Electrode cyclée en pile bouton 750 fois	102
II.3.2.2	Electrodes cyclées à température ambiante et à 60°C	104
II.3.2.3	Electrode cyclée en mode « floating »	107
<b>II.4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>111</b>
 <b>III LES PHASES SUBSTITUEES</b>		<b>113</b>
<b>III.1</b>	<b>Synthèses et caractérisations des phases <math>\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4</math> (<math>x=0, 1</math>) et <math>\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4</math></b>	<b>115</b>
III.1.1	Synthèse des phases $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ , $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ , et des composites $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ , $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$ par voie céramique	117
III.1.2	Synthèse des phases $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$	118
III.1.3	Caractérisations structurales et texturales	119
III.1.3.1	Diffraction des rayons X	119
III.1.3.2	Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$	127
III.1.3.3	Magnétométrie SQUID	135
III.1.3.4	Microscopie électronique à balayage	137
III.1.4	Etude dynamique du réseau de $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$	139
III.1.4.1	Evolution des paramètres hyperfins	140
III.1.4.2	Température de Debye et facteur f	140
<b>III.2</b>	<b>Propriétés électrochimiques</b>	<b>141</b>
III.2.1	Cyclages à différents régimes à température ambiante et à 60°C	144
III.2.2	Cyclages en mode « floating »	147
<b>III.3</b>	<b>Vieillissement du matériau</b>	<b>150</b>
<b>III.4</b>	<b>Synthèse et caractérisations de nouveaux précurseurs <math>\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4</math></b>	<b>154</b>
III.4.1	Synthèse par voie humide	154
III.4.2	Caractérisations structurales et texturales	155
III.4.2.1	Diffraction des rayons X	155
III.4.2.2	Microscopie électronique à balayage	156
<b>III.5</b>	<b>Synthèse et caractérisations des phases <math>\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4</math> (<math>y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75</math>)</b>	<b>157</b>
III.5.1	Optimisation des conditions de synthèse par diffraction des rayons X <i>in situ</i>	157
III.5.2	Caractérisations structurales et texturales	161

III.5.2.1	Diffraction des rayons X	161
III.5.2.2	Microscopie électronique à balayage	164
III.5.3	Propriétés électrochimiques	165
<b>III.6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>169</b>
<b>IV</b>	<b><u>MECANISMES REACTIONNELS</u></b>	<b><u>173</u></b>
<b>IV.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>175</b>
<b>IV.2</b>	<b>Méthodologie</b>	<b>177</b>
<b>IV.3</b>	<b>Etude <i>operando</i> du premier cycle de <math>\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}</math></b>	<b>180</b>
IV.3.1	Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$	180
IV.3.2	Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$	190
IV.3.3	Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4/\text{C}$	198
IV.3.4	Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$	205
<b>IV.4</b>	<b>Bilan sur les mécanismes réactionnels <math>\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}</math></b>	<b>210</b>
<b>IV.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>212</b>
<b>V</b>	<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	<b><u>215</u></b>
<b>VI</b>	<b><u>ANNEXES</u></b>	<b><u>219</u></b>
<b>VI.1</b>	<b>Données complémentaires</b>	<b>221</b>
VI.1.1	Chapitre II	221
VI.1.2	Chapitre III	222
VI.1.3	Chapitre IV	224
<b>VI.2</b>	<b>Les différentes techniques expérimentales</b>	<b>230</b>
VI.2.1	Diffraction des rayons X	230
VI.2.2	Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$	232
VI.2.2.1	Appareillage	232
VI.2.2.2	Sources	233
VI.2.2.3	Les paramètres Mössbauer	234
VI.2.3	Tests électrochimiques	235
<b>VI.3</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>239</b>



# **I Introduction générale**



## I.1 Généralités

La demande en énergie à l'échelle mondiale n'a cessé d'augmenter ces dernières années et devrait doubler d'ici à 2030. Cette augmentation est due à deux principales raisons : la croissance démographique galopante devrait atteindre 8 milliards d'individus en 2050 et le développement des pays émergents n'est possible qu'en augmentant notablement leur consommation énergétique.

Cependant, on sait que les ressources énergétiques de la planète se présentent sous deux formes différentes : les énergies renouvelables (hydrauliques, solaires, éoliennes, bioénergétiques...) et les énergies non renouvelables (charbon, pétrole, gaz naturel, nucléaire...). Plus de 90% des consommations commerciales d'énergie (les seules à pouvoir être mesurées) sont assurées actuellement par les énergies non renouvelables, principalement les ressources fossiles. Cette prédominance dans le bilan énergétique mondial pose le problème de leur durabilité : pendant combien de temps pourront-elles encore alimenter la demande internationale ?

De plus, la domination des énergies non renouvelables ne pourrait être remise en cause que si la découverte progressive des effets négatifs du changement climatique nous obligeait à réduire très sérieusement le niveau des émissions de gaz à effet de serre.

Les énergies renouvelables sont pour l'instant très sous-utilisées, par exemple, les grandes potentialités solaires sont situées dans des zones de faible activité économique et la nature même de ces énergies les rend difficilement transportables. C'est pourquoi un des axes de la recherche aujourd'hui vise à réduire le coût du stockage de l'énergie et à miniaturiser les batteries (par exemple, pour les applications portables). En effet, si, à l'avenir, on souhaite utiliser sur un site isolé l'énergie solaire, il est indispensable de disposer d'un système de stockage, permettant de s'affranchir des intermittences et de restituer l'énergie dont on a besoin au moment où on le souhaite.

Actuellement, les batteries les plus communément utilisées sont encore à améliorer, pour que, dans la durée, le stockage soit meilleur.

## I.2 Les batteries Li-ion

Les accumulateurs appartiennent à la famille des générateurs électrochimiques. Ce sont des systèmes servant à stocker de l'énergie. Ils possèdent tous la propriété de fournir l'électricité à partir de deux réactions électrochimiques réalisées sur deux électrodes baignant dans un électrolyte. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible, il est donc rechargeable. Une réaction d'oxydoréduction spontanée est susceptible, dans des conditions appropriées, d'engendrer un courant électrique. Pour ce faire, la réaction globale se décompose en deux réactions partielles, simultanées, distinctes dans l'espace, dont l'une donne lieu à une capture et l'autre, à une libération d'électrons. Ces électrons, dont la circulation exige un circuit fermé, sont échangés entre les deux sites réactionnels à travers un élément de circuit extérieur, tandis qu'un transfert ionique s'effectue à l'intérieur du système entre les électrodes. Ces dernières sont alors immergées dans un milieu approprié, généralement liquide, parfois solide, l'électrolyte. Celui-ci est constitué d'un sel dissout dans un solvant organique de forte conductivité ionique. Ainsi donc, la conductivité est de nature électronique dans la partie extérieure du circuit et de nature ionique au sein du générateur, ce qui impose un transfert de charges au niveau des deux sites réactionnels. Bien entendu, ce déplacement de charges suppose un champ électrique. Il apparaîtra plus avant que celui-ci résulte de l'existence d'une différence de potentiel entre les deux électrodes.

La puissance électrique générée au niveau du circuit extérieur est donc égale au produit de cette tension et du courant.

Les accumulateurs restituent une énergie exprimée en Wattheure (Wh), l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée est, pour l'essentiel, défini par cinq grandeurs:

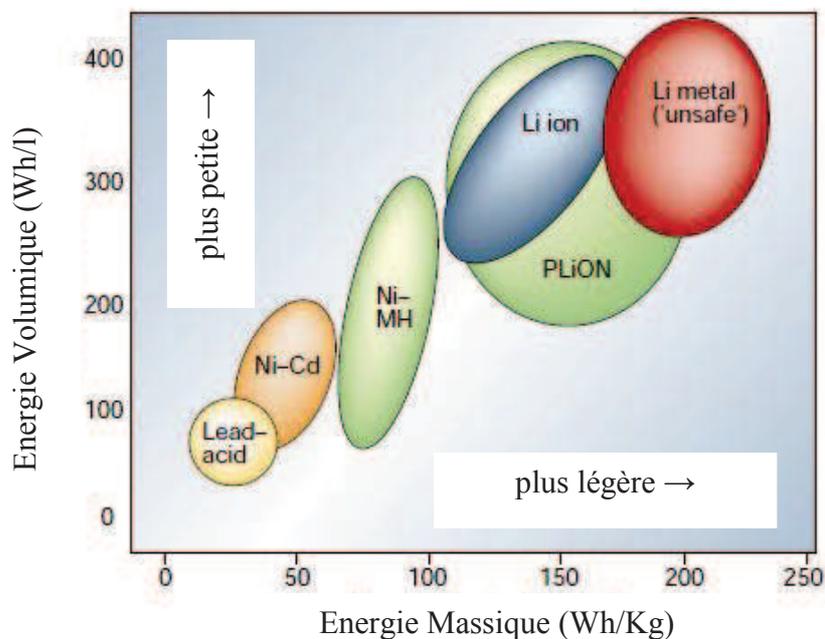
- *Sa tension ou potentiel* (en Volt), est un paramètre important fixé par le potentiel d'oxydoréduction du couple redox utilisé.
- *Sa densité d'énergie massique* ou volumique (en Wattheure par kilogramme, Wh/kg) correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse.
- *Sa densité de puissance massique* ou volumique (en Watt par kilogramme) représente la puissance que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur.
- *Sa cyclabilité*, (exprimée en nombre de cycles) caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80% de son énergie nominale.

- Sa capacité, (en mAh.g<sup>-1</sup>) qui représente la quantité d'électricité échangée au cours de la réaction chimique

On distingue deux catégories d'accumulateur lithium (Figure 1) :

- La technologie *Lithium-Métal*, où l'électrode négative est constituée de Lithium métallique
- La technologie *Lithium-ion*, où le système est constitué d'une électrode négative à insertion

Cependant pour des raisons techniques et de sécurité la filière Lithium-ion est la plus exploitée.



**Figure 1 : Comparaison des densités d'énergie de divers types d'accumulateurs<sup>1</sup>**

Parmi les différents systèmes électrochimiques, les batteries à base de lithium présentent des densités d'énergie massiques et volumiques intéressantes pour les futures applications (Figure 1). Les premiers modèles ont été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique, une électrode positive pouvant accepter des ions Li<sup>+</sup> de façon réversible, et un électrolyte à base de sels de lithium dans un mélange de carbonates organiques. Le lithium étant l'élément le plus léger, permet de concevoir des systèmes de stockage d'énergie avec des densités d'énergie élevées. Mais ce système s'est très vite heurté à des problèmes de sécurité majeurs, dus à la croissance de dendrites à travers l'électrolyte

pouvant provoquer des court-circuits lors du cyclage, et ainsi conduire à l'explosion de la batterie.

### I.3 Fonctionnement de la batterie Li-ion

Une batterie à ions lithium utilise des matériaux d'intercalation de lithium à ses deux électrodes. L'électrode positive ( haut potentiel vis-à-vis de  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) et l'électrode négative (bas potentiel vis-à-vis de  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) sont séparées par un électrolyte qui assure le transfert des ions  $\text{Li}^+$  lors de la charge et décharge de la batterie. De manière à maintenir la neutralité électrique dans chacune des électrodes, le mouvement des électrons est toujours simultané à celui des cations. La réaction d'oxydation se produisant à l'électrode positive libère des électrons qui sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur vers le circuit extérieur. Conjointement à chaque libération d'électron, l'électrode positive libère un cation  $\text{Li}^+$  qui passe dans l'électrolyte pour rejoindre l'électrode négative.

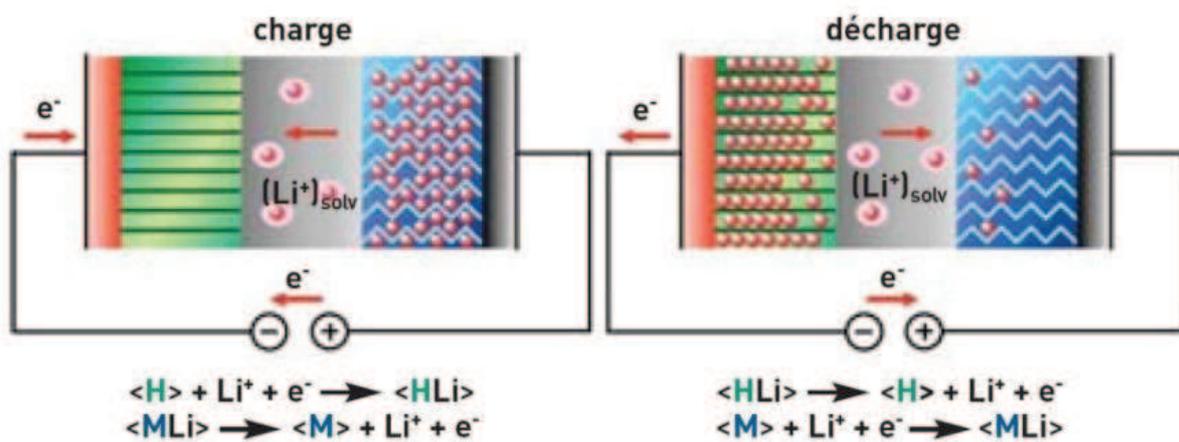


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur Lithium-ion <sup>2</sup>

La densité d'énergie massique libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui sera intercalée dans le matériau d'insertion. Elle est également inversement proportionnelle à la masse totale du système. Or le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g) et le plus réducteur des métaux : les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les densités d'énergie massiques et volumiques les plus importantes (typiquement plus de 160 Wh/kg et 400 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles. Le principe de fonctionnement d'un

accumulateur au lithium est le même selon que l'électrode négative soit du lithium métallique ou à base d'un matériau d'insertion. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée *Lithium-ion*, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur.

#### I.4 Les matériaux d'électrode positive pour accumulateurs Li-ion

Pour les accumulateurs Li-ion, les matériaux d'électrode positive doivent être la source de lithium (contrairement aux accumulateurs Li-métal) car le carbone utilisé en tant qu'électrode négative ne contient pas de lithium. Depuis 20 ans, la plupart des réalisations technologiques d'électrodes positives des batteries Li-ion ont été consacrées aux oxydes de métaux de transition tels que  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ . Les deux premières classes de matériaux construites sur un empilement d'oxygène adoptent des structures bi et tridimensionnelles, respectivement, à partir desquelles les ions lithium peuvent être facilement intercalés ou extraits de manière réversible.

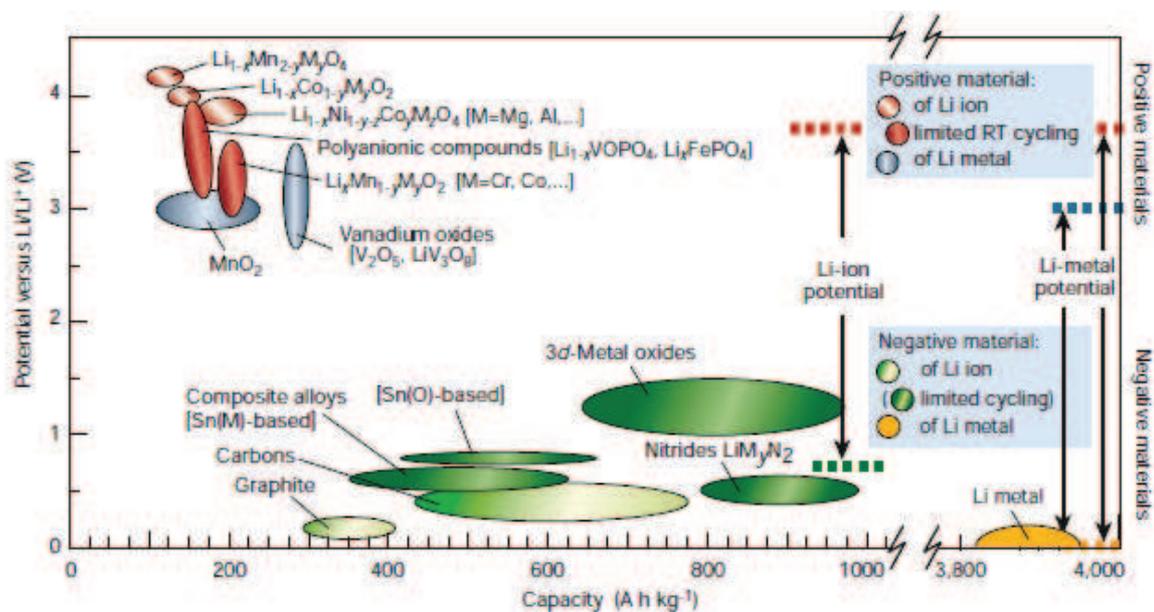


Figure 3 : Matériaux d'électrode positive et négative en fonction de leur potentiel de fonctionnement et de leur capacité <sup>1</sup>

La Figure 3 représente les potentiels des différents matériaux de cathode et d'anode en fonction de leur capacité. Le chapitre suivant va s'intéresser plus particulièrement à l'historique des matériaux de cathode.

#### I.4.1 Des sulfures vers les oxydes lamellaires

Au début des années 1970, *Steele*<sup>3</sup> suggère l'idée d'une insertion/extraction réversible des ions lithium dans des couches de  $\text{TiS}_2$  (Figure 4), dans l'idée d'obtenir un matériau de cathode pour une batterie Li-ion rechargeable.

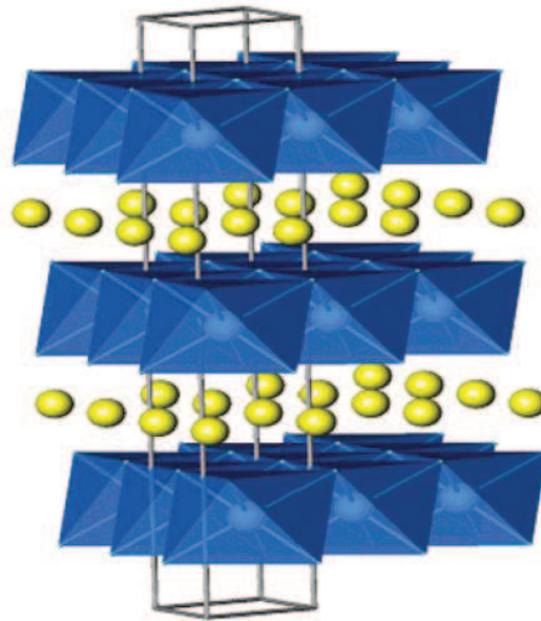


Figure 4 : Structure lamellaire de  $\text{LiTiS}_2$  où les ions lithium se trouvent entre les feuillets<sup>4</sup>

En 1976, *Whittingham*<sup>5</sup> fait référence, dans un article, à ce matériau intéressant pour l'application de stockage de l'énergie. Lors du processus électrochimique, il forme une solution solide dans tout le domaine  $0 \leq x \leq 1$  de  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  :



L'absence de changement de phase lors de la réaction permet au lithium de s'insérer et de s'extraire réversiblement sans perte d'énergie associée à la nucléation de nouvelles phases. Cependant, la tension de fonctionnement par rapport au lithium métallique comme matériau d'anode n'est que d'environ 2,2 V (tout en sachant que le lithium élémentaire ne peut être utilisé en toute sécurité comme anode). En utilisant un composé d'insertion comme matériau d'anode dans un système de type «rocking-chair», la tension de la cellule serait encore plus basse, ce qui rendrait la batterie  $\text{TiS}_2$ /lithium moins intéressante par rapport à des piles utilisant un électrolyte aqueux. Bien que les oxydes soient capables d'atteindre des tensions de fonctionnement supérieures aux sulfures, ils ne furent pas étudiés pendant cette période.

En 1980, *Goodenough et al.*<sup>6,7</sup> propose un nouveau matériau de cathode :  $\text{LiCoO}_2$ <sup>8</sup>. Ce matériau reste à ce jour le matériau d'électrode positive le plus utilisé dans les batteries Lithium-ion commerciales.

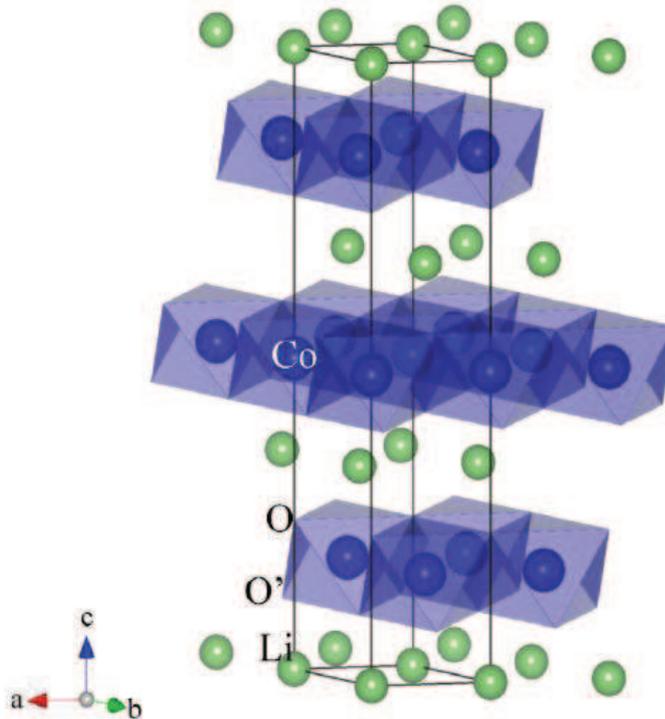
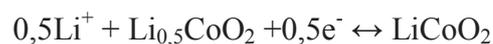


Figure 5 : Structure lamellaire de  $\text{LiCoO}_2$ <sup>9</sup>

$\text{LiCoO}_2$  forme une structure de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  distordue (Figure 5). Les cations sont ordonnés alternativement selon les plans (111). De cet ordre, il en résulte une structure trigonale où la lithiation et delithiation des ions lithium se réalise entre les plans<sup>10</sup>.

La réaction électrochimique s'écrit :



Malgré la délithiation réversible de  $\text{LiCoO}_2$ , l'extraction du lithium est limitée à un taux de 0,5 Li pour des applications commerciales. Cette limitation est imposée pour des raisons de sécurité (coupure de la charge autour de 4,2 V).

En 1991,  $\text{LiCoO}_2$  avec ses propriétés électrochimiques intéressantes, a été utilisé pour la première batterie Li-ion commerciale par SONY. En effet, SONY a combiné  $\text{LiCoO}_2$  avec du carbone en tant qu'anode. L'anode de carbone, qui réagit avec le lithium pour former  $\text{LiC}_6$  forme une batterie plus sûre par rapport à l'utilisation du lithium métallique (risque de formation de dendrites). Bien que  $\text{LiCoO}_2$  ait connu un grand succès en tant que matériau de cathode, des alternatives sont en cours d'élaboration pour diminuer le coût et en améliorer la stabilité. En effet, le cobalt est l'un des métaux le plus coûteux et le moins disponible parmi les métaux de transition tels que le manganèse, le nickel et le fer. De plus,  $\text{LiCoO}_2$  n'est pas aussi stable que d'autres matériaux d'électrode et peut subir une dégradation des performances lorsqu'il se trouve à l'état surchargé<sup>11</sup>. Plusieurs raisons ont été données pour expliquer la dégradation au cours du cyclage des performances de  $\text{LiCoO}_2$ . La première cause réside dans le fait que le cobalt peut être dissout dans l'électrolyte lorsque l'électrode se délithie au cours de la charge<sup>12</sup>. Ainsi, il y aura moins de lithium disponible lors de l'intercalation/désintercalation au cours de la charge/décharge. De plus, une variation importante des paramètres de maille avec la teneur en lithium<sup>13</sup> est observée, ce qui peut conduire à des microfissures de particules<sup>14</sup>.

Le composé  $\text{LiNiO}_2$ , également de structure  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , est un matériau de plus faible coût avec une densité énergétique supérieure<sup>15</sup>, mais il se révèle moins stable<sup>16, 17</sup> et moins ordonné<sup>18</sup> que  $\text{LiCoO}_2$ . Le faible degré d'ordre structural de  $\text{LiNiO}_2$  résulte dans le fait que les atomes de nickel occupent des sites se situant dans les plans du lithium, ce qui pose un problème pour la lithiation/délithiation des ions lithium. La substitution du nickel par du cobalt dans  $\text{LiNiO}_2$  augmente le degré d'ordre structural. Ainsi, le nickel occupe préférentiellement les sites dans le plan nickel/cobalt, plutôt que dans les plans du lithium<sup>4</sup>. La phase substituée  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  de composition  $x \sim 0,8$ , a été très étudiée. Elle forme un bon compromis avec le faible coût et la capacité plus élevée du nickel par rapport à celle du cobalt<sup>19-23</sup>.

$\text{LiMnO}_2$  de structure monoclinique forme un matériau de bas coût et non toxique pour l'environnement<sup>24</sup>. La substitution du manganèse par du nickel et du cobalt<sup>24, 25</sup> peut conduire à la formation d'une structure de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ <sup>26, 27</sup>. La composition la plus étudiée est  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , elle possède une grande capacité<sup>28-30</sup> et peut fonctionner à des tensions élevées. L'augmentation de la tension de la charge a pour conséquence d'augmenter la capacité, mais conduit également à une perte plus rapide de cette capacité au cours du cyclage<sup>31-33</sup>. Comme pour  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , le cobalt contribue à réduire les quantités de nickel

dans la couche de lithium<sup>4</sup>. Des quantités de cobalt de l'ordre de  $x \sim 0,20 - 0,25$  suffisent pour améliorer la capacité<sup>34-38</sup> et également réduire la perte de capacité au cours du cyclage<sup>39-41</sup>. L'amélioration des performances par l'ajout de cobalt, a été attribuée au fait qu'il augmente d'une part la conductivité<sup>40</sup> et améliore d'autre part la stabilité structurale<sup>40,41</sup> de la cathode.

Pour terminer, on peut également citer l'oxyde de vanadium de structure lamellaire qui est également utilisé comme matériau d'électrode, en particulier  $V_2O_5$  orthorhombique<sup>42-46</sup> et  $LiV_3O_8$  monoclinique<sup>46,47</sup>.

## I.4.2 Spinelles

*Thackeray et al.*<sup>48</sup> a envisagé au début des années quatre-vingts l'utilisation d'oxydes tridimensionnels comme les spinelles  $LiMn_2O_4$ . Ce matériau forme une structure de type spinelle dans laquelle le manganèse occupe des sites octaédriques et le lithium occupe principalement les sites tétraédriques (Figure 6). Le réseau anionique est constitué d'octaèdres d'oxygène, cette structure est très proche de la structure lamellaire  $\alpha-NaFeO_2$ . Les chemins d'accès pour la lithiation et délithiation forment un réseau en 3 dimensions. Le composé  $LiMn_2O_4$  est de moindre coût et plus sûr que  $LiCoO_2$ <sup>4,49</sup> mais a une capacité plus faible par rapport à celle des matériaux de cathode de structure  $\alpha-NaFeO_2$ <sup>28,50</sup>.  $LiMn_2O_4$  de structure spinelle a été très étudié en grande partie par Bellcore et récemment revu par *Tackeray et al.* La charge du matériau se fait en deux étapes : une première réaction s'effectue autour de 4 V et une autre réaction s'effectue autour de 3 V. Habituellement, seul le plateau autour de 4 V est utilisé, la cellule est donc d'abord utilisée à l'état déchargé comme pour  $LiCoO_2$ .

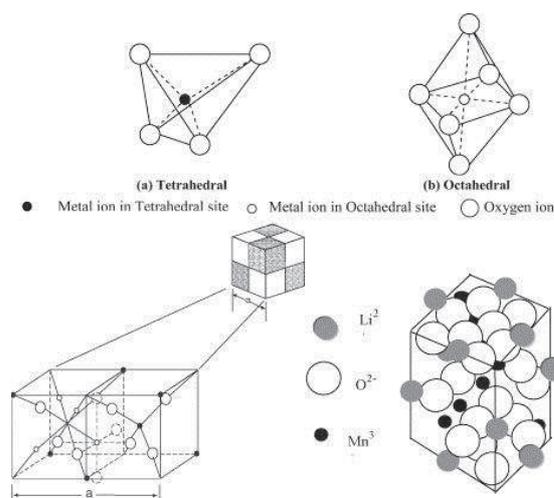
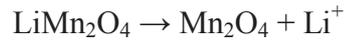


Figure 6 : Structure de  $LiMn_2O_4$ <sup>51</sup>

La réaction électrochimique lors de la charge s'écrit :



Les paramètres structuraux du réseau cubique sont directement reliés à l'état d'oxydation du manganèse (facteur important pour obtenir un bon cyclage). Le paramètre de maille doit être de préférence inférieur ou égal à 8,23 Å, pour un matériau riche en lithium tel que  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  où le potentiel moyen d'oxydation est de 3,58 V ou plus élevé. Cette valeur permet de minimiser la dissolution du manganèse ainsi que l'impact de la distorsion Jahn-Teller associée au  $\text{Mn}^{3+}$ . Le paramètre de maille peut également être utilisé indirectement pour déterminer l'état d'oxydation du manganèse. Un des défis concernant l'utilisation de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comme matériau de cathode commercial, réside dans le fait que des changements de phase peuvent se produire au cours du cyclage<sup>52-54</sup>. D'autres métaux de transition, y compris le fer<sup>55</sup> et le cobalt<sup>56-61</sup>, ont été substitués au manganèse dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . L'addition de fer a pour conséquence l'apparition d'un plateau de décharge supplémentaire à une tension élevée. Le cobalt, lui, améliore la capacité de rétention au cours du cyclage en stabilisant la structure cristalline de type spinelle. Cependant, la substitution la plus courante dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est celle du nickel<sup>62</sup> et la composition la plus couramment utilisée est  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ <sup>63, 64</sup>.

Le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est utilisé comme matériau d'anode dans des cellules de haute puissance avec un potentiel de charge de 1,55 V. Ce matériau couplé à des oxydes lamellaires forme une cellule électrochimique de bas coût relativement sûre, avec un potentiel moyen de 2,5 V. On l'associe également avec la phase olivine  $\text{LiFePO}_4$ , où la cellule cycle autour d'un potentiel de 1,8 V.

### I.4.3 Les phosphates de structure olivine

En parallèle aux oxydes, les réseaux tridimensionnels construits à partir de métaux de transition et de polyanions  $(XO_4)^{n-}$  sont devenus durant ces dix dernières années l'objet de recherches très intensives à travers le monde. Les groupements polyanioniques comme  $(PO_4)^{3-}$ ,  $(SiO_4)^{4-}$ ,  $(SO_4)^{2-}$  ont beaucoup d'avantages :

- ❖ Ce sont des réseaux capables de fournir à long terme une stabilité structurale, indispensable pour des cyclages prolongés et pour une bonne sécurité
- ❖ La nature chimique du polyanion associé au couple redox du métal de transition  $M^{n+}/M^{(n-1)+}$  donne lieu à des valeurs de potentiel plus élevées (vs  $Li^+$ ) que celles des oxydes
- ❖ La possibilité d'une immense variété d'arrangements atomiques et de structures cristallines

C'est en 1997 que *Padhi et al.*<sup>65</sup> présente une classe prometteuse de matériaux de cathode : les phosphates  $LiMPO_4$  de structure olivine. Cette structure est constituée de lithium et d'atomes M ( $M = Fe, Co, Mn$ ) situés dans des sites octaédriques dénommés respectivement M(1) et M(2) (Figure 7). Les groupes polyanioniques sont constitués de tétraèdres  $(PO_4)^{3-}$  assurant la stabilité du réseau structural. La phase délithiée  $MPO_4$  est également constituée d'octaèdres  $MO_6$  ( $M=Fe, Co, Mn$ ) et de tétraèdres  $PO_4$ .

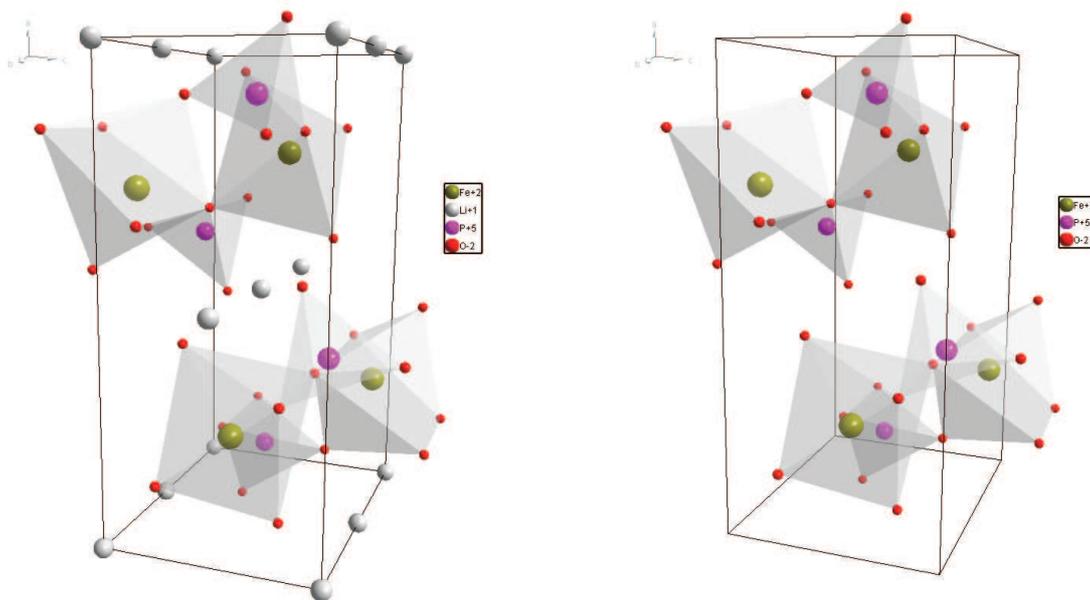


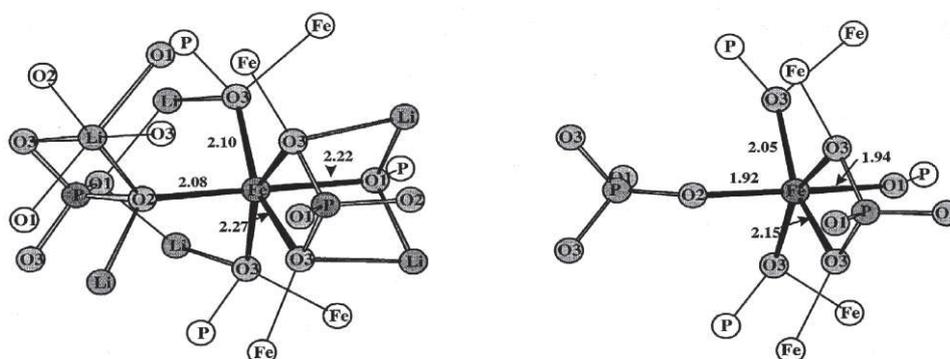
Figure 7 : Représentation des structures cristallines de  $LiFePO_4$  et  $FePO_4$

Les données bibliographiques concernant la structure cristallographique ainsi que le mécanisme électrochimique de  $\text{LiFePO}_4$  vont être présentés. La bonne stabilité du matériau réside également dans le fait que les variations de volume et de distances interatomiques au cours du cyclage entre les deux phases extrêmes restent faibles. Pour s'en rendre compte, il faut regarder de plus près les changements des distances interatomiques de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  (Tableau 1 et Figure 8) déduits des positions atomiques (Tableau 3).

**Tableau 1 : Données bibliographiques relatives aux distances interatomiques de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$**  <sup>66</sup>

	<b><math>\text{LiFePO}_4</math></b>	<b><math>\text{FePO}_4</math></b>
Li - O(1)X2	2,167	-
Li - O(2)X2	2,095	-
Li - O(3)X2	2,164	-
Fe - O(1)	2,220	1,944
Fe - O(2)	2,084	1,921
Fe - O(3)X2	2,268	2,154
Fe - O(3)'X2	2,095	2,048
P - O(1)	1,512	1,507
P - O(2)	1,573	1,474
P - O(3)X2	1,504	1,542

Le réarrangement dans la structure lors de la désintercalation/intercalation du lithium est faible. Le changement dans la coordination du fer est minimal : en effet, la distance moyenne Fe-O est de 2,17 Å pour  $\text{LiFePO}_4$  et de 2,04 Å pour  $\text{FePO}_4$  <sup>66</sup>. La distance moyenne P-O du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  est de 1,52 Å pour  $\text{LiFePO}_4$  et de 1,50 Å pour  $\text{FePO}_4$ .



**Figure 8 : Coordination locale autour du fer de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$**  <sup>66</sup>

**Tableau 2 : Données bibliographiques relatives aux positions atomiques de LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub>** <sup>66</sup>

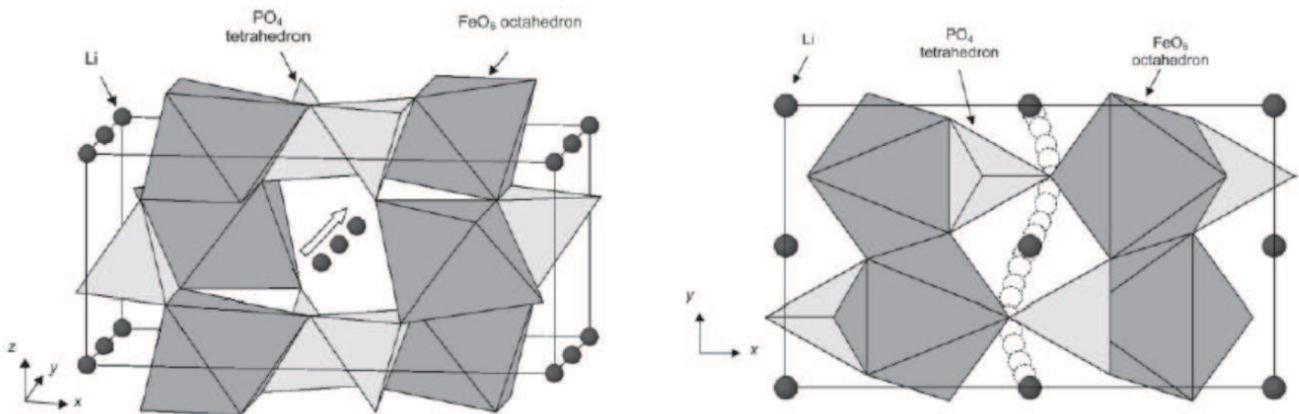
	LiFePO <sub>4</sub>				FePO <sub>4</sub>			
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	B (Å <sup>2</sup> )	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	B (Å <sup>2</sup> )
	10,329(3)	6,006(2)	4,690(2)		9,814(2)	5,789(2)	4,782(2)	
	x	y	z		x	y	z	
Groupe d'espace	Pnma				Pnma			
Li (site M1)	0	0	0	3,1(9)	--	--	--	--
Fe (site M2)	0,2822(3)	¼	0,9716(7)	1,7(2)	0,2753(3)	¼	0,9504(6)	1,3(2)
P	0,0954(5)	¼	0,4179(12)	2,0(2)	0,0930(5)	¼	0,3989(6)	1,6(2)
O <sub>1</sub>	0,0946(11)	¼	0,7403(21)	1,7(4)	0,1153(9)	¼	0,7107(20)	1,6(4)
O <sub>2</sub>	0,4538(13)	¼	0,2056(15)	0,6(3)	0,4450(12)	¼	0,1511(16)	0,2(3)
O <sub>3</sub>	0,1615(8)	0,0521(12)	0,2861(11)	0,9(3)	0,1649(7)	0,0465(11)	0,2520(11)	0,4(2)
R <sub>bragg</sub> (%)	8,7				9,4			

La variation de volume de la maille lors du processus électrochimique a pu être calculée à partir des valeurs décrites dans la littérature (Tableau 3). Cette variation est de l'ordre de 7 % pour LiFePO<sub>4</sub>/ FePO<sub>4</sub>, 9 % pour LiMnPO<sub>4</sub>/MnPO<sub>4</sub> et 2 % pour LiCoPO<sub>4</sub>/CoPO<sub>4</sub>.

**Tableau 3 : Paramètres structuraux des différentes phases LiMPO<sub>4</sub>** <sup>66-68</sup>

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
LiMnPO <sub>4</sub>	10,431	6,094	4,736	301,12
MnPO <sub>4</sub>	9,690	5,930	4,780	274,67
LiFePO <sub>4</sub>	10,329	6,006	4,690	291,02
FePO <sub>4</sub>	9,814	5,789	4,782	271,70
LiCoPO <sub>4</sub>	10,202	5,922	4,699	283,89
CoPO <sub>4</sub>	10,089	5,853	4,719	278,66

En 2005 les calculs théoriques d'*Islam et al.*<sup>69</sup> ont permis de comprendre le chemin de migration des ions lithium dans la structure  $\text{LiFePO}_4$ . Les calculs des énergies de migration des ions lithium suivant les différentes directions montrent qu'il n'y a qu'une seule direction privilégiée pour la diffusion des ions lithium<sup>69</sup> : ils migrent suivant la direction  $b$  [010] selon une trajectoire courbe d'amplitude 0,5 Å comme illustrée sur la Figure 9. Cette hypothèse a été confirmée par les calculs du groupe de *Ceder*<sup>70</sup> du MIT.



**Figure 9 : Migration des ions lithium dans la structure  $\text{LiFePO}_4$** <sup>69</sup>

Le mécanisme électrochimique de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  a également été étudié<sup>65, 71, 72</sup>. Il existe un gap entre  $\text{FePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$ <sup>73</sup>, de sorte que la délithiation se produit par la croissance d'un front biphasique au lieu d'un changement continu de la teneur en lithium<sup>74-79</sup>. La formation d'un mélange biphasé se traduit par un profil de charge et décharge plat où la tension reste relativement constante comme on l'observe sur la Figure 10.

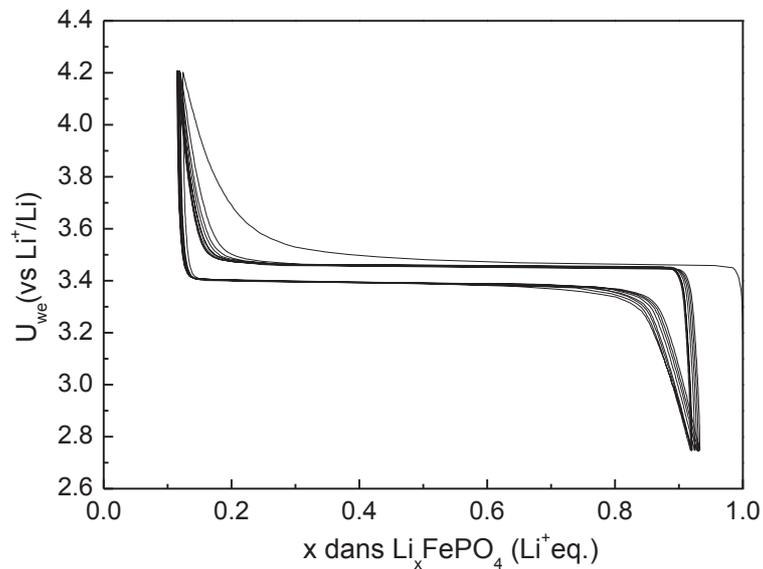


Figure 10 : Courbe enregistrée en mode galvanostatique de LiFePO<sub>4</sub>

Lors de la désintercalation du lithium (charge), les ions fer divalents sont oxydés à l'état trivalent avec une variation des longueurs de liaisons Fe-O et O-O dans les octaèdres FeO<sub>6</sub> ce qui a pour conséquence une déformation coopérative de la structure. Il n'existe pas de solution solide sur la majeure partie du domaine de composition en lithium mais plutôt un domaine biphasé entre les deux compositions extrêmes (Li<sub>1-β</sub>FePO<sub>4</sub>, β → 0) et une phase pauvre en lithium (Li<sub>α</sub>FePO<sub>4</sub>, α → 0)<sup>80</sup>

*Padhi et al.*<sup>65</sup> a été le premier à matérialiser le mécanisme électrochimique de LiFePO<sub>4</sub> schématiquement par une approche de type cœur-écorce (Figure 11).

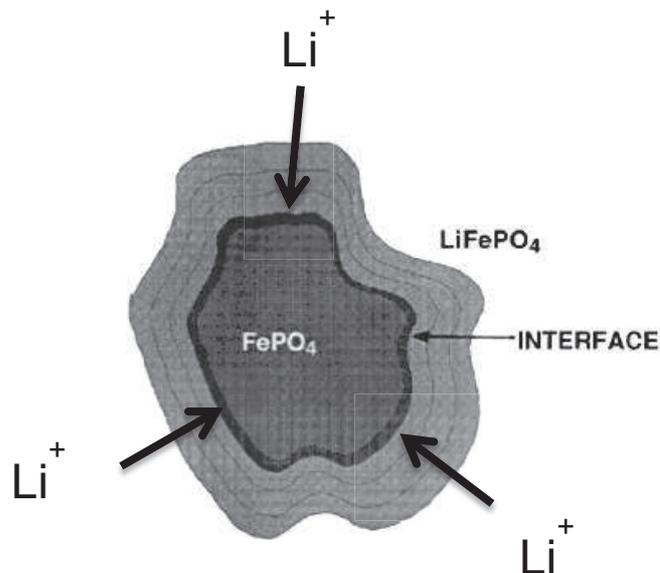


Figure 11 : Représentation de l'interface LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> proposée par *Padhi et al.*<sup>65</sup>

Ce modèle implique qu'il existe un front de phase qui se déplace de l'intérieur vers l'extérieur de la particule lors de la désintercalation / intercalation du lithium.

En 2008, le groupe de *Delmas*<sup>71</sup> propose le modèle « domino-cascade » (Figure 12). Ce modèle implique un mouvement de l'interface selon le plan *bc* à travers tout le cristal selon la direction *a*. Ce déplacement peut être considéré comme un front de phase rapide se déplaçant à travers tout le cristal sans barrière énergétique ce qui permet au mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium d'être très rapide<sup>71</sup>. *Dedryvère et al.*<sup>72</sup> ont confirmé ce mécanisme par une étude de surface XPS où une évolution continue d'un ratio  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en accord avec le taux de lithium a été observée pour la charge et décharge.

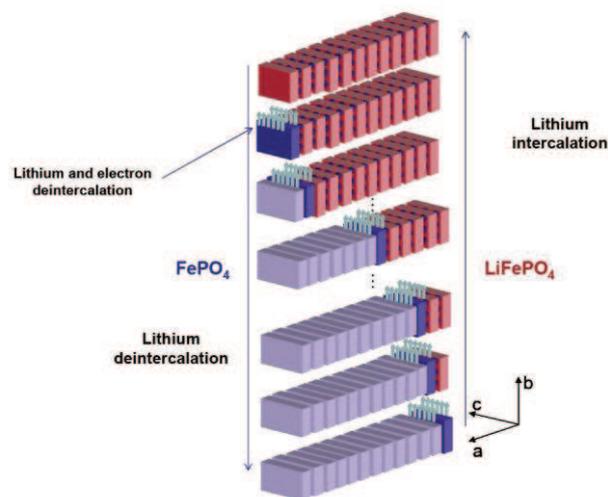


Figure 12 : Représentation schématique de l'avancement du front de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$

## I.5 Commercialisation et applications industrielles de $\text{LiFePO}_4$

En 2002, la publication dans *Nature Materials* par le groupe de *Y.M Chiang*<sup>81</sup> a sans aucun doute constitué une étape importante pour le développement du phosphate de fer lithié de structure olivine  $\text{LiFePO}_4$ . Hormis la controverse académique concernant le rôle des dopants qui amélioreraient la conductivité électrique, cette étude attire l'attention sur la synthèse de  $\text{LiFePO}_4$  pour des applications de puissance. La création en parallèle de la société A123 a permis de produire et commercialiser rapidement des batteries à partir d'électrodes de  $\text{LiFePO}_4$  pour la première fois. Ces batteries sont utilisées notamment pour l'outillage portable de la marque Black & Decker et DeWALT (Figure 13).



Figure 13 : Outillage DeWALT utilisant les batteries LiFePO<sub>4</sub> Li-ion de A123<sup>82</sup>

Récemment, une moto destinée à des courses de dragster a utilisé comme source d'énergie des batteries A123 à base de LiFePO<sub>4</sub><sup>83</sup>. C'est à ce jour la moto électrique la plus rapide du monde, elle atteint la vitesse de 96 Km/h en moins d'une seconde.



Figure 14 : Moto électrique « KillaCycle »<sup>83</sup>

En 2001, la société Phostec est créée par des chercheurs de l'université de Montréal suite à l'obtention des brevets pour la synthèse de LiFePO<sub>4</sub> de Goodenough<sup>84</sup>. La production à l'échelle industrielle de LiFePO<sub>4</sub> débute en 2004 au Québec. La société Phostec est ensuite rachetée à 100% par le groupe allemand Süd-Chemie en 2008. Les batteries à base de leur matériau LiFePO<sub>4</sub> sont utilisées pour des applications telles que le vélo électrique, la voiture électrique et également des fauteuils roulants motorisés (Figure 15).



Figure 15: Applications diverses utilisant les batteries LiFePO<sub>4</sub> de Süd-Chemie<sup>84</sup>

*Après cette brève introduction sur les matériaux d'électrode positive et plus particulièrement les matériaux à charpente polyanionique étudiés actuellement, ce manuscrit présente les travaux menés pendant ma thèse sur les systèmes  $\text{Li}(\text{Mn,Fe,Co})\text{PO}_4$  de structure olivine. En effet, ces systèmes polyanioniques présentent des performances électrochimiques très intéressantes.*

*Cette thèse, financée par le CNRS et la division recherche de la SAFT de Bordeaux, a été entreprise pour permettre de mieux comprendre les propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques des matériaux  $\text{Li}(\text{Mn,Fe,Co})\text{PO}_4$  optimisés, dont le mode de synthèse a été mis au point au laboratoire.*

*Ce mémoire s'articule en cinq parties :*

- Dans un premier temps, le Chapitre II présente le phosphate de fer lithié de structure olivine  $\text{LiFePO}_4$ . La synthèse et les caractérisations structurales (DRX), physicochimiques (Mössbauer, SQUID, ...), morphologiques (MEB) seront détaillées pour une série de matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ . L'étude du domaine de solution solide existant en début de charge a été étudié par voie chimique et électrochimique en mode operando par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Ce chapitre présentera également l'étude de l'influence de l'exposition à l'humidité pour un composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et un matériau  $\text{LiFePO}_4$  non carboné. Enfin, il sera présenté l'étude du vieillissement des électrodes cyclées sur longue durée en pile bouton et pile de type Swagelok™ à température ambiante et à 60°C.*
- Dans le chapitre III seront présentées la synthèse et la caractérisation des phases mixtes  $\text{Li}(\text{Mn,Fe,Co})\text{PO}_4$  de structure olivine. Avec leurs potentiels moyens de fonctionnement plus élevés que celui de  $\text{LiFePO}_4$ , ces matériaux présentent un grand intérêt en permettant au système de gagner en énergie. La caractérisation de tous ces matériaux par un ensemble de techniques complémentaires permettra d'identifier les structures cristallographiques par diffraction des rayons X, la morphologie des poudres par microscopie électronique à balayage et l'environnement atomique local par spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .*

- *Dans le chapitre IV sera présentée l'étude in situ operando du mécanisme de désintercalation/ intercalation du lithium des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Ainsi cette étude permettra d'identifier l'influence de la substitution du fer par le manganèse sur le mécanisme déjà bien connu de  $\text{LiFePO}_4$ . Les études détaillées de la première charge et décharge seront discutées.*
- *Des conclusions générales et des perspectives de ce travail seront données dans le chapitre V.*
- *Les annexes fournies au chapitre VI donnent plus de détails sur certains points des chapitres II, III et IV ainsi que sur la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , les cyclages électrochimiques et les références bibliographiques.*



## **II Le phosphate de fer lithié $\text{LiFePO}_4$ de structure olivine**



## II.1 Synthèse et caractérisation des matériaux

La synthèse de  $\text{LiFePO}_4$  et des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  s'effectue à l'état solide. Ce type de synthèse est le plus utilisé par l'industrie pour synthétiser des poudres à grande échelle : en effet il est relativement simple à mettre en œuvre. Les précurseurs sont mélangés sous forme de poudre et traités thermiquement.

### II.1.1 Synthèse des matériaux $\text{LiFePO}_4$ et ses composites

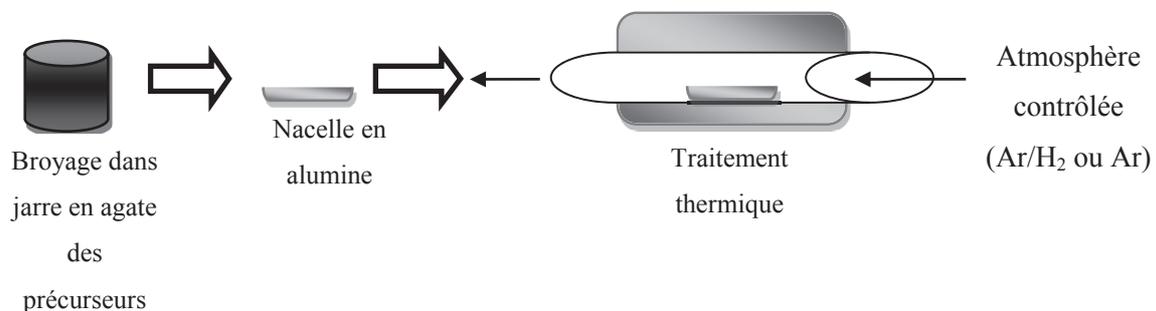
Les précurseurs utilisés pour la synthèse de  $\text{LiFePO}_4$  sont  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (UMICORE),  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ALDRICH, pureté 99,99%) et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ACROS ORGANICS, pureté 99,99%)

Les précurseurs sont tout d'abord pesés avec une précision du dixième de milligramme en quantité stœchiométrique ( $\frac{1}{2} : 1 : 1$ ) et broyés mécaniquement dans les jarres en agate à l'aide d'une Pulvérisette 7 (Fritch), ceci afin de les mélanger de façon homogène. Le mélange obtenu est introduit dans une nacelle en alumine. Le traitement thermique s'effectue dans un four à régulation sous atmosphère contrôlée.

Plusieurs paramètres influent sur la microstructure des poudres :

- La taille, le nombre de billes (4) et le volume des jarres de broyage (25 ml)
- La nature des poudres
- La durée de broyage (1h30)
- Le taux de remplissage des jarres ( $m_{\text{échantillon}}/m_{\text{jarre}} \sim 1/5$ )
- La vitesse de rotation (500 tours/min)

La Figure 16 résume les étapes successives de cette synthèse :



**Figure 16 : Schéma représentant les étapes successives de la synthèse par voie céramique des composés  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$**

Dans le but d'améliorer les performances électrochimiques de  $\text{LiFePO}_4$  les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ont été synthétisés. L'adjonction d'une source de carbone à la synthèse devrait permettre d'obtenir un carbone résiduel et d'améliorer ainsi la conductivité et donc les performances électrochimiques. Cette méthode a été suggérée par *Ravet et al.* en 2001<sup>85</sup> et la publication de *Franger et al.*<sup>86, 87</sup> a démontré l'efficacité de l'ajout d'un précurseur hydrocarboné tel que la cellulose (lors de la synthèse de  $\text{LiFePO}_4$ ) sur les performances électrochimiques : ce précurseur a donc été choisi pour la synthèse des composites. La synthèse des composites s'effectue en ajoutant de la cellulose (15 % massique) dans la jarre de broyage avec les autres précurseurs. Le taux de carbone résiduel après le traitement thermique a été mesuré, il est de  $\sim 4,5$  % pour les composites. L'ajout d'un composé de type  $\text{ZrO}_2$  (ALDRICH) à hauteur de 1 % avec les précurseurs de la synthèse a également été envisagé. En effet, dans le cas de  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4$ , il a été montré qu'il pouvait améliorer la conductivité et les performances électrochimiques<sup>88, 89</sup>.

Les conditions de synthèse sont décrites dans le Tableau 4 ci-dessous. Dans le cadre de la collaboration avec la SAFT, un composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  de provenance industrielle sera également étudié.

**Tableau 4 : Récapitulatif des différentes conditions de synthèse des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFePO}_4$**

Référence	Température (°C)	Temps de broyage	Durée (h)	Atmosphère	Taux de carbone résiduel
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	600	1h30	6	Ar/H <sub>2</sub>	4,54 %
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ - 1% $\text{ZrO}_2$	600	1h30	6	Ar/H <sub>2</sub>	4,52%
$\text{LiFePO}_4$ (non carboné)	700	1h30	6	Ar/H <sub>2</sub>	1,62%
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ - Industriel					

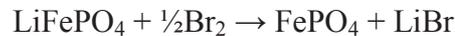
### II.1.2 Synthèse de FePO<sub>4</sub> Hétérosite par voie humide

La phase FePO<sub>4</sub> cristallise sous différentes formes cristallographiques telles que :

- la structure trigonale de type  $\alpha$ -quartz<sup>90</sup> constituée de tétraèdres FeO<sub>4</sub> et PO<sub>4</sub>
- la structure orthorhombique de type CrVO<sub>4</sub> haute pression<sup>91</sup>

D'autres formes de FePO<sub>4</sub> sont également répertoriées en tant que minéraux naturels comme la Giniite<sup>92</sup> et la Lipscombite<sup>93</sup>.

La phase FePO<sub>4</sub> mise en jeu dans le mécanisme électrochimique de LiFePO<sub>4</sub> se nomme l'Hétérosite, elle est obtenue par oxydation chimique du LiFePO<sub>4</sub> avec du brome comme agent oxydant selon la réaction suivante :



Les précurseurs utilisés sont LiFePO<sub>4</sub> (tryphillite) synthétisé préalablement par voie céramique à 700°C sous Ar/H<sub>2</sub>, et Br<sub>2</sub> (Sigma Aldrich) sous forme liquide.

Les réactifs LiFePO<sub>4</sub> en poudre et l'acétonitrile utilisé comme solvant sont introduits dans un ballon de réaction de type monocol et mélangés vigoureusement sous agitation magnétique. Le brome est par la suite ajouté en goutte à goutte à l'aide d'une pipette puis le mélange est chauffé sous agitation continue à une température de 60°C dans un bain d'huile pendant un jour. Par sécurité un réfrigérant recondense les vapeurs d'acétonitrile.

Le produit de la réaction récupéré par filtration sous vide à l'aide d'un Büchner est lavé abondamment avec de l'acétonitrile. La poudre récoltée est séchée sous vide pendant une nuit à 40°C, on obtient une poudre de couleur jaune clair.

Le montage de la synthèse est représenté sur la Figure 17 :

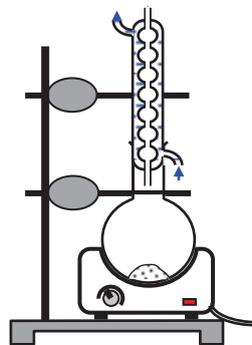


Figure 17 : Montage de la synthèse par voie humide de FePO<sub>4</sub>

### II.1.3 Caractérisations structurales et texturales des matériaux

L'ensemble des matériaux synthétisés au cours de cette thèse ont été caractérisés par des techniques complémentaires : les structures cristallographiques ont été identifiées par diffraction des rayons X, la morphologie des poudres par microscopie électronique à balayage, l'environnement atomique local par spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Les conditions expérimentales utilisées seront décrites dans les annexes.

#### II.1.3.1 Diffraction des rayons X

L'affinement du profil des raies a été effectué par la méthode LeBail<sup>94</sup>. Tous les pics ont été identifiés, et indexés en accord avec les données de la littérature. Les phases  $\text{LiFePO}_4$  de structure olivine (Figure 18) et  $\text{FePO}_4$  Hétérosite (Figure 19) sont clairement mises en évidence et leurs paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau 5.

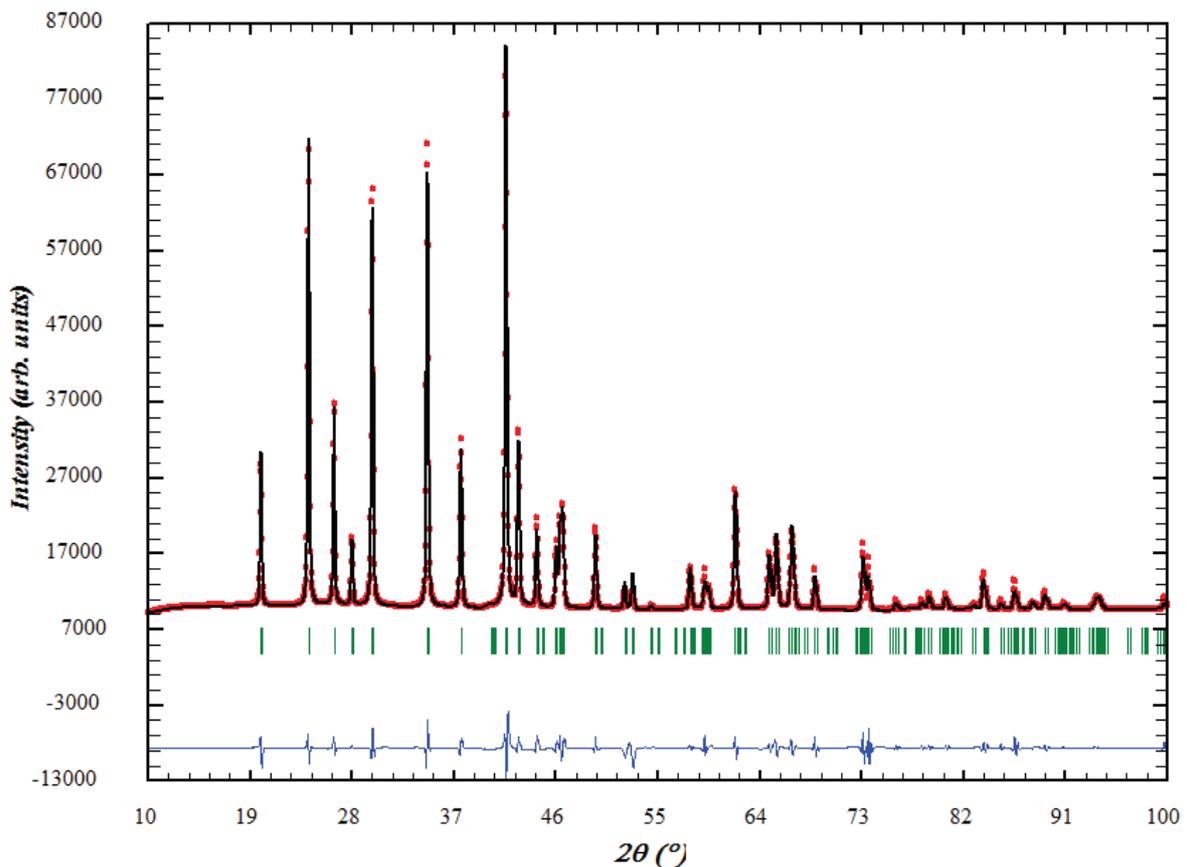


Figure 18 : Diffractogramme de la phase  $\text{LiFePO}_4$  ( $\lambda_{\text{Co}}=1,790 \text{ \AA}$ )

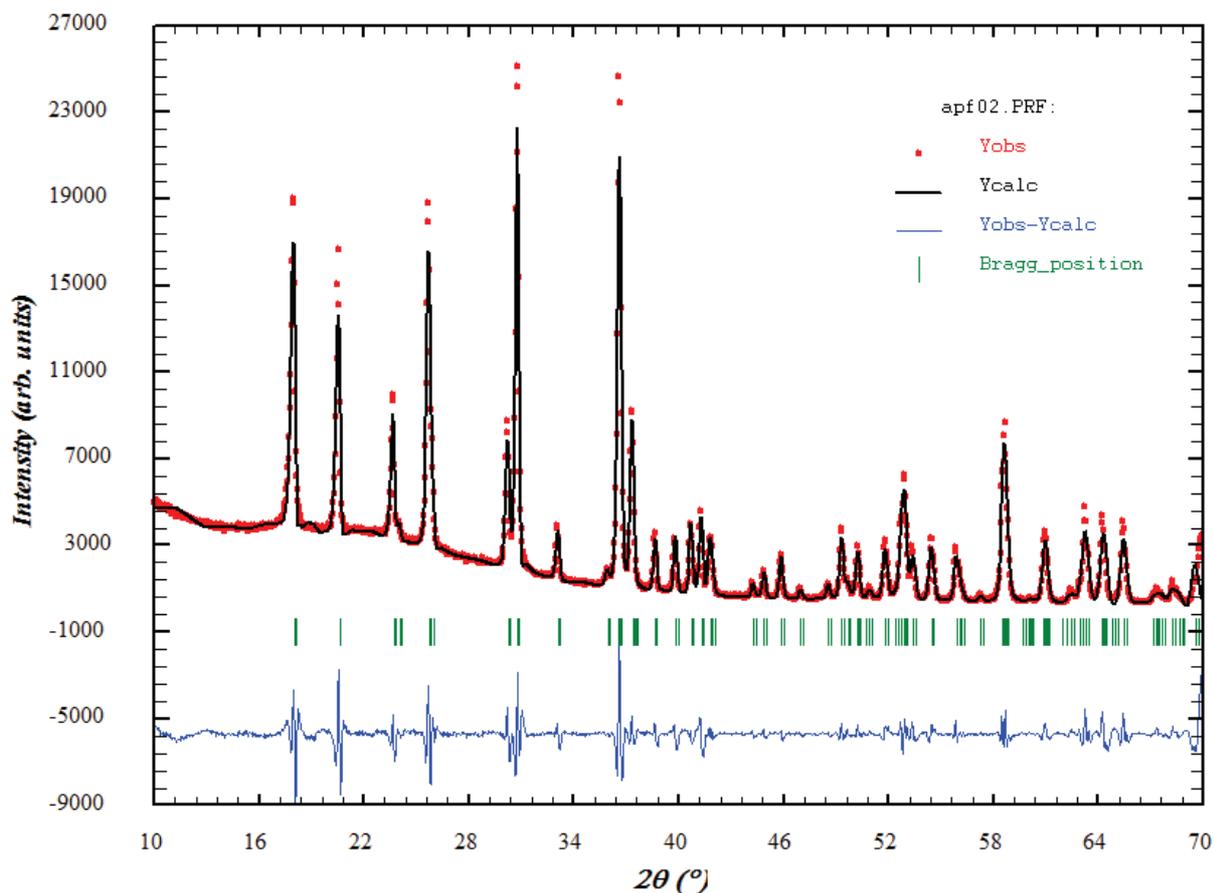


Figure 19: Diffractogramme de la phase  $\text{FePO}_4$  ( $\lambda_{\text{Cu}}=1,542\text{\AA}$ )

Les paramètres déduits des affinements des diffractogrammes avec la méthode LeBail<sup>94</sup> (Tableau 5) sont en bon accord avec des valeurs de paramètres de maille de la littérature. Ces paramètres structuraux seront utilisés à titre de référence pour les études *operando* et de vieillissement des électrodes en fin de charge.

Tableau 5 : Paramètres structuraux de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$

Composé	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
$\text{LiFePO}_4$	10,326(1)	6,004(1)	4,691(1)
$\text{LiFePO}_4$ référence <sup>95</sup>	10,329(3)	6,006(2)	4,690(2)
$\text{FePO}_4$	9,814(1)	5,790(1)	4,781(1)
$\text{FePO}_4$ référence <sup>95</sup>	9,814(1)	5,789(2)	4,782(2)

Les diffractogrammes de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\%\text{ZrO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel sont représentés respectivement sur les Figures 20, 21 et 22

Les trois composés présentent une bonne cristallinité. Seul le composé  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\%\text{ZrO}_2$  présente en plus des raies correspondant à la phase olivine, des raies de diffraction correspondant à la phase  $\text{ZrO}_2$  ajouté lors de la synthèse. L'affinement du profil des raies de ce diffractogramme a donc été effectué en rajoutant une seconde phase ( $\text{ZrO}_2$  Référence 00-024-1165). Cela indique donc que l'élément Zr ne s'est pas substitué à un autre élément dans la structure et qu'il s'agit plutôt d'un composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{ZrO}_2$ .

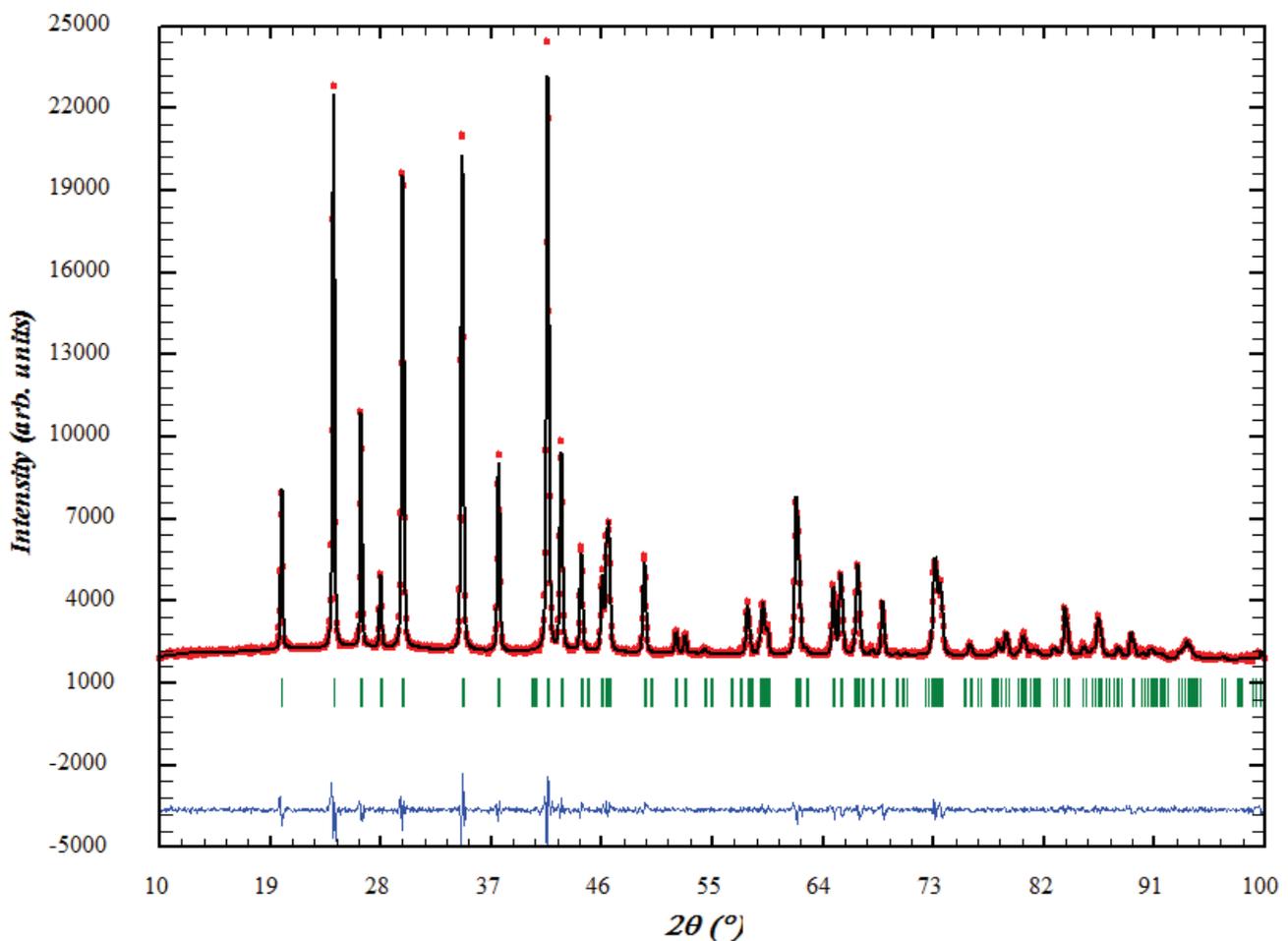


Figure 20 : Diffractogramme de la phase  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  synthétisé sous Argon/ $\text{H}_2$  à  $600^\circ\text{C}$  ( $\lambda_{\text{Co}}=1,790 \text{ \AA}$ )

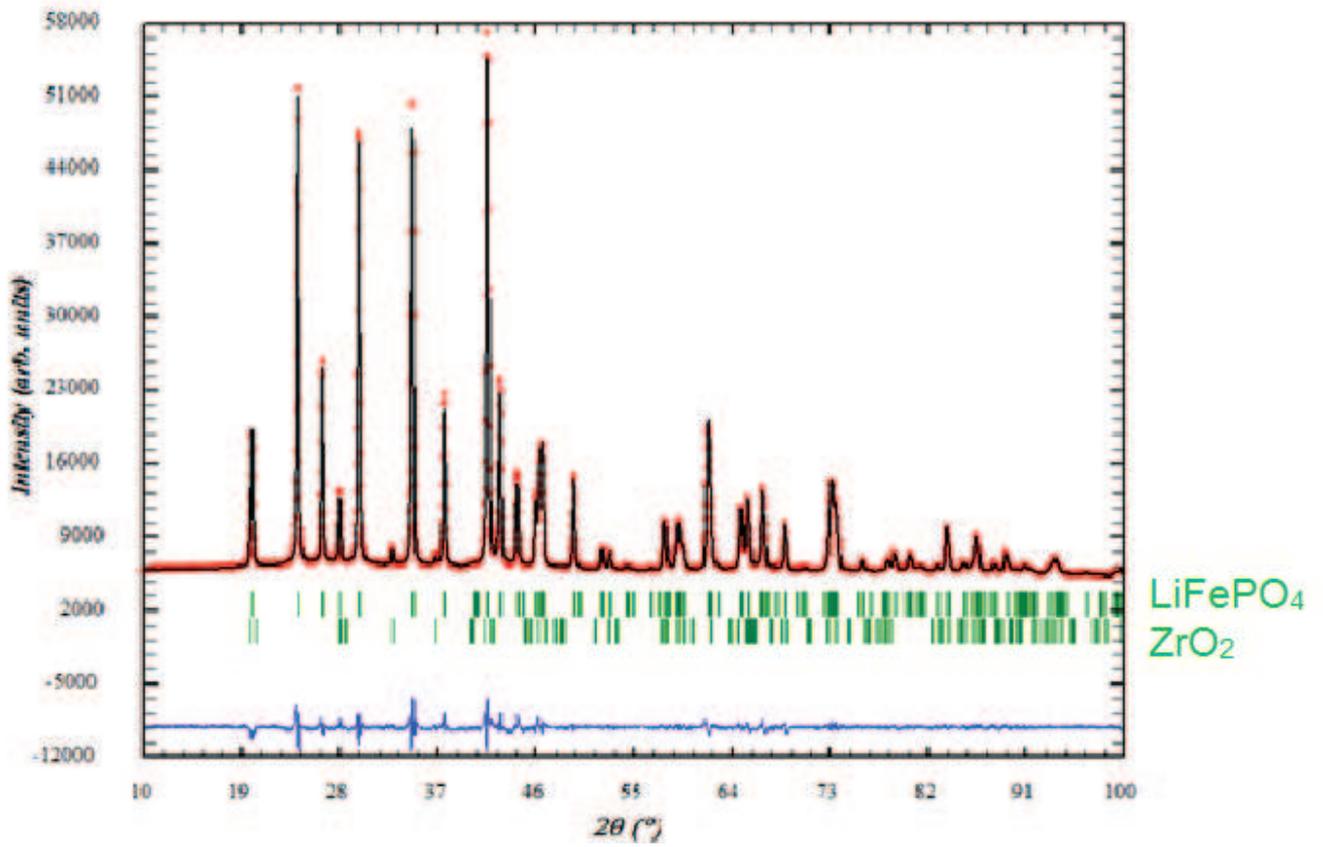


Figure 21 : Diffractogramme de la phase LiFePO<sub>4</sub>/C-1%ZrO<sub>2</sub> ( $\lambda_{Co}=1,790 \text{ \AA}$ )

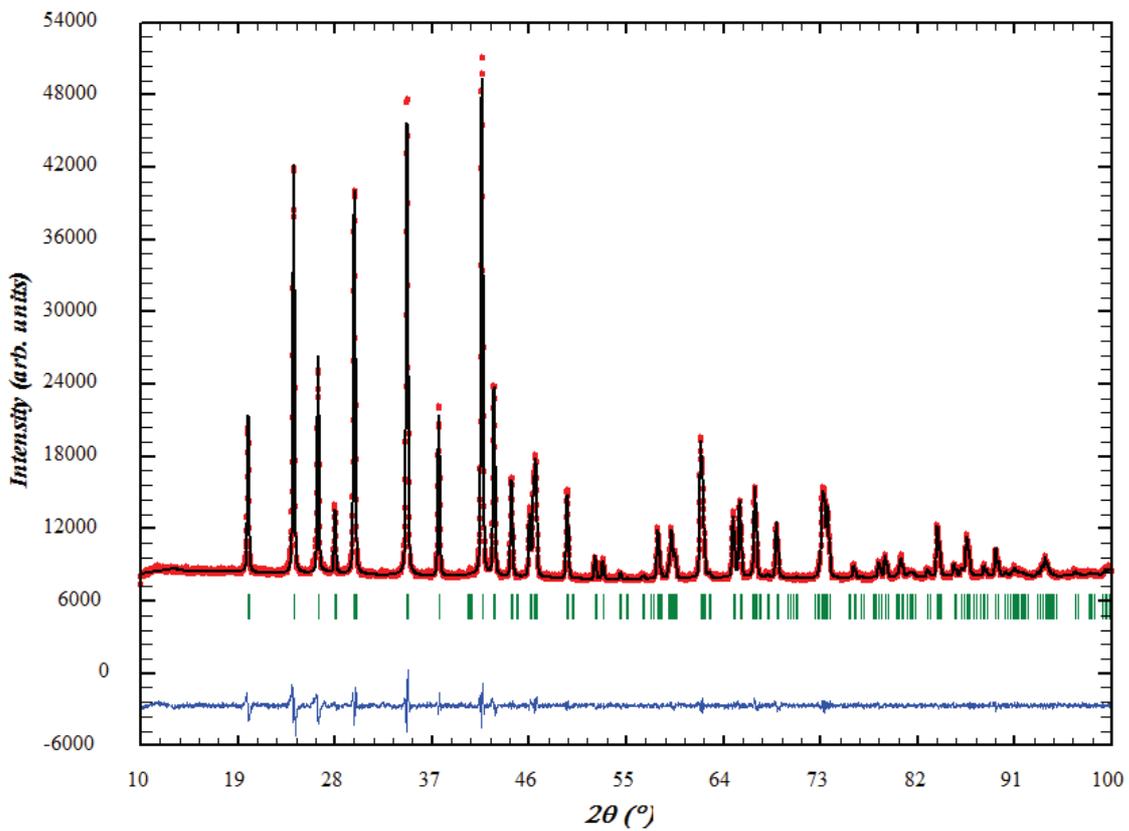


Figure 22 : Diffractogramme de la phase LiFePO<sub>4</sub>/C-Industriel ( $\lambda_{Co}=1,790 \text{ \AA}$ )

L'analyse des diffractogrammes permet de calculer et d'affiner les paramètres de maille des composites. Ces paramètres résumés dans le Tableau 6 sont très proches.

**Tableau 6 : Paramètres de maille calculés par la méthode Le Bail <sup>94</sup>**

Composé	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Chi <sup>2</sup>
LiFePO <sub>4</sub> /C	10,329 (1)	6,004(1)	4,694 (1)	5,23
LiFePO <sub>4</sub> /C-Industriel	10,326 (1)	6,000(1)	4,691 (1)	4,23
LiFePO <sub>4</sub> /C -1% ZrO <sub>2</sub>	10,325 (1)	6,007(1)	4,696 (1)	3,86
LiFePO <sub>4</sub> /C référence <sup>96</sup>	10,327	6,007	4,696	

### II.1.3.2 Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

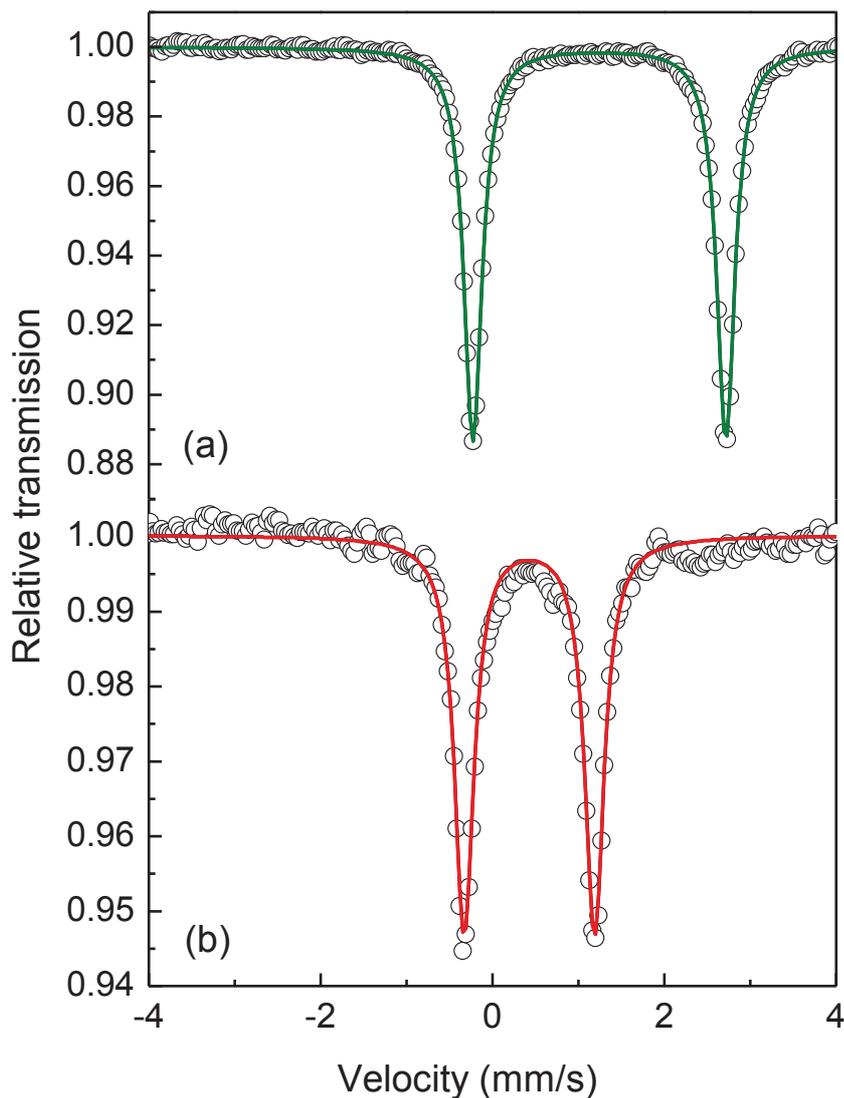


Figure 23 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{LiFePO}_4$  (a) et  $\text{FePO}_4$  (b) mesurés à température ambiante

Les spectres Mössbauer des phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  Hétérosite sont représentés sur la Figure 23. Le spectre Mössbauer de la phase  $\text{LiFePO}_4$  est constitué d'un doublet avec un déplacement isomérique  $\delta = 1,223$  mm/s et un éclatement quadripolaire  $\Delta = 2,960$  mm/s caractéristique de l'environnement du fer dans la structure olivine ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut spin dans le site octaédrique M2<sup>95, 97</sup>). Le spectre de la phase  $\text{FePO}_4$  est constitué d'un doublet avec un déplacement isomérique  $\delta = 0,447$  mm/s et un éclatement quadripolaire  $\Delta = 1,531$  mm/s (Tableau 7). Les valeurs des paramètres hyperfins publiées par *Andersson et al.*<sup>66</sup> pour la phase  $\text{FePO}_4$  obtenue par voie électrochimique sont en bon accord avec les nôtres (déplacement isomérique  $\delta = 0,424$  mm/s et éclatement quadripolaire  $\Delta = 1,520$  mm/s).

**Tableau 7 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  : déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)**

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C. (%)
$\text{LiFePO}_4$	1,223(2)	2,960(3)	0,269(2)	100
$\text{FePO}_4$	0,447(4)	1,531(2)	0,266(1)	100

L'éclatement quadripolaire de  $\text{FePO}_4$  est plus faible que celui observé pour  $\text{LiFePO}_4$  (Tableau 7) Pour comprendre cette différence il faut détailler l'origine de l'éclatement quadripolaire  $\Delta E_Q$  :

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

avec  $eq = V_{ZZ}$  : composante principale du gradient de champ électrique

$$q = (1 - \gamma_o) q_{lattice} + (1 - R) q_{valence}$$

$q_{lattice}$ : contribution des ligands

$q_{valence}$ : contribution des électrons de l'atome absorbeur

$$q_{valence} = q_{MO} + q_{cryst}$$

$q_{MO}$ : électrons dans orbitales moléculaires

$q_{cryst}$ : électrons dans couches incomplètes (Fe 3d)

Les contributions au gradient de champ électrique, responsable de l'éclatement quadripolaire sont divisées en trois parties :

- La première contribution  $q_{lattice}$  vient des charges sur les atomes voisins de l'atome Mössbauer. Elles sont considérées comme charges ponctuelles, les liaisons à ces atomes comme parfaitement ioniques. La répartition spatiale des électrons de valence dans les orbitales ne sont pas prises en compte.
- La deuxième contribution  $q_{MO}$  tient compte de ce qui a été négligé dans la première, c'est-à-dire des électrons de valence dans les orbitales assurant la liaison chimique

entre l'atome Mössbauer et ses voisins. Les charges électroniques dans ces orbitales peuvent contribuer au gradient de champ électrique quand l'octaèdre ou tétraèdre autour de l'atome Mössbauer est déformé (comme pour la première contribution). Ces orbitales peuvent également contribuer au gradient de champ électrique quand l'atome Mössbauer est lié à des atomes d'électronégativités différentes (ce qui a pour conséquence d'induire des populations électroniques inégales dans les différentes orbitales de valence et une répartition asymétrique des charges autour du noyau Mössbauer).

- La troisième contribution  $q_{\text{cryst}}$  est également de nature électronique. Elle ne concerne que les atomes à couches ou sous-couches électroniques incomplètes comme le  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

Le champ cristallin d'un octaèdre et d'un tétraèdre parfaits lève partiellement la dégénérescence des orbitales  $3d$  du fer. Elles sont scindées en un triplet généralement appelé  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) et un doublet  $e_g$  (orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) (Figure 24):

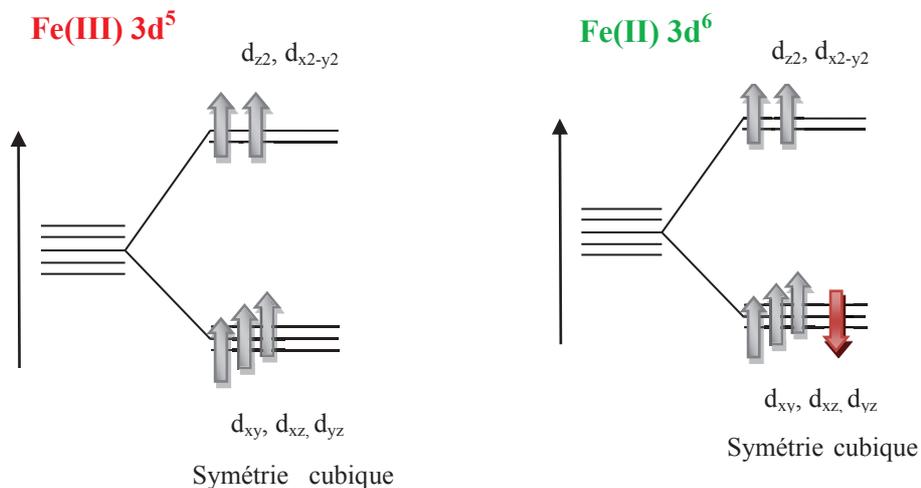
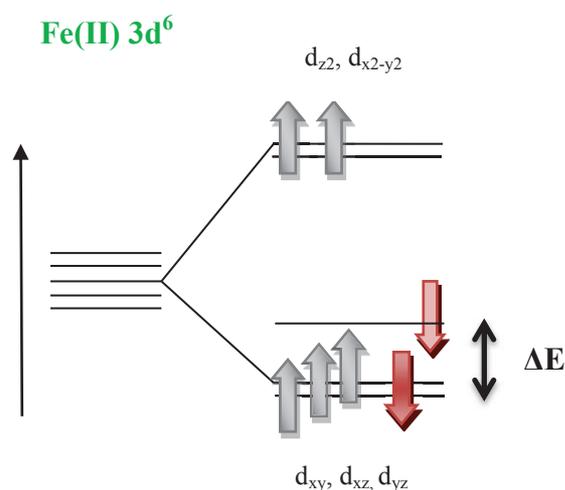


Figure 24 : représentation schématique des orbitales du  $\text{Fe}^{\text{III}}(3d^5)$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}(3d^6)$

Un  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a cinq électrons  $3d$  qui occupent, selon les règles de *Hund* ces orbitales d'une telle manière qu'il y ait un électron par orbitale. Pour un  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , les populations de ces orbitales sont donc égales et la répartition spatiale des électrons  $3d$  est de symétrie cubique, ils ne donnent pas de contribution au gradient du champ.

Le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a un électron de plus qui occupe le niveau 3d le plus bas. Dans un octaèdre parfait, l'état fondamental est le triplet  $t_{2g}$  qui reste dégénéré. Le sixième électron 3d occupe avec une même probabilité chacune de ces trois orbitales, leurs populations sont égales et la répartition spatiale des charges électroniques est toujours de symétrie cubique. Une distorsion de l'octaèdre lève cependant cette dégénérescence et l'état fondamental est constitué par une ou deux orbitales de l'ex-triplet  $t_{2g}$  (Figure 25).



**Figure 25 : Levée de dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$**

Le sixième électron occupe maintenant les orbitales de l'état fondamental, la répartition spatiale des charges électroniques n'est plus cubique et ce sixième électron donne une contribution au gradient de champ. Comme ces électrons sont les charges les plus proches du noyau (plus proches que les atomes voisins), c'est cette contribution qui est la plus importante de toutes, cela explique donc pourquoi l'éclatement quadripolaire est plus important pour le  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

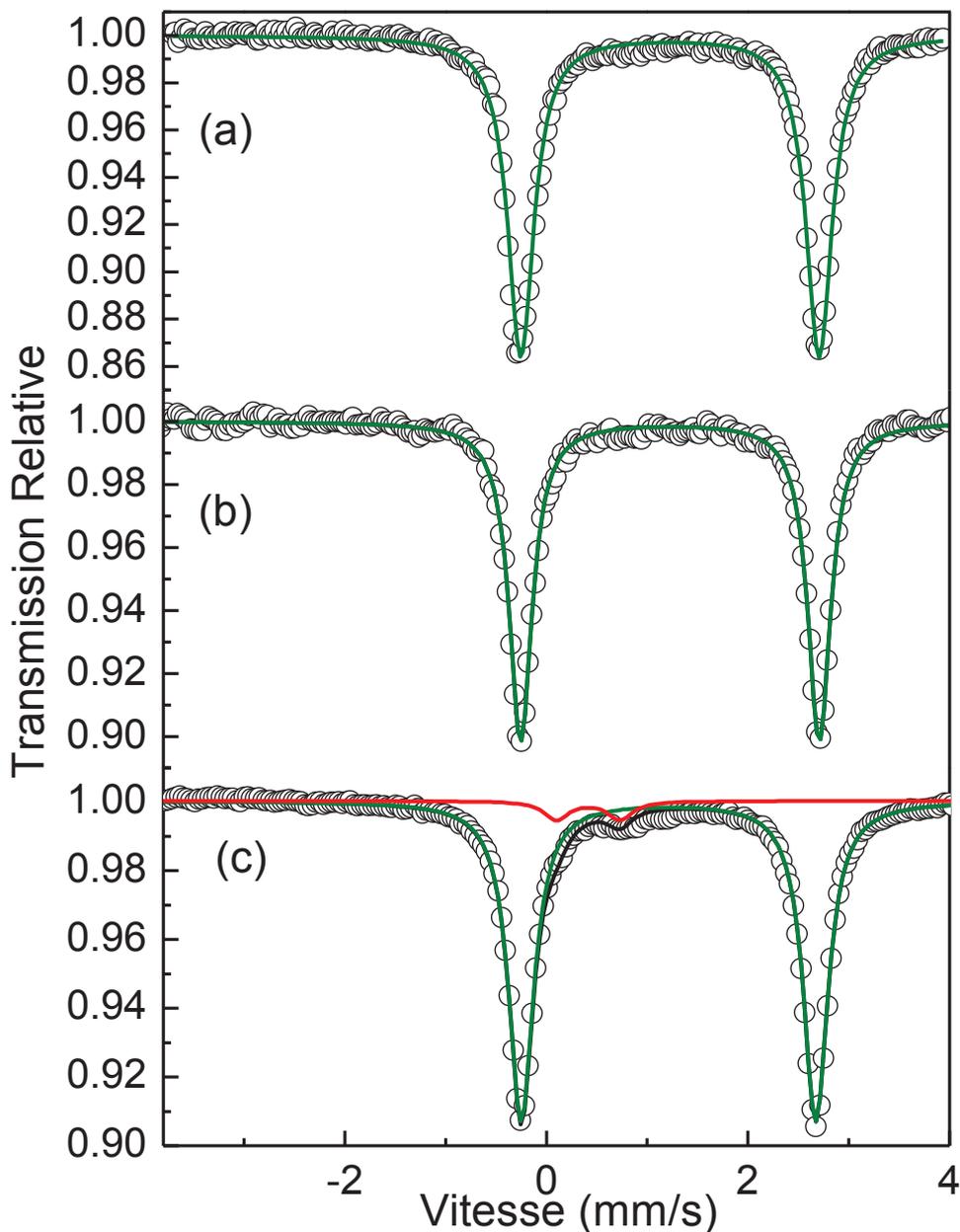


Figure 26 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (a),  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$ , (b) et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel (c) à température ambiante

La Figure 26 représente les spectres des composites préparés par voie céramique et du composite de provenance industrielle. Le doublet associé au  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans la structure olivine de  $\text{LiFePO}_4$  est représenté en vert sur les trois spectres. Pour les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$  les spectres sont constitués d'un seul doublet dont les paramètres hyperfins sont rassemblés dans le Tableau 8. Une deuxième composante attribuée à une espèce de type  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , représentée ici en rouge a été également identifiée pour le composé  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel. Cette espèce est caractérisée par les paramètres suivants : un déplacement isomérique  $\delta = 0,414 \text{ mm/s}$  et un éclatement quadripolaire  $\Delta = 0,630 \text{ mm/s}$ . L'identification de cette phase qui représente 5 % du sous spectre va être discutée.

Tableau 8 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (a),  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -1%  $\text{ZrO}_2$  (b) et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel (c): déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	1,224(5)	2,962(9)	0,275(1)	100
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -1% $\text{ZrO}_2$	1,223(5)	2,960(9)	0,285(2)	100
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ - Industriel	1,211(5)	2,922(9)	0,298(2)	95
	0,414(0)	0,630(4)	0,298(3)	5

Les données de la littérature correspondant aux valeurs des paramètres hyperfins des phases contenant du fer (phosphure, phosphate  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , orthophosphate  $(\text{PO}_3)^-$ , pyrophosphate  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ , oxydes, fluorure, intermétallique) ont été recensées dans des diagrammes (Figure 27 et Figure 28). Les paramètres ont été classés en fonction du degré d'oxydation du fer présent dans les phases ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ).

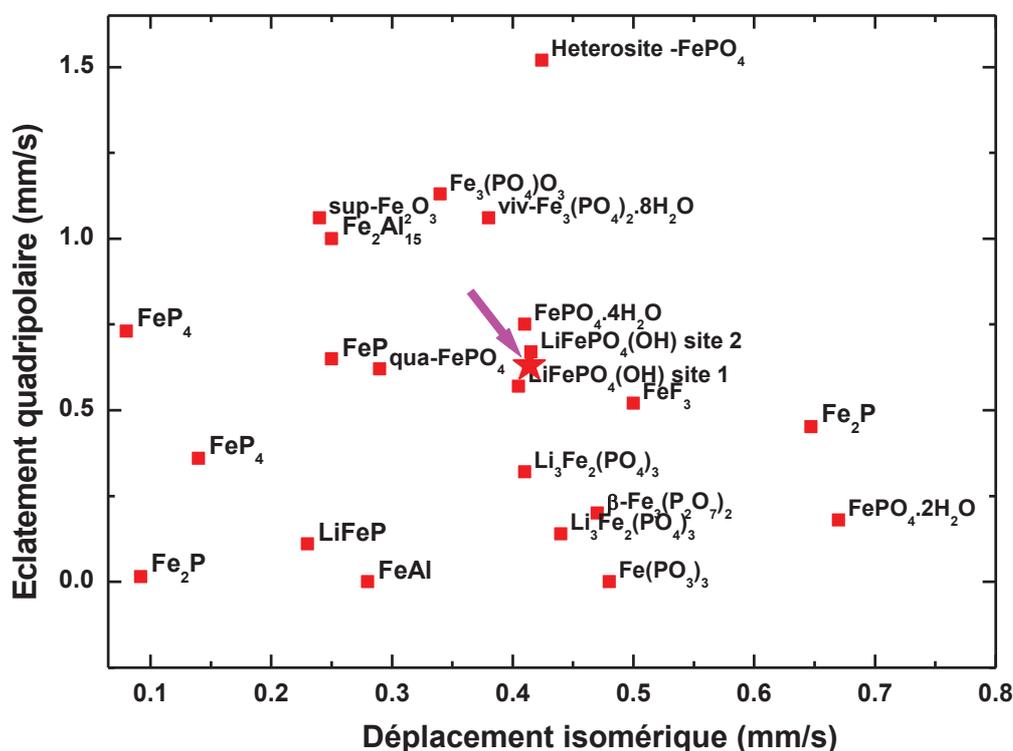


Figure 27 : Cartographie des paramètres Mössbauer dans le domaine  $\text{Fe}^0$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (composante associée au composé  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel représentée par une étoile rouge)

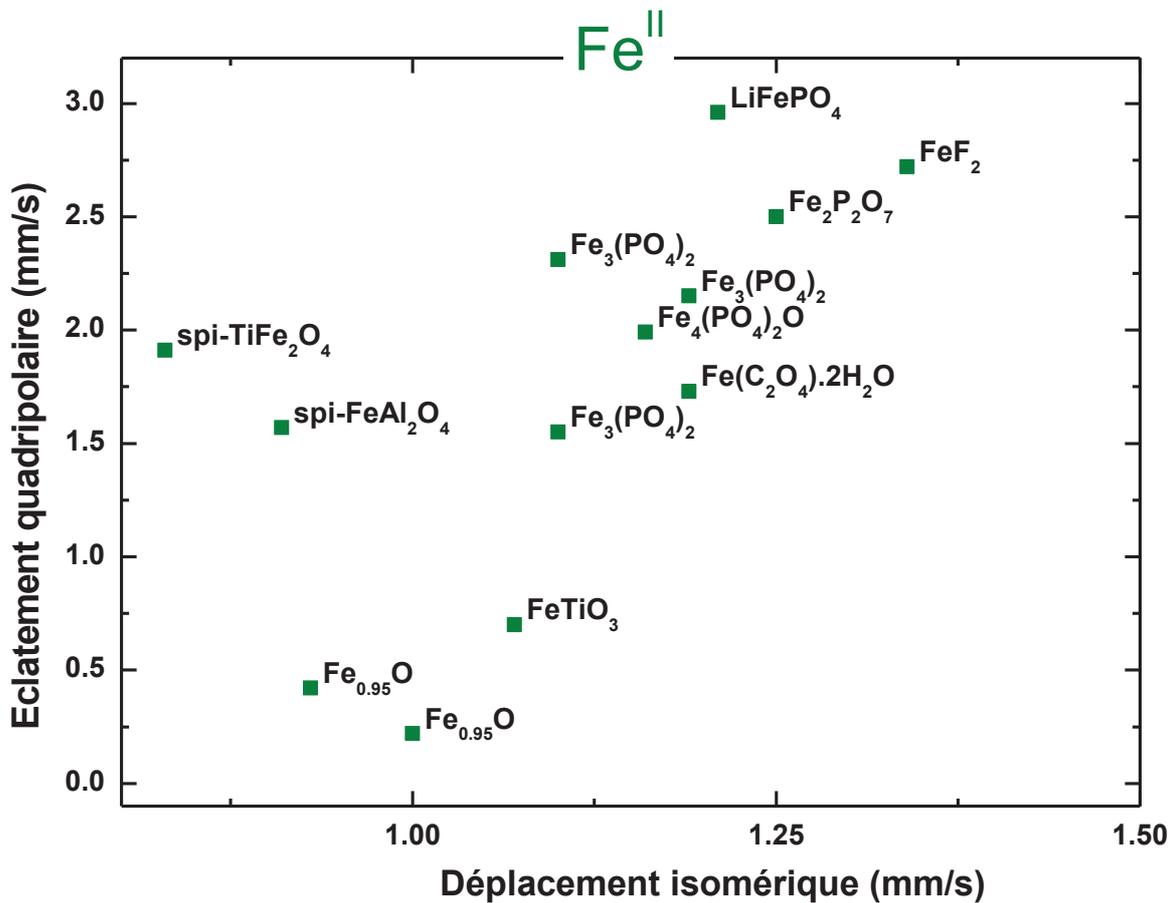


Figure 28 : Cartographie des paramètres Mössbauer dans le domaine Fe<sup>II</sup>

La Figure 27 présente les composés de type Fe<sup>0</sup> et Fe<sup>III</sup>, tandis que la Figure 28 recense les espèces de type Fe<sup>II</sup>.

Les paramètres de la phase supplémentaire (contribution relative de 5%) présente dans le composite LiFePO<sub>4</sub>/C-Industriel (déplacement isomérique de  $\delta = 0,414$  mm/s et éclatement quadripolaire de  $\Delta = 0,630$  mm/s) sont représentés par une étoile magenta sur le diagramme de la Figure 27. A partir des données de la littérature reportées sur le diagramme, on remarque que les paramètres de cette phase sont très proches des paramètres hyperfins associés aux deux sites de la phase tavorite LiFePO<sub>4</sub>(OH).

Il est important de noter que lors de la synthèse du composite LiFePO<sub>4</sub>/C, une phase supplémentaire de type phosphure de fer attribuée à Fe<sub>2</sub>P a parfois été détectée par spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup>Fe (Figure 29).

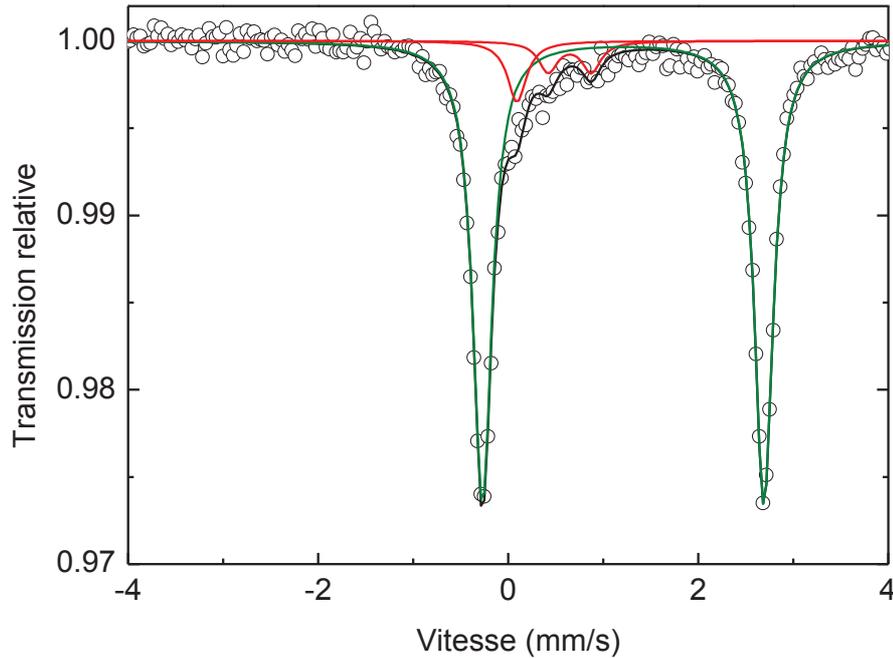


Figure 29 : Spectre Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  d'un composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  synthétisée sous flux important d' $\text{Ar}/\text{H}_2$  (0,05 l/min)

Le spectre du composite a été affiné avec la composante  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ainsi que les deux composantes de  $\text{Fe}_2\text{P}$  relatives à ses deux sites cristallographiques<sup>98</sup> (représentées en rouge sur le spectre). Les paramètres hyperfins de la phase  $\text{Fe}_2\text{P}$  sont en bon accord avec ceux donnés dans la littérature<sup>98</sup>. Le flux d' $\text{Ar}/\text{H}_2$  a dû être optimisé pour éviter la formation de ce phosphore. Un débit de 0,05 l/min de gaz était trop important, il a dû être réduit à 0,01 l/min. La formation de phosphore de fer  $\text{Fe}_2\text{P}$  *in situ* lors de la synthèse de composites a également été observée par *Rho et al.*<sup>96</sup> qui a proposé un mécanisme de formation :



Tableau 9 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et  $\text{Fe}_2\text{P}$ : déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)	Identification
	1,224(5)	2,960(5)	0,279(2)	88,4	$\text{LiFePO}_4$
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	0,092(3)	0,015(4)	0,241(0)	5,8	$\text{Fe}_2\text{P}$ (site 1)
	0,647(2)	0,452(3)	0,241(0)	5,8	$\text{Fe}_2\text{P}$ (site 2)

### II.1.3.3 Microscopie électronique à balayage

Les mesures de Microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur les équipements (HITACHI 4800S) du plateau technique commun ICGM-IEM.

Les composés  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage aux grossissements de  $\times 10000$  et  $\times 20000$  (Figure 30). On observe des agglomérats de petites particules pour  $\text{LiFePO}_4$  autour de 100 nm. La poudre de  $\text{FePO}_4$  présente des agglomérats de très petites particules inférieures à celles de  $\text{LiFePO}_4$  comme si la délithiation avait pour effet un « broyage chimique » des particules.

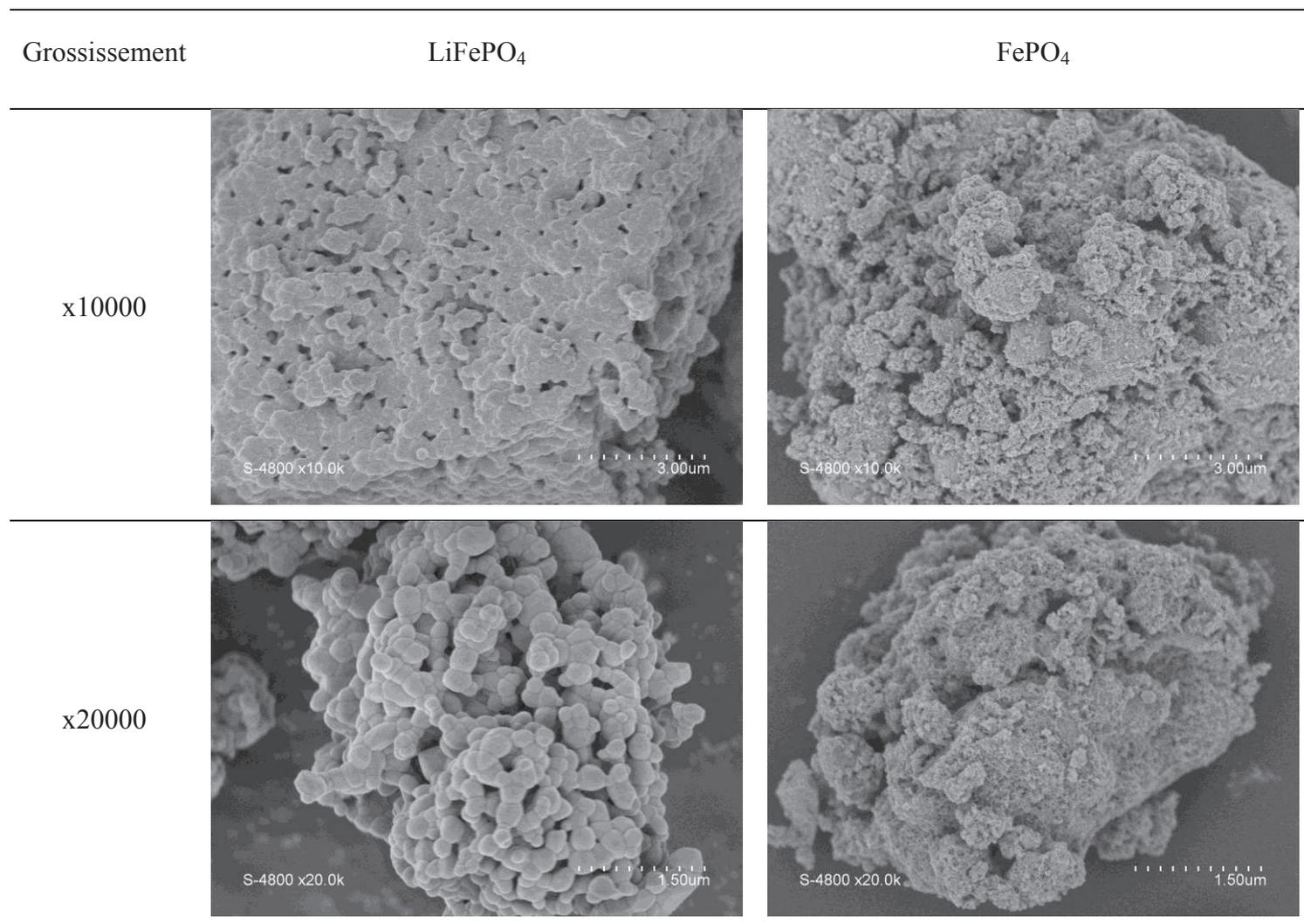
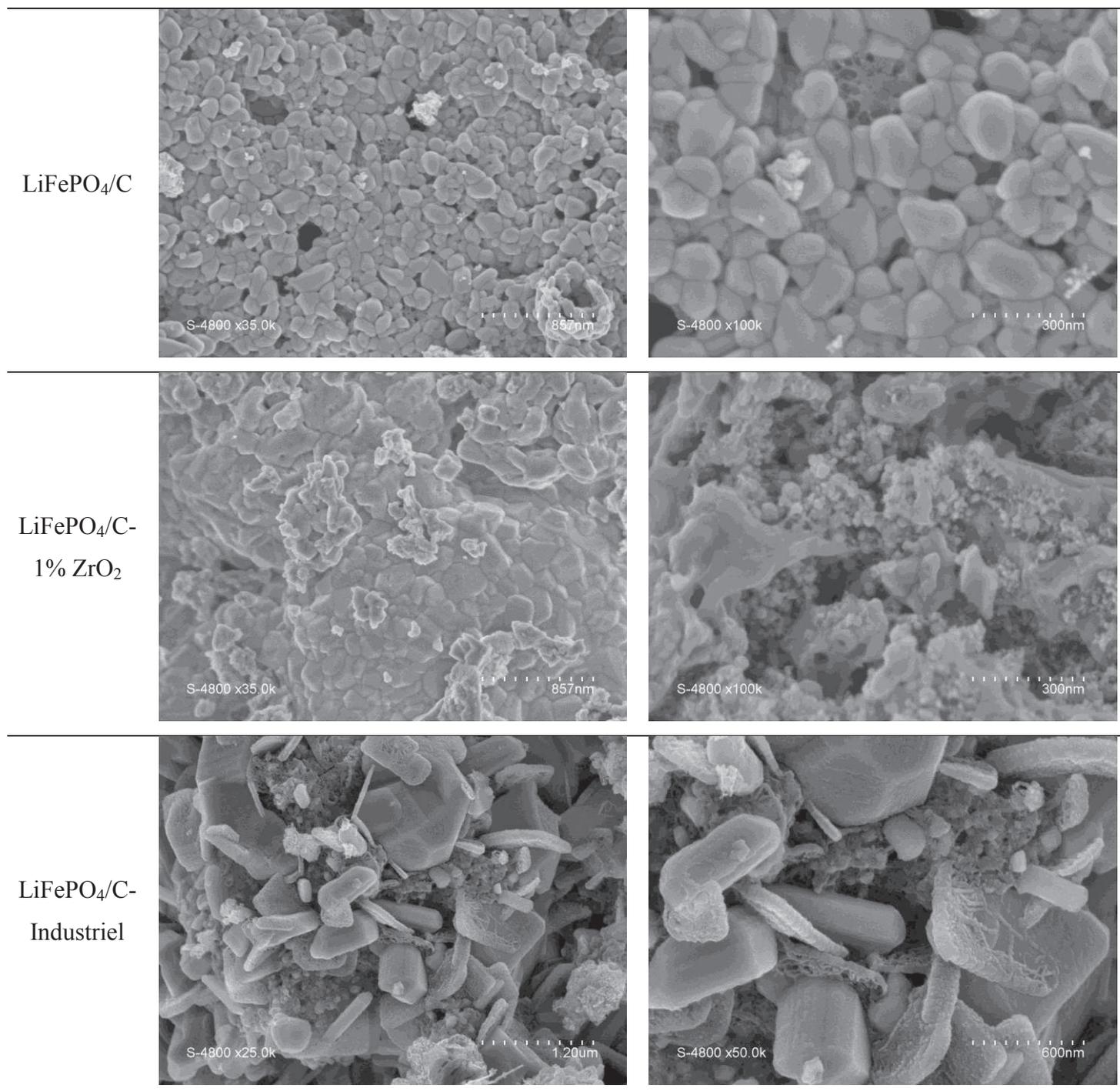


Figure 30 : Clichés de microscopie électronique à balayage de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$

La morphologie des trois composites a été analysée par microscopie électronique à balayage à différents grossissements (Figure 31). Les images des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C} - 1\% \text{ZrO}_2$  sont représentés aux grossissements de  $\times 35000$  et  $\times 100000$ , contre  $\times 25000$  et  $\times 50000$  pour  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel.



**Figure 31 : Clichés de microscopie électronique à balayage de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C} - 1\% \text{ZrO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel**

Pour les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C} - 1\% \text{ZrO}_2$  des agglomérats de petites particules distribués de façon homogène caractéristiques des synthèses par voie céramique. La taille de ces agglomérats de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  est comprise entre 100 et 150 nm. Les particules du composé  $\text{LiFePO}_4/\text{C} - 1\% \text{ZrO}_2$  semblent relativement inférieures quand on compare les deux clichés au grossissement  $\times 100000$ . Les dépôts des résidus du précurseur carboné décomposé lors du traitement thermique sont également visibles. La morphologie du composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ - Industriel est différente des deux premiers synthétisés par voie céramique, en effet les formes des particules sont bien définies : plaquette, prisme et bloc (Figure 32). La morphologie des cristaux de  $\text{LiFePO}_4$ -industriel est similaire à ceux qui sont synthétisés par voie hydrothermale comme cela a pu être représentée par des simulations théoriques<sup>99</sup>.

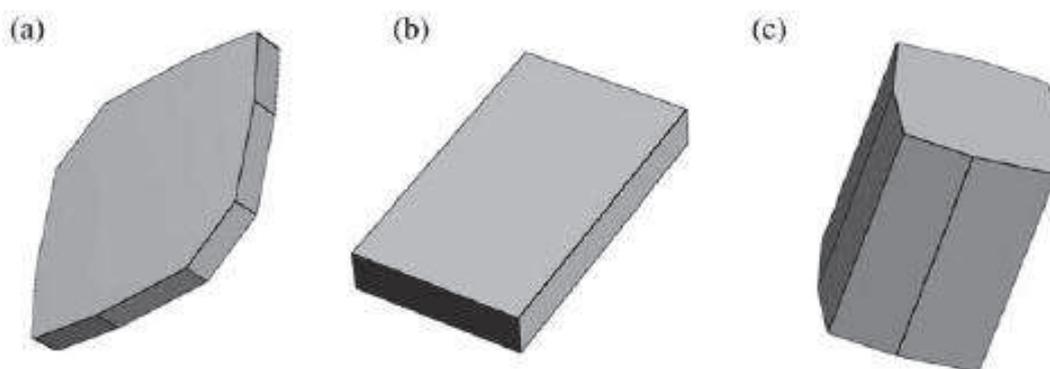


Figure 32 : Diagrammes schématiques de la morphologie des cristaux de  $\text{LiFePO}_4$ <sup>99</sup> : plaquette hexagonale (a), prisme rectangulaire (b) et bloc (c)

#### II.1.4 Etude dynamique du réseau de $\text{LiFePO}_4$ et $\text{FePO}_4$

Dans l'objectif d'extraire les propriétés de réseau de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ , une étude par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à basse température a été envisagée. Dans cette étude, la phase  $\text{LiFePO}_4$  non carbonée a été utilisée ainsi que la phase  $\text{FePO}_4$  Heterosite obtenue par oxydation chimique.

La dépendance en température de l'absorption Mössbauer permet d'extraire les propriétés dynamiques d'un atome de fer dans un environnement défini.

Ces propriétés sont représentées par deux paramètres :

- La température de réseau  $\theta_M$  qui reflète la force des liaisons chimiques mises en jeu par l'atome Mössbauer et ses proches voisins.
- Le facteur de Lamb-Mössbauer ( $f$ ), probabilité d'émission/absorption de rayonnement  $\gamma$  qui représente la fraction d'atomes effectuant la transition nucléaire sans recul, il est également appelé fraction résonante

La fraction résonante  $f$ :

Il existe dans les solides une fraction  $f$  des atomes qui émet (ou absorbe) le rayonnement  $\gamma$  sans recul de noyau et sans élargissement thermique. Pour le reste des atomes,  $(1-f)$ , la transition est perturbée par l'énergie de recul et il y a élargissement dû à la variation des vitesses de vibration au moment de la transition et au spectre de fréquence du solide.

- La probabilité d'émission ou d'absorption sans recul (valeur de  $f$ ) augmente quand la température diminue.
- Plus la température de Debye du cristal est élevée, plus la probabilité de l'effet Mössbauer est grande.
- La spectrométrie Mössbauer peut s'appliquer pour des faibles énergies car la valeur de  $f$  diminue rapidement avec l'augmentation de l'énergie de la radiation  $\gamma$ .

#### **II.1.4.1 Partie expérimentale**

Pour les échantillons  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ , les spectres Mössbauer ont été enregistrés en fonction de la température en mode d'accélération constante en géométrie de transmission. Le refroidissement de l'échantillon se fait à l'aide d'un cryostat sous balayage d'azote liquide permettant de couvrir le domaine de température qui est souhaité.

Les spectres du composé  $\text{LiFePO}_4$  dans le domaine de température  $77 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  sont représentés Figure 33 et ceux de  $\text{FePO}_4$  dans le domaine de température  $130 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  sont représentés Figure 34. Le composé  $\text{FePO}_4$  n'a pas été analysé en dessous de la température de 130 K car sa température de transition magnétique se situe à  $125 \text{ K}^{100}$ .

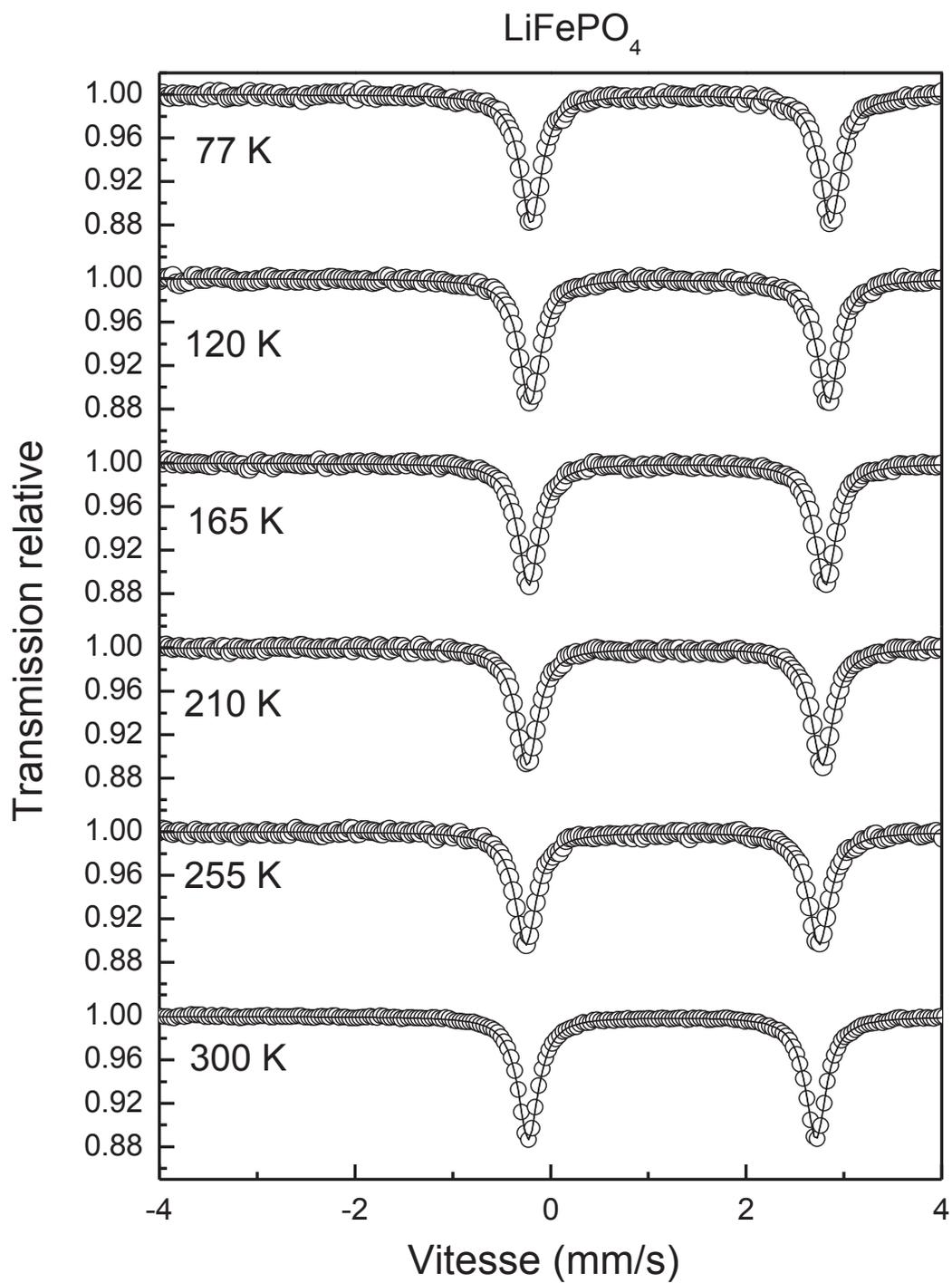


Figure 33 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{LiFePO}_4$  dans le domaine de température  $77 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$

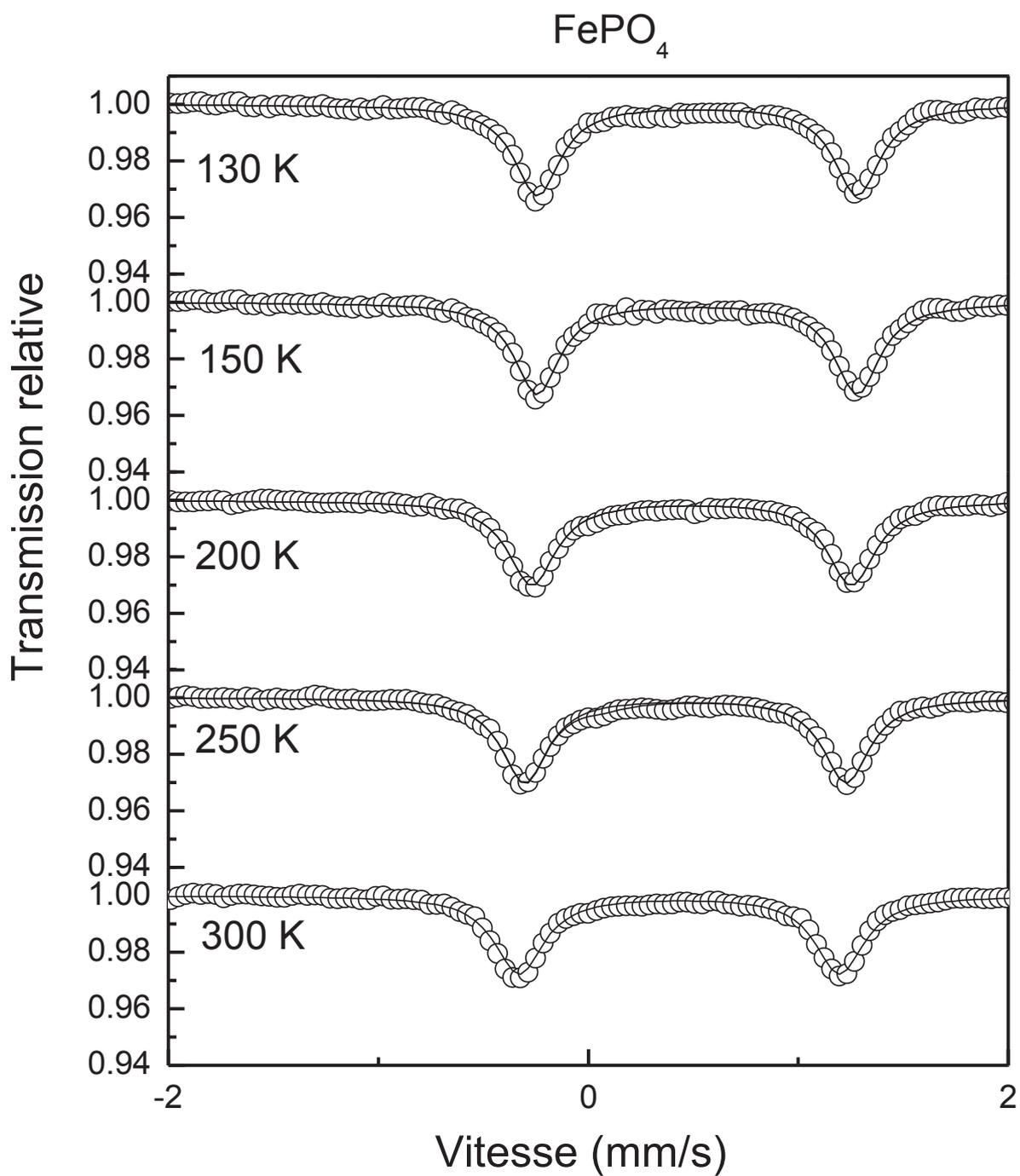


Figure 34 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{FePO}_4$  dans le domaine de température  $130 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$

### II.1.4.2 Evolution des paramètres hyperfins et de l'absorption

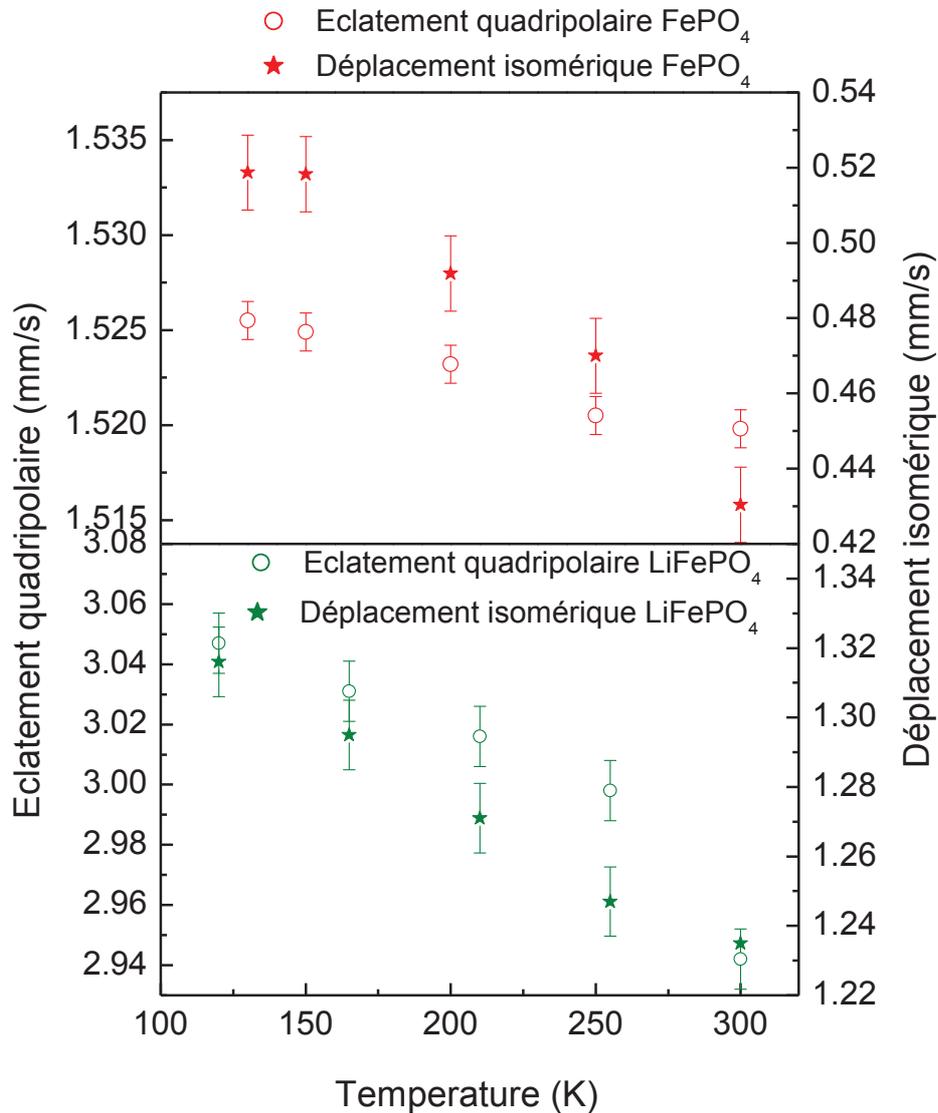


Figure 35 : Evolution des paramètres Mössbauer hyperfins de FePO<sub>4</sub> et LiFePO<sub>4</sub>

La Figure 35 représente les évolutions de l'éclatement quadripolaire et du déplacement isomérique de LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub>. Le déplacement isomérique des deux phases diminue avec la température. L'éclatement quadripolaire du Fe<sup>II</sup> diminue plus fortement avec la température (4,6 % entre 300K et 150K) que celui du Fe<sup>III</sup> qui diminue très faiblement (0,32 % entre 300 et 130K). Pour comprendre ces évolutions d'un point de vue fondamental il faut remonter à la structure des orbitales du fer.

Comme vu précédemment, une distorsion de l'octaèdre lève la dégénérescence des orbitales du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et l'état fondamental est constitué par une ou deux orbitales de l'ex-triplet  $t_{2g}$  :

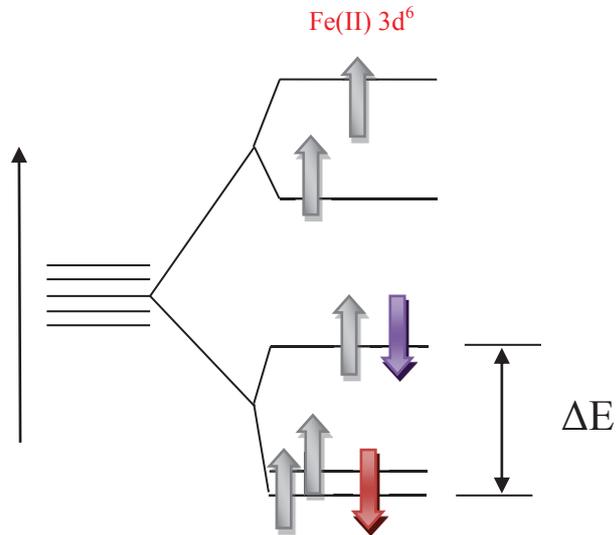


Figure 36 : Distorsion des orbitales  $\text{Fe}^{\text{II}}(3d^6)$

Une température croissante excite le sixième électron 3d qui va progressivement occuper le premier état excité. Les populations des trois orbitales de plus basse énergie deviennent de plus en plus équilibrées et l'éclatement quadripolaire diminue. On observe ce phénomène sur les séries de spectres en fonction de la température (Figure 35).

La variation du déplacement isomérique avec la température est liée à l'effet Doppler du second ordre. Il existe un terme supplémentaire au déplacement isomérique, provenant de la vitesse quadratique moyenne du déplacement des atomes différente de zéro (effet Doppler relativiste du second ordre). Cet effet se traduit par un déplacement global des raies Mössbauer qui dépend de la température. Pour comprendre cela, il faut remonter à l'expression du déplacement isomérique :

$$\delta(T) = \delta_0 + \frac{1}{2} \frac{\langle v_{st}^2 \rangle}{2} - \frac{1}{2} \frac{\langle v_a^2(T) \rangle}{c}$$

avec  $\langle v_{st}^2 \rangle$  et  $\langle v_a^2(T) \rangle$  les vitesses de vibration des atomes résonnants dans la source et dans l'échantillon étudié.

Il faut noter que  $\delta_0$ , déplacement isomérique, est supposé ne pas dépendre de la température ; cette condition est bien réalisée à haute température, en l'absence de changement de phase. Les expressions mathématiques des atomes résonnants sont décrites dans la limite basse et haute températures respectivement :

$$\langle v^2 \rangle_{B.T} = \frac{9k_B\theta_D}{8M} \left[ 1 + \frac{8\pi^4}{15} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \right]$$

$$\langle v^2 \rangle_{H.T} = \frac{3k_B T}{M}$$

La relation de  $\delta$  pour les hautes températures donne :

$$\delta(T) = \delta_0 + \frac{1}{2} \frac{\langle v_{st}^2 \rangle}{2} - \frac{3k_B T}{2M_c} - \left( \frac{1}{8} \frac{\hbar}{k_B} \langle \Omega^2 \rangle \right) \frac{1}{T} + \dots$$

Il est clair que dans le domaine haute température,  $\delta(T) + \frac{3k_B T}{2M_c}$  varie linéairement en fonction de  $1/T$ . L'ordonnée à l'origine de la droite correspondante donne la valeur de la

constante  $\delta_0 + \frac{1}{2} \frac{\langle v_{st}^2 \rangle}{2} = A$

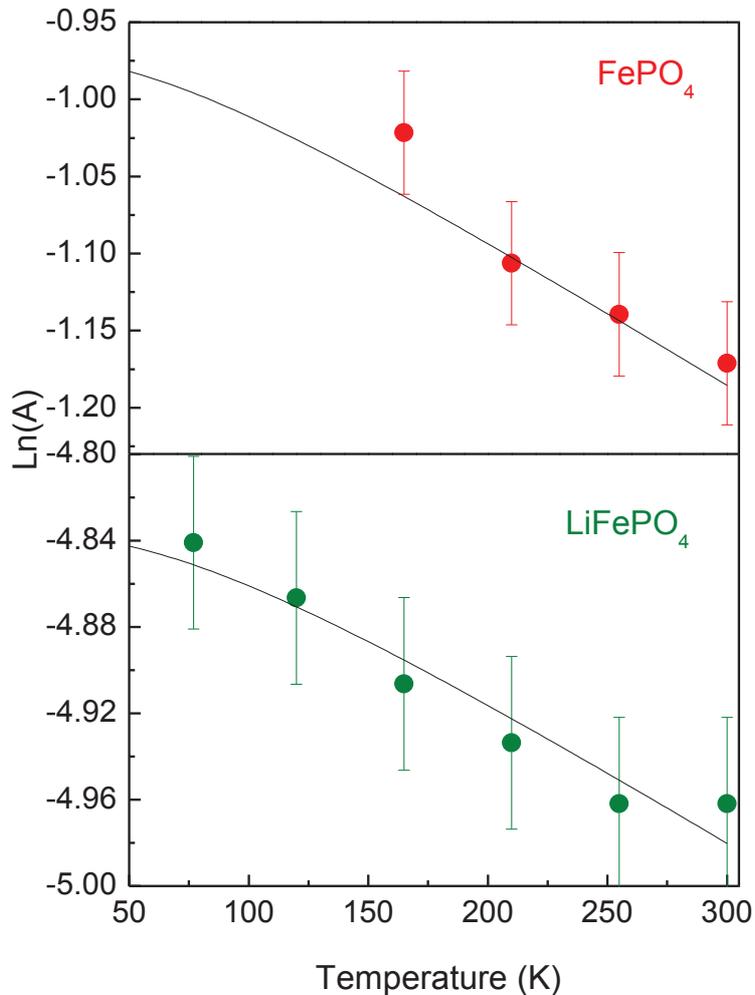


Figure 37 : Evolution de l'absorption avec la température pour FePO<sub>4</sub> et LiFePO<sub>4</sub>

L'absorption des spectres diminue avec l'augmentation de la température (Figure 37). Elle permet la détermination de la température de Debye qui traduit la rigidité du réseau.

#### II.1.4.3 Température de Debye et facteur $f$

Le coefficient  $f$  de Lamb-Mössbauer caractérise directement la probabilité de création ou d'annihilation de phonons par les atomes émetteurs ou absorbants. Il est lié au déplacement quadratique moyen des atomes au cours de leurs vibrations. Il est calculé en se basant sur le modèle de Debye qui considère que  $N$  atomes sont équivalents à une assemblée de  $3N$  oscillateurs harmoniques. La fraction  $f$  peut être déduite de la probabilité de transition sans modification de l'état vibratoire du réseau et exprimée par :

$$f = \exp[-K^2 \langle x^2 \rangle]$$

$$\text{où : } K^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{E_\gamma^2}{(hc)^2}$$

$\langle x^2 \rangle$  est la valeur quadratique moyenne de la composante de l'amplitude vibrationnelle du noyau dans la direction du rayonnement  $\gamma$ .

$$f = \exp \left[ \frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(hc)^2} \right]$$

Si on considère que le solide est constitué de « n » atomes équivalents à un ensemble de 3N oscillateurs harmoniques (modèle de Debye), l'expression générale de  $f$  déduite du calcul de déplacement quadratique moyen est la suivante :

$$f = \exp\left(-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D}\right) \left[ 1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y dy}{e^y - 1} \right]$$

où  $y = \frac{h\Omega}{k_B T}$ ,  $\Omega$  étant la fréquence du mode de vibration,  $k_B$  la constante de

Boltzmann, T la température et  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$\theta_D$  est la température de Debye définie par :  $h\theta_D = k_B\Omega_D$

avec  $E_R$ : énergie de recul du noyau

❖ *Pour les basses températures* : ( $T \ll \theta_D$ ), la limite supérieure  $\frac{\theta_D}{T}$  devient très grande

et on prend comme valeur de l'intégrale  $\frac{\pi^2}{6}$  d'où :

$$f_{B.T} \rightarrow \exp \frac{-3E_R}{2k_B\theta_D} \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \right]$$

❖ *Aux hautes températures* « y » est une variable qui reste petite et en effectuant une intégration approximative par développement sous le signe somme on obtient :

$$f_{H.T} \rightarrow \exp \left[ -\frac{6E_R T}{k_B \theta_D^2} \right]$$

Si on exprime  $E_R$  en fonction de l'énergie des rayons  $\gamma$  l'expression de  $f_{H.T}$  devient :

$$f \cong \exp\left[\frac{-3E_\gamma^2 T}{k_B M c^2 \theta_D^2}\right]$$

L'amplitude des pics de résonance «  $\varepsilon$  » est proportionnelle au facteur de Lamb-Mössbauer selon l'expression :

$$\varepsilon = n a_0 \sigma_0 f$$

où «  $n$  » est le nombre d'atomes Mössbauer par unité de surface :

«  $a_0$  » l'abondance naturelle de l'isotope Mössbauer

«  $\sigma_0$  » la section efficace

D'autre part, pour un absorbeur « fin », l'aire du pic de résonance qui est de type lorentzien est donnée par :

$$A = \frac{\varepsilon}{2\pi} \Gamma$$

A partir des équations précédentes on peut écrire :  $\text{Ln}A = \text{Ln} \frac{\Gamma}{2\pi} + \text{Ln}\varepsilon$

$$\frac{d\text{Ln}A}{dT} = \frac{d\text{Ln}\varepsilon}{dT} = \text{cte} * \frac{d\text{Ln}f}{dT}$$

On peut donc considérer avec une bonne approximation que la variation de «  $f$  » peut être représentée par celle de «  $A$  »<sup>101</sup>:

$$\frac{d\text{Ln}A}{dT} = \frac{d\text{Ln}f}{dT} \text{ on en déduit : } \frac{d\text{Ln}A}{dT} = \frac{-6E_R}{k_B \theta_D^2} = \frac{-3E_\gamma^2}{k_B M c^2 \theta_D^2}$$

*Herber*<sup>102, 103</sup> propose de remplacer «  $\theta_D$  » par une température de réseau «  $\theta_M$  » plus adaptée à la notion de mouvement et selon que l'on utilise la masse de l'atome Mössbauer libre ou la masse effective vibrante, calculée précédemment, l'équation peut s'écrire :

$$\frac{d\text{Ln}A}{dT} = \frac{-3E_\gamma^2}{k_B M c^2 \theta_M^2} \text{ ou bien } \frac{d\text{Ln}A}{dT} = \frac{-3E_\gamma^2}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta_M^2}$$

$M_{\text{eff}}$  représente la masse effective impliquée dans le processus de recul due à l'absorption de la radiation gamma avec l'énergie  $E_0$  (14,4 keV pour  $^{57}\text{Fe}$ , 23,9 keV pour  $^{119}\text{Sn}$ ).

Dans l'approximation « aux hautes températures » l'expression du facteur  $f$  peut se simplifier<sup>104</sup> :

$$f(T) = \exp\left(\frac{-136,38T}{\theta_M^2}\right)$$

Une deuxième méthode de détermination tenant compte de l'expression complète de  $f$  a été effectuée. Les valeurs calculées tiennent compte de tous les points expérimentaux.

Les températures de Debye et les facteurs  $f$  à la température de 300K (avec et sans approximation) sont récapitulés dans le Tableau 10.

Les valeurs du facteur  $f$  à 300K ainsi que de la température du réseau de  $\text{LiFePO}_4$  calculées par *Van Alboom et al.*<sup>105</sup> sont également représentées dans le Tableau 10. Le domaine de température utilisé est compris entre 8K et 800K<sup>105</sup> (12 valeurs de températures) et il tient compte dans son calcul de l'intégralité de l'équation, ces valeurs font donc office de référence.

**Tableau 10 : Valeurs des températures de Debye et du facteur f à 300K pour  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$**

	$\theta_M$ $\text{LiFePO}_4$ (K)	$\theta_M$ $\text{FePO}_4$ (K)	$f_{300\text{K}}$ $\text{LiFePO}_4$	$f_{300\text{K}}$ $\text{FePO}_4$
Valeurs calculées sans approximation « aux hautes températures »	405±10	424±14	0,769±0,019	0,788±0,050
Valeurs calculées avec approximation « aux hautes températures » <sup>104</sup>	336±15	359±9	0,729±0,019	0,770±0,060
Valeurs publiées par <i>Van Alboom et al.</i> <sup>105</sup>	418 ± 10		0,785	

Les valeurs calculées sans approximation «aux hautes températures» pour  $\text{LiFePO}_4$  sont plus proches de celles publiées par Van Alboom et al.<sup>105</sup> par rapport à celles calculées avec approximation «aux hautes températures»<sup>104</sup>. En effet les valeurs de  $\theta_M$  et  $f_{300K}$  calculées sont de  $405 \pm 10$  K et  $0,801 \pm 0,019$  contre respectivement  $418 \pm 10$  K et  $0,785$  pour celles calculées par Van Alboom et al.<sup>105</sup>.

Les valeurs de  $\theta_M$  de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  donnent des informations sur la nature des liaisons chimiques. La valeur de  $\theta_M$  plus élevée de  $\text{FePO}_4$  par rapport à  $\text{LiFePO}_4$  suggère des liaisons plus covalentes, en accord avec les longueurs de liaisons plus courtes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$  ( $2,04\text{\AA}$ ) par rapport à  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}$  ( $2,17\text{\AA}$ ).

Les valeurs des facteurs  $f$  de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  permettront de quantifier la contribution des espèces  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  déduites de l'aire des sous spectres Mössbauer lors de l'étude operando de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ .

D'autres techniques comme la spectroscopie Raman et infrarouge donne des informations locales sur la nature de la liaison Fe-O. Par exemple la bande localisée à  $631\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{LiFePO}_4$  se déplace à  $640\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{FePO}_4$ <sup>106</sup>. Cette bande est attribuée à l'octaèdre  $\text{FeO}_6$  couplé au tétraèdre  $\text{PO}_4$ . La fréquence est donnée dans une première approximation par l'expression :

$$\nu = \frac{1}{2} \pi \left( \frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où  $k$  est la constante de force qui reflète la force de la liaison (où le caractère covalent) et  $m$  la masse de l'oscillateur. La variation de fréquence entre les deux phases correspond à une augmentation de la force de liaison. Cette augmentation est en bon accord avec nos valeurs calculées de  $0,769 \pm 0,019$  pour  $\text{LiFePO}_4$  et  $0,788 \pm 0,050$  pour  $\text{FePO}_4$ .

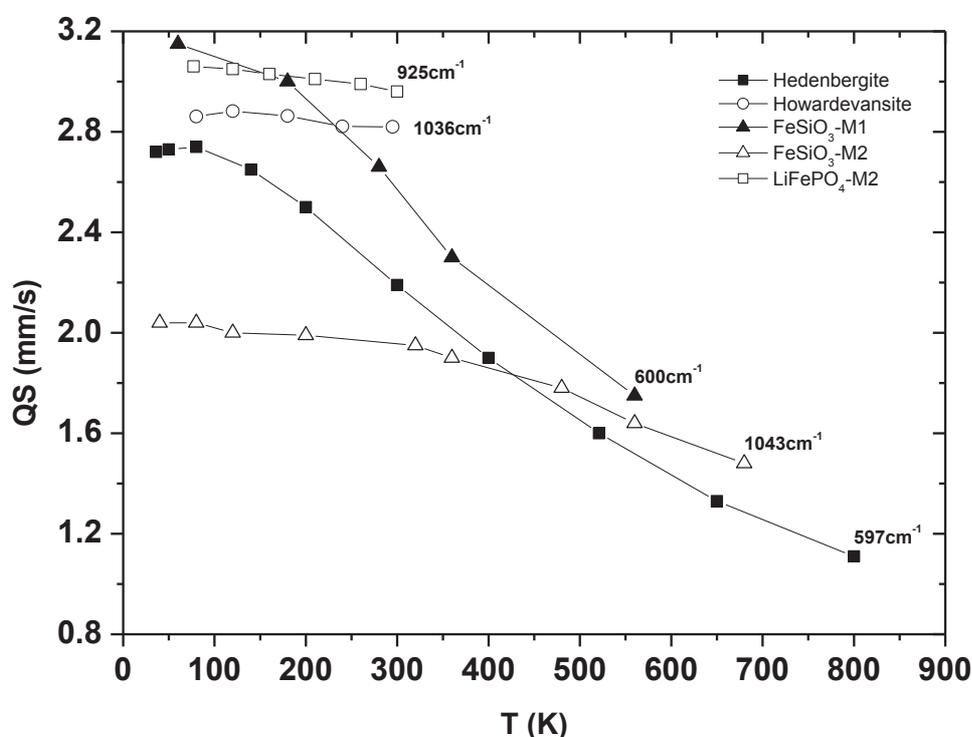
#### II.1.4.4 Eclatement quadripolaire et champ cristallin

L'éclatement quadripolaire (QS) est sensible à la nature des ligands et à la force du champ cristallin. Si cette force est faible par rapport à l'énergie d'interaction électronique, l'occupation des orbitales 3d du fer va donner un état de spin haut (HS)<sup>107</sup>. Ceci est observé dans le cas du Fe<sup>II</sup> dans un environnement octaédrique dont la configuration électronique est ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ). L'environnement du fer présente alors une légère dissymétrie et s'écarte de l'octaèdre parfait « FeO<sub>6</sub> » de symétrie O<sub>h</sub>. Il peut y avoir une levée de dégénérescence des niveaux les moins énergétiques  $t_{2g}$  ( $|xy\rangle, |yz\rangle, |xz\rangle$ ) conduisant parfois à une symétrie axiale D<sub>4h</sub>. C'est cette hypothèse simplifiée où le couplage spin-orbite est négligé dans un premier temps et est retenu pour la suite. Deux cas se présentent alors selon que l'effet Jahn-Teller induit une élongation (le plus souvent rencontré) ou une contraction des liaisons axiales (études sous pression). Si le cas d'une élongation des liaisons axiales est considéré, c'est le niveau  $|xy\rangle$  qui se stabilise par rapport aux niveaux  $|yz\rangle$  et  $|xz\rangle$  doublement dégénérés. *Webb*<sup>108</sup> a introduit un facteur de pondération dépendant de la température selon une distribution de Boltzmann qui rend compte du peuplement des niveaux énergétiques et l'éclatement quadripolaire suit alors une loi du type :

$$QS(T) = QS_0 \frac{1 - e^{-\Delta E/kT}}{1 + 2e^{-\Delta E/kT}}$$

Dans cette expression,  $\Delta E$  représente la séparation énergétique entre le niveau  $|xy\rangle$  et les niveaux  $|yz\rangle$  et  $|xz\rangle$ . Pour des valeurs autour de 500cm<sup>-1</sup>, de grandes variations de l'éclatement quadripolaire sont observées alors que la distorsion géométrique est faible. Lorsque l'effet Jahn-Teller augmente, les valeurs de  $\Delta E$  augmentent vers des valeurs voisines de 1000cm<sup>-1</sup> et l'éclatement quadripolaire devient alors beaucoup moins sensible à la température, c'est ce qui est observé dans le cas des olivines. Le cas extrême correspond à l'éloignement des deux ligands axiaux conduisant à un environnement de type plan carré « FeO<sub>4</sub> » où l'éclatement quadripolaire expérimental est faible et indépendant de la température. L'intérêt de la mesure expérimentale de l'éclatement quadripolaire en fonction de la température est donc double dans le cas des espèces Fe<sup>II</sup> (HS) puisqu'on peut i) détecter de faibles distorsions locales des environnements octaédriques ou tétraédriques, ii) estimer l'éclatement énergétique du champ cristallin.

Ainsi, comme le montre la Figure 38, la variation de l'éclatement quadripolaire avec la température d'ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en environnement octaédrique «  $\text{FeO}_6$  » de plusieurs phases montre deux types de comportement. Pour le site M1 du clinopyroxène<sup>109</sup> ( $\text{FeSiO}_3$ ), le site du fer de l'hedenbergite<sup>110</sup> ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ), ou celui de l'alluaudite ( $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ )<sup>111</sup> la détermination par moindres carrés de  $\Delta E$  conduit à des valeurs voisines de  $600\text{cm}^{-1}$  alors que pour  $\text{LiFePO}_4$  les valeurs se trouvent autour de  $1000\text{cm}^{-1}$  ainsi que pour l'howardevansite<sup>112</sup> ( $\text{Na}_{0.1}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ) par exemple.



**Figure 38 : Variation de l'éclatement quadripolaire de matériaux de référence et  $\text{LiFePO}_4$  avec la température. Les valeurs de la séparation énergétique du champ cristallin déterminées par moindres carrés ont été reportées pour comparaison.**

L'analyse structurale de ces matériaux conduit à une dispersion dans les distances Fe-O. Le calcul statistique de la distance moyenne ( $d_{\langle\text{Fe-O}\rangle}$ ) et de l'écart-type ( $\sigma$ ) pour ces divers environnements permet d'établir un paramètre de distorsion qui rend compte de l'écart à l'octaèdre régulier. La Figure 39 représente l'évolution du champ cristallin en fonction de

cette distorsion géométrique. L'augmentation de la distorsion induit une augmentation du champ cristallin pour atteindre des valeurs limites au-delà desquelles la configuration serait de type  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bas spin (BS). Le site M2 de  $\text{FeSiO}_3$  est un peu particulier puis qu'il correspond à une situation où un des sommets de l'octaèdre est absent qui justifie la valeur élevée de la distorsion.

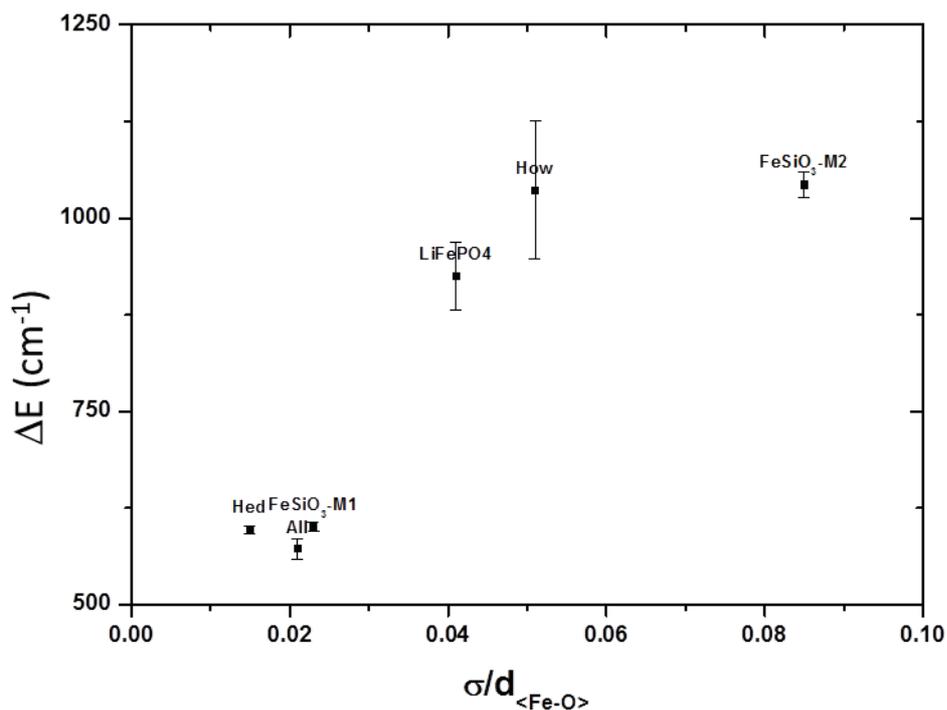


Figure 39 : Variation de la séparation énergétique du champ cristallin avec la distorsion géométrique.

*En conclusion, les mesures de l'éclatement quadripolaire à l'azote liquide (77K) et à température ambiante permettent de détecter la nature plus ou moins distordue des environnements «  $\text{FeO}_6$  » lorsque la résolution structurale par diffraction des rayons X ou des neutrons n'est pas possible. Ainsi une variation de QS de l'ordre de 1 à 5% entre la mesure à 77K et l'ambiante suggère un environnement très distordu alors qu'au-delà de 20% l'environnement est plus régulier.*

## II.1.5 Existence d'une solution solide ?

L'objet de ce sous chapitre est l'étude de la solution solide existante en début et fin de charge dans  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ . Le mécanisme électrochimique de  $\text{LiFePO}_4$  est usuellement décrit comme une réaction biphasée entre une phase riche en lithium ( $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ ,  $\beta \rightarrow 0$ ) et une phase pauvre en lithium ( $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ,  $\alpha \rightarrow 0$ ) ce qui est en bon accord avec la présence d'un plateau à 3,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  sur la courbe de cyclage électrochimique. Néanmoins, deux domaines de solution solide sont observés par *Yamada et al.* aux deux extrémités des courbes de charge et de décharge <sup>113</sup>

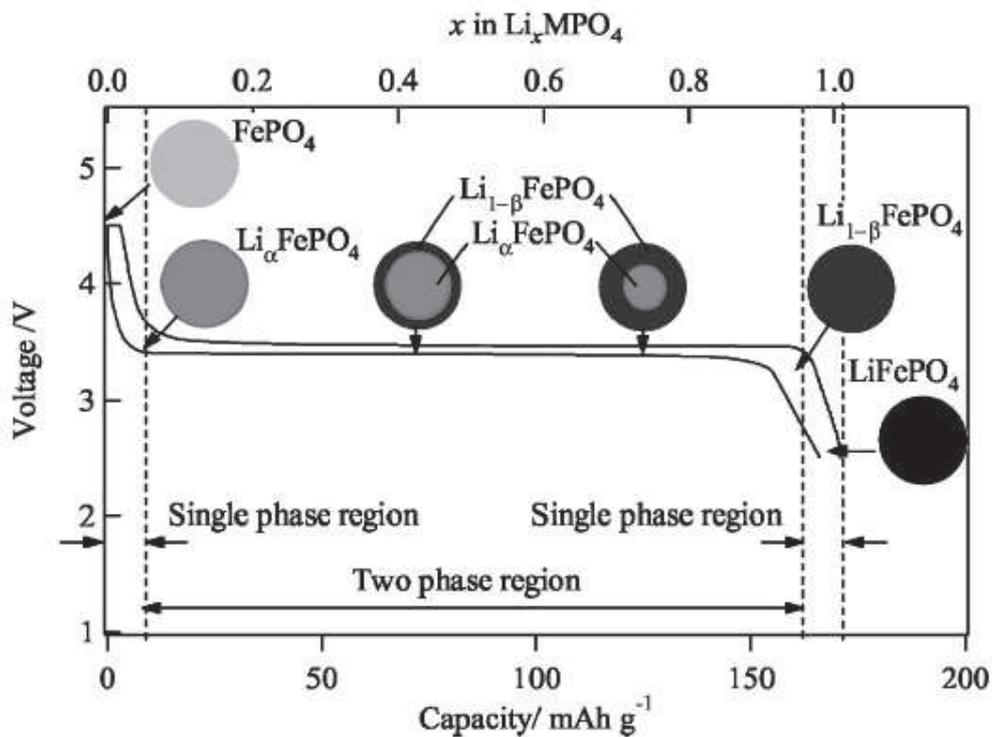


Figure 40 : Mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$  décrit par *Yamada* <sup>113</sup>

Dans l'objectif d'étudier et de visualiser le faible domaine de solution solide existant à température ambiante par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , deux voies ont été exploitées :

- *La voie chimique où une déficience de lithium a été créée lors de la synthèse : l'influence de la déficience en lithium lors de la synthèse de  $\text{LiFePO}_4$  a été étudiée grâce à la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$*
- *La voie électrochimique où la cellule in situ operando a permis d'analyser  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  au cours du cyclage en début et fin de charge par diffraction des rayons X.*

### II.1.5.1 Voie chimique

Pour réaliser cette étude, les calculs des quantités des précurseurs utilisés pour la synthèse de  $\text{LiFePO}_4$  ont été effectués afin de créer un défaut de lithium dans la structure. Pour cela, la quantité du précurseur  $x(1/2)\text{Li}_2\text{CO}_3$  a été ajustée pour obtenir les stœchiométries  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $x = 0,98 ; 0,96 ; 0,95 ; 0,90 ; 0,85 ; 0,70 ; 0,50$ ).

Les diffractogrammes obtenus pour les différentes phases synthétisées sont représentés sur la Figure 41. Dans tous les cas les raies de diffraction correspondant à la phase olivine et la présence d'une impureté (pics supplémentaires à  $\sim 29,0^\circ$  et  $\sim 30,2^\circ$  en  $2\theta$ ) sont observées : carrés rouges sur les diffractogrammes de la Figure 41) identifiée comme étant  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

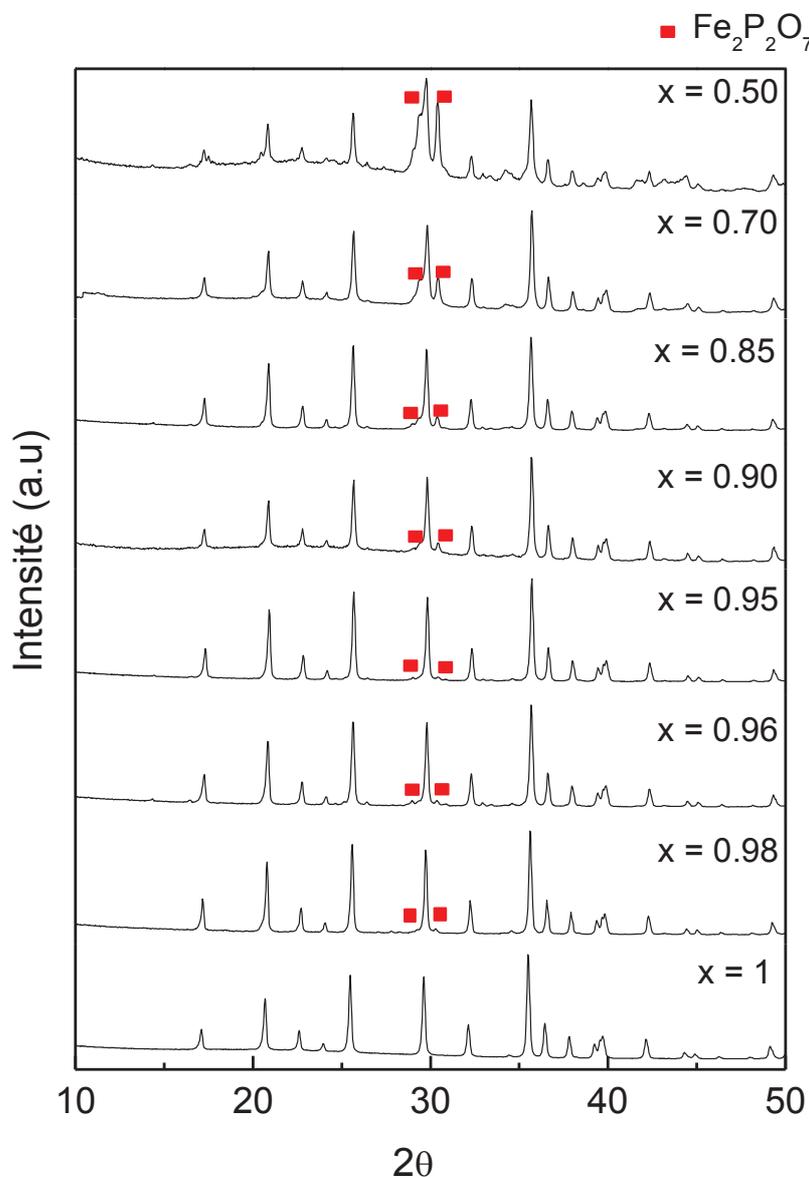


Figure 41 : Diffractogrammes des phases  $\text{LiFePO}_4$  déficientes en lithium synthétisées par voie solide (la quantité  $x$  représente la quantité stœchiométrique de la source de lithium)

Les variations des paramètres de maille calculés pour les différentes phases sont représentées sur la Figure 42 : Il n'y a pas de variation significative. Ces résultats sont en accord avec les travaux de *Kim et al.*<sup>114</sup> qui ont observé également la formation de cette impureté pour des composés déficitaires en lithium.

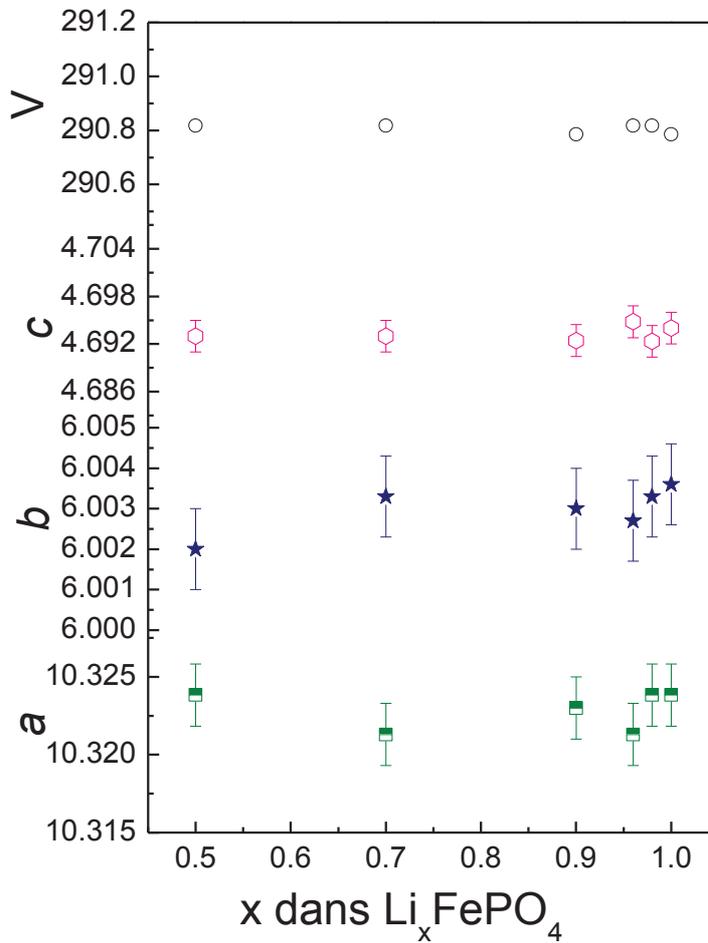


Figure 42 : Variation des paramètres de maille de différentes phases déficitaires en lithium synthétisées par voie céramique

Les phases déficitaires en lithium ont été caractérisées par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , les spectres sont présentés sur la Figure 43.

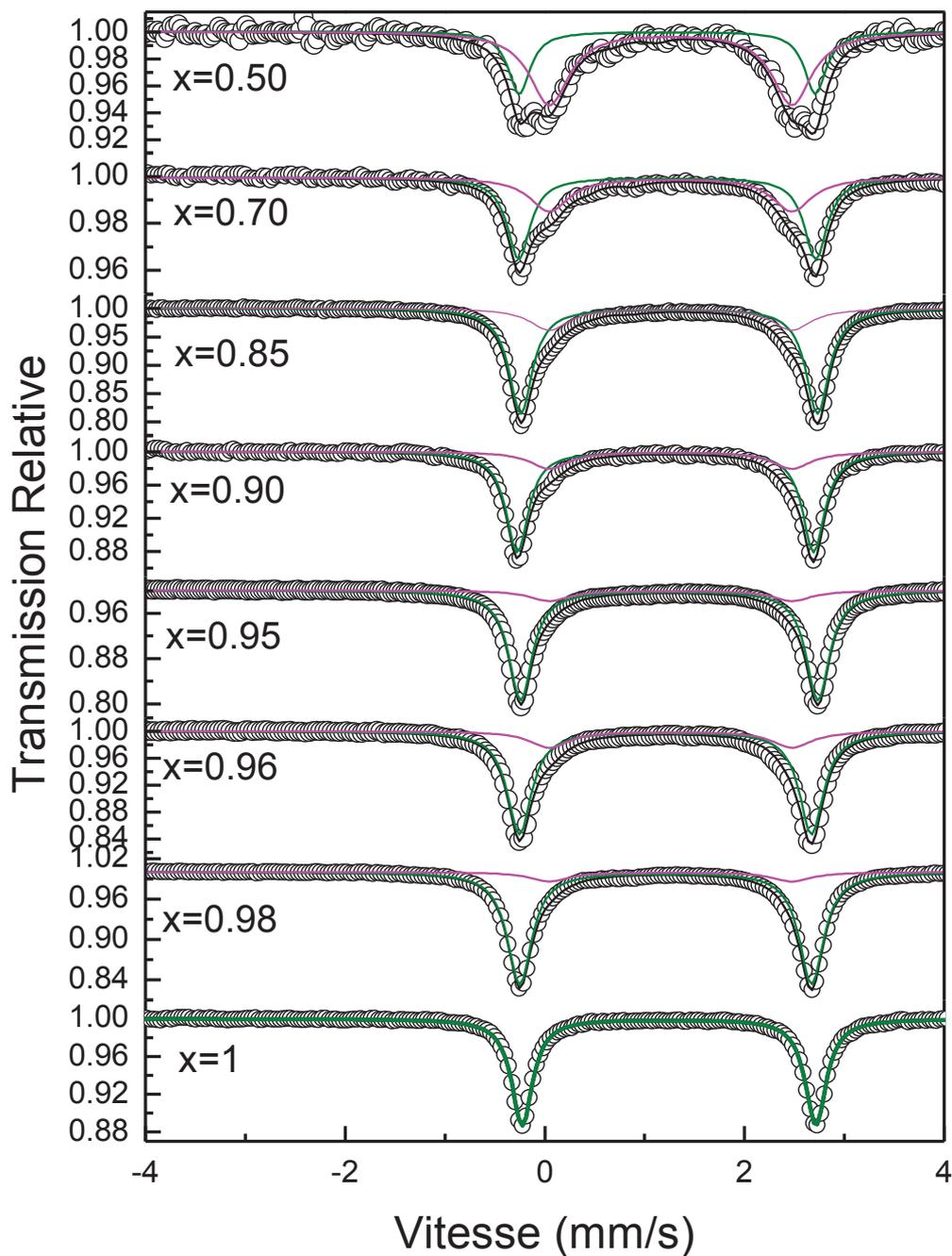


Figure 43 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  mesurés à température ambiante des phases déficitaires en lithium synthétisées par voie solide (la quantité  $x$  représente la quantité stœchiométrique de la source de lithium)

Les paramètres hyperfins de toutes les compositions ont été reportés sur le graphe de la Figure 44.

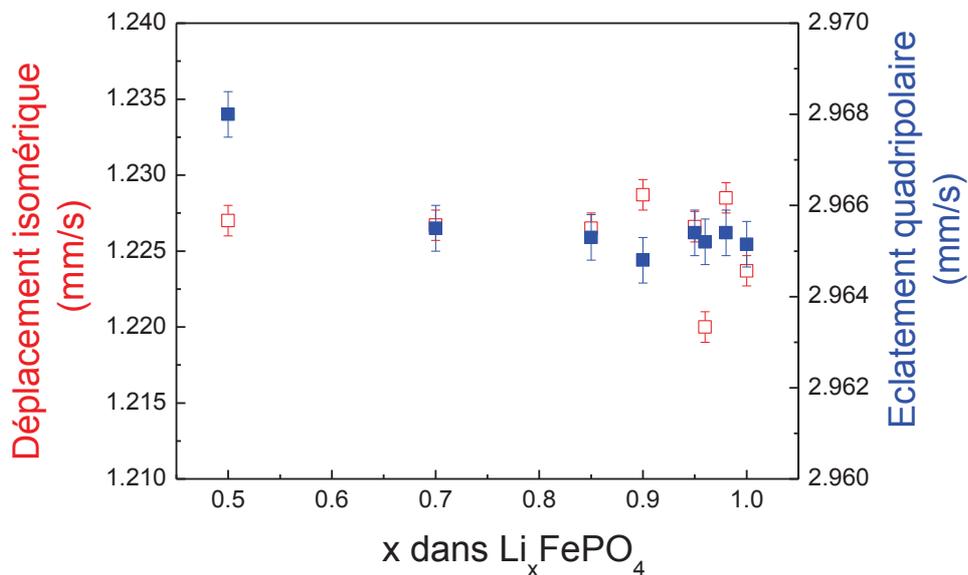


Figure 44 : Paramètres Mössbauer de la composante  $\text{LiFePO}_4$

Les échantillons présentent un doublet associé au  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de  $\text{LiFePO}_4$  ainsi qu'un second doublet qui est attribuable à  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , en bon accord avec les observations faites par diffraction des rayons X (cf. Figure 41). Les paramètres hyperfins reportés dans la littérature pour  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\delta = 1,2 \text{ mm/s}$  et  $\Delta = 2,5 \text{ mm/s}$ )<sup>115</sup> sont proches de ceux obtenus. Il est à noter que la largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) élevée obtenue pour le matériau  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  s'explique par la présence de deux sites octaédriques distincts dans la structure de  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Les pourcentages de la phase  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  déduits de l'aire du sous spectre sont représentés sur la Figure 45 en fonction de la déficience en lithium.

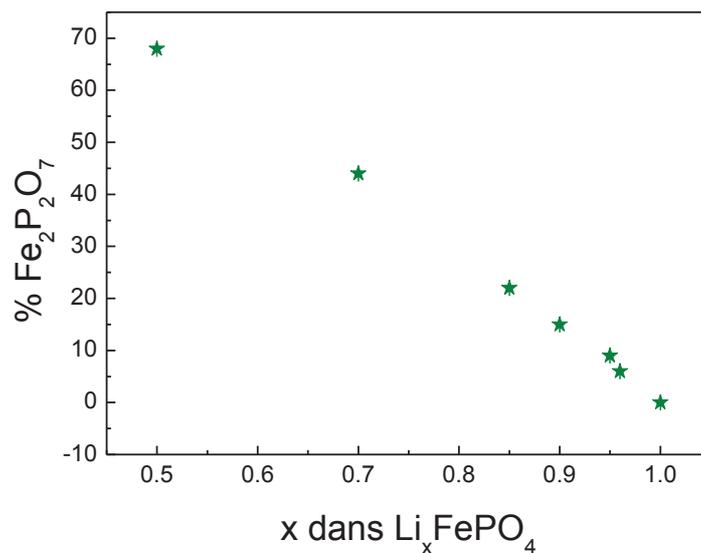


Figure 45 : Pourcentages de la phase  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$

En conclusion, cette étude par voie chimique n'a pas permis de caractériser le domaine de solution solide par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . La déficience en lithium lors de la synthèse induit la création de la phase  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  en impureté et affecte peu la phase olivine.

### II.1.5.2 Voie électrochimique

L'étude du domaine de solution solide basée sur  $\text{LiFePO}_4$ , à température ambiante, s'est faite dans les conditions *operando*. Pour caractériser ce domaine un régime de cyclage lent (C/150) a été utilisé pour recueillir un nombre de diffractogrammes suffisant. Le mode d'enregistrement a permis d'enregistrer un diffractogramme tous les 0,0033 lithium. La Figure 46 représente les diffractogrammes dans le domaine angulaire  $28 \leq 2\theta \leq 38^\circ$ , la courbe galvanostatique correspondant aux diffractogrammes est représentée sur la même figure en bleu. Les différentes raies correspondant à  $\text{LiFePO}_4$  ((211), (301), (220), (311), (121), (410)) sont indexées sur les diffractogrammes.

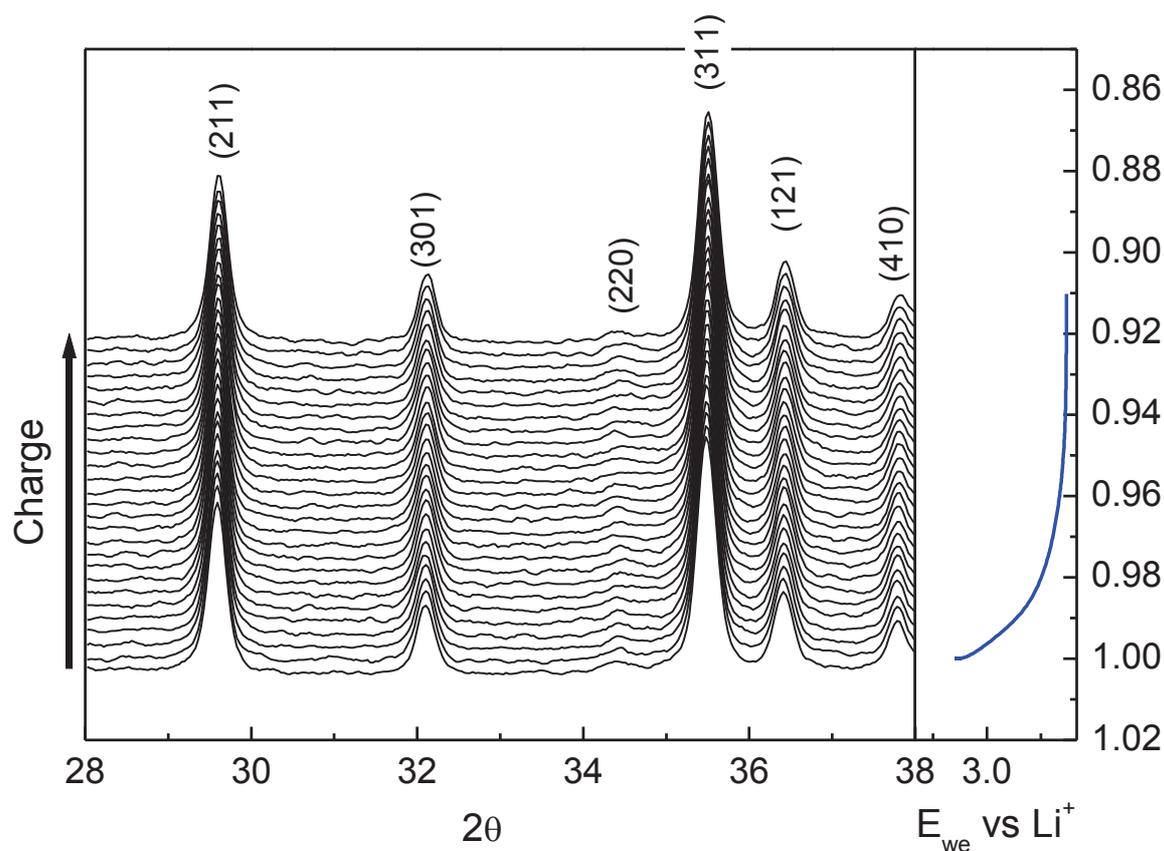


Figure 46 : Diffractogrammes correspondant au début de la charge de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  pour  $0,91 \leq x \leq 1$

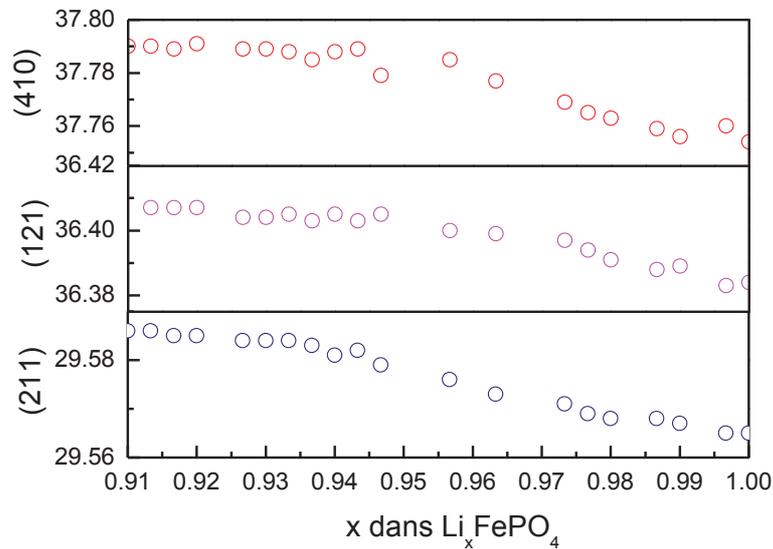


Figure 47 : Variation des angles en  $2\theta$  de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  pour  $0,91 \leq x \leq 1$

Les diffractogrammes de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  pour  $0,91 \leq x \leq 1$  ont été traités pour déterminer la position des raies de diffraction avec le programme X-Fit<sup>116</sup>. Les positions des différentes raies analysées évoluent vers des angles plus élevés jusqu'à une valeur de  $x \sim 0,954$ . La variation des valeurs des angles est comprise entre 3 et 4%. Cette variation d'angle en fonction de la teneur en lithium est caractéristique d'un domaine de solution solide ce qui confirme l'étude de Yamada *et al.*<sup>113</sup>. Le coefficient  $\beta$  de la phase riche en lithium  $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$  peut être ainsi déduit et estimé à  $\beta \sim 0,046$ . Ce coefficient dépend cependant de la taille des particules<sup>113</sup>.

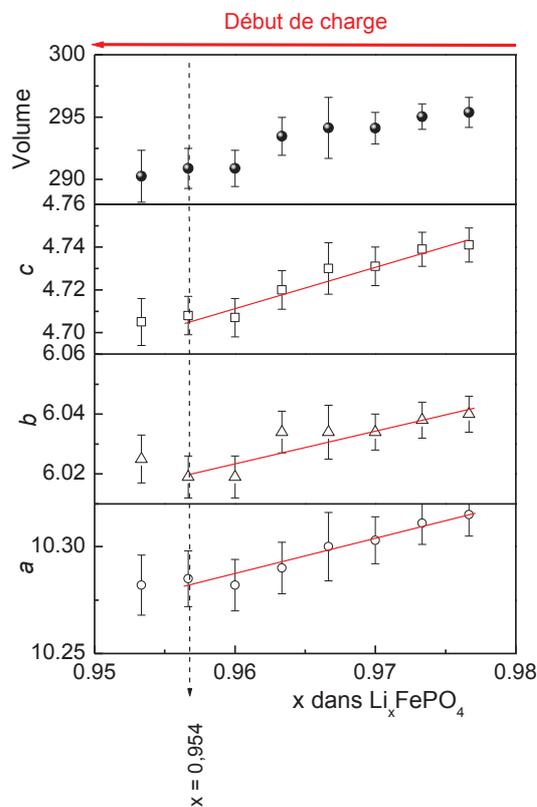
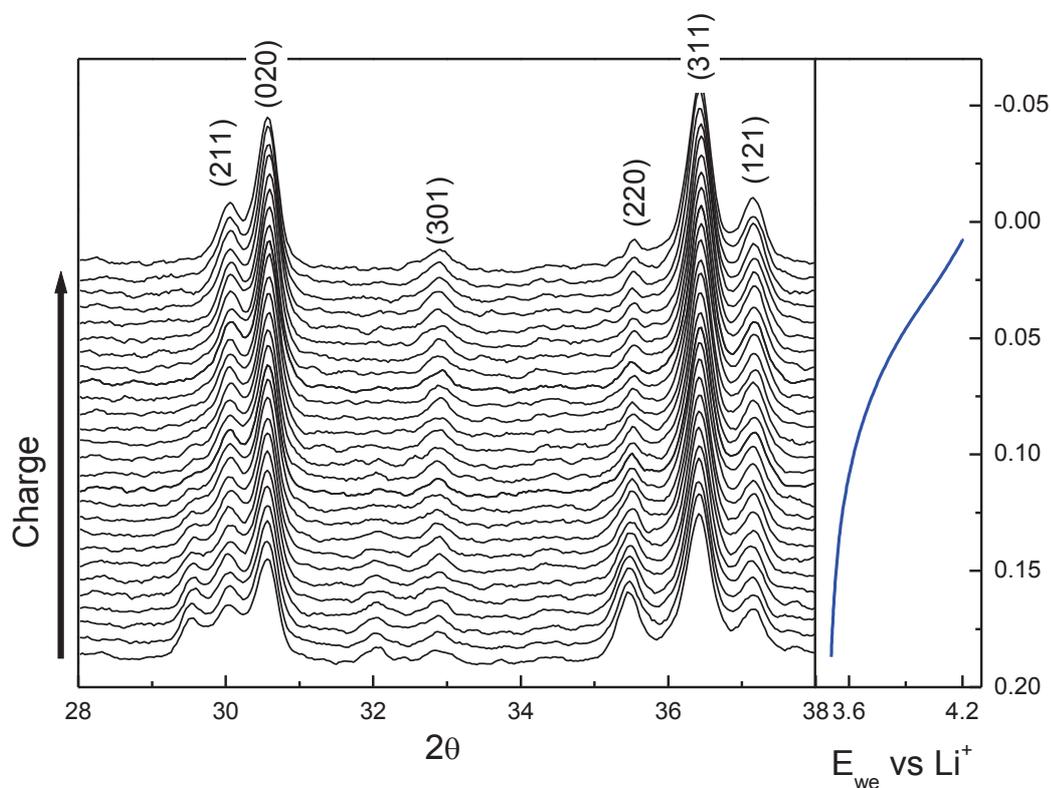


Figure 48 : Paramètres de maille de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  en début de charge

Les paramètres de maille calculés sont représentés sur la Figure 48. On note la variation des paramètres avec la composition ainsi que la diminution de volume de la maille.



**Figure 49 : Diffractogrammes correspondant à la fin de la charge de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  pour  $0,02 \leq x \leq 0,2$**

La Figure 49 représente les diffractogrammes avec la courbe galvanostatique correspondante pour  $0,02 \leq x \leq 0,2$ . Comme pour le début de la charge, les raies correspondant dans ce cas à la phase pauvre en lithium ont été traitées pour déterminer leurs positions. Les positions des raies correspondant aux plans de diffraction (020), (220) et (311) sont représentées sur la Figure 51. Les positions des raies de la phase pauvre en lithium évoluent ici vers des angles plus élevés.

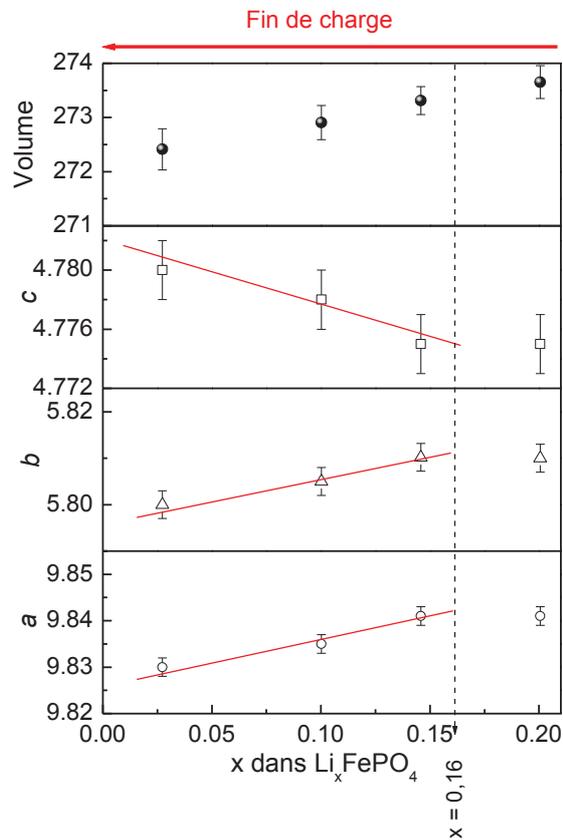


Figure 50 : Paramètres de maille de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  en fin de charge

Les paramètres de maille correspondant à la phase pauvre en lithium  $\text{Li}_0\text{FePO}_4$  sont représentés sur la Figure 50. Comme en début de charge les trois paramètres évoluent, le volume global de la maille diminue de 1,48 % entre  $x = 0,16$  et  $x = 0,02$ . Le paramètre  $a$  est ici estimé pour cette fin de charge à 0,16.

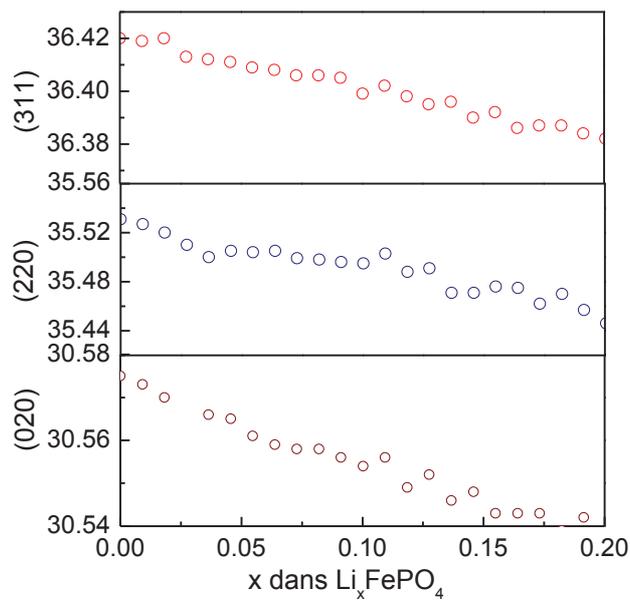


Figure 51 : Variation des angles en  $2\theta$  de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  pour  $0,02 \leq x \leq 0,20$

*L'étude par voie électrochimique operando a permis de confirmer l'existence du domaine de solution solide existant en début et fin de charge caractérisée par une variation des paramètres de maille de la phase riche en lithium (en début de charge) et pauvre en lithium (en fin de charge). Le coefficient  $\beta$  de la phase riche en lithium ( $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ ) est estimé à 0,046 et celui de la phase pauvre en lithium  $\alpha\beta$  ( $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ) à 0,16. Ces paramètres sont valables pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dont la taille des cristallites a été estimée à 54 nm. Ces domaines de solution solide dépendent de la taille de particules de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  comme l'a démontré Yamada<sup>117</sup>. Pour une phase  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  avec une taille de particules moyenne de 40 nm, Yamada et al. ont estimé les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  à respectivement 0,081 et 0,151. La diminution des tailles des particules conduit donc à un élargissement du domaine de solution solide basé sur  $\text{LiFePO}_4$ .*

## II.2 Propriétés électrochimiques

La cellule électrochimique utilisée pour la conception de batterie à électrolyte liquide est de type *Swagelok*<sup>TM</sup> (Figure 52). L'assemblage est réalisé en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

La cellule est composée d'un corps en acier inoxydable hermétique aux extrémités duquel se trouvent deux plongeurs et collecteurs de courant. Chacune des électrodes est mise en contact avec un plongeur. L'électrode négative est un disque de lithium métal qui est directement en contact avec une pastille de cuivre sur laquelle s'appuie un ressort de nickel, lui-même en contact avec le plongeur. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur en microfibre de verre borosilicate GF/D (Whatman<sup>TM</sup>). Le tout est imbibé d'électrolyte, un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$  : 1M) dissout dans un mélange de solvants (carbonate d'éthylène (CE) et carbonate de diméthyl (CDM)).

Il est bon de rappeler que traditionnellement pour les batteries au lithium, tous les potentiels sont donnés par rapport au couple  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ .

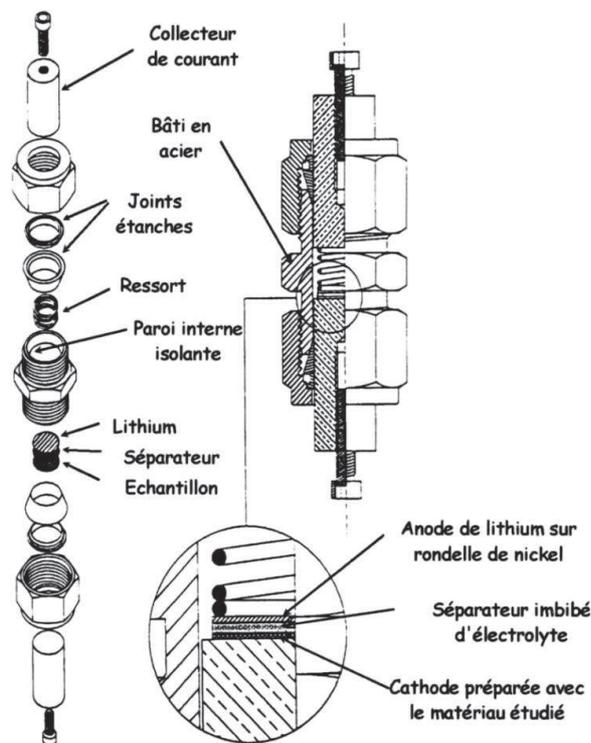


Figure 52 : Schéma d'une cellule électrochimique de type Swagelok<sup>TM</sup>

Dans une cellule *Swagelok*<sup>TM</sup>, l'électrode est une pastille constituée d'un mélange du matériau actif pastillé. Les composés synthétisés n'étant pas de très bons conducteurs électroniques, il est nécessaire de leur adjoindre du noir de carbone. Celui-ci très bon conducteur facilite les échanges électroniques entre les différents grains de la matière active, tout en assurant le transfert des électrons vers les collecteurs de la batterie. Chaque grain de matière active est relié au circuit électronique par le noir de carbone et au circuit ionique du fait de son contact avec l'électrolyte (Figure 53).

Le mélange (80% matériau actif/20% carbone) est broyé dans un mortier en agate puis est ensuite pastillé.

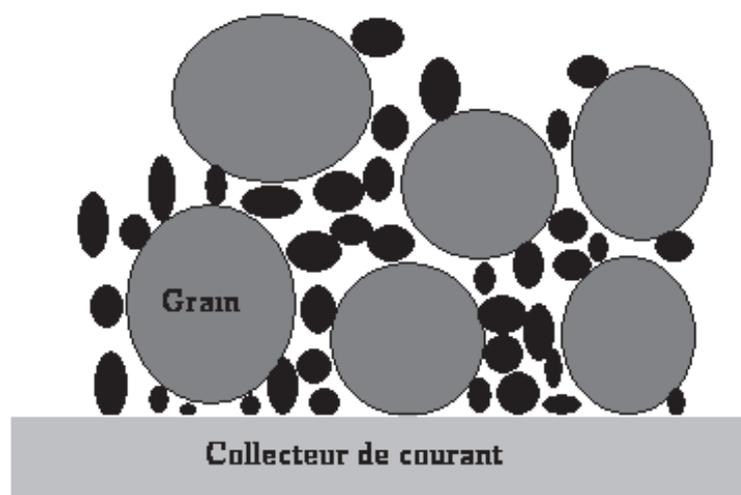


Figure 53 : Représentation schématique de l'électrode composite

## II.2.1 Cyclage en mode galvanostatique en C/10

Les comportements électrochimiques des composés  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  ont été étudiés à température ambiante par des tests de cyclage en mode galvanostatique (Figure 54) à un régime C/10 (1 lithium en 10 heures). Les performances de ces matériaux « non carbonés » restent faibles, en effet la capacité spécifique réversible pour les deux composés se situe autour de  $65 \text{ mAh.g}^{-1}$  au dixième cycle en régime C/10. L'efficacité correspond à la capacité au 10<sup>ème</sup> cycle en charge rapportée par rapport à celle de la première charge en pourcentage.

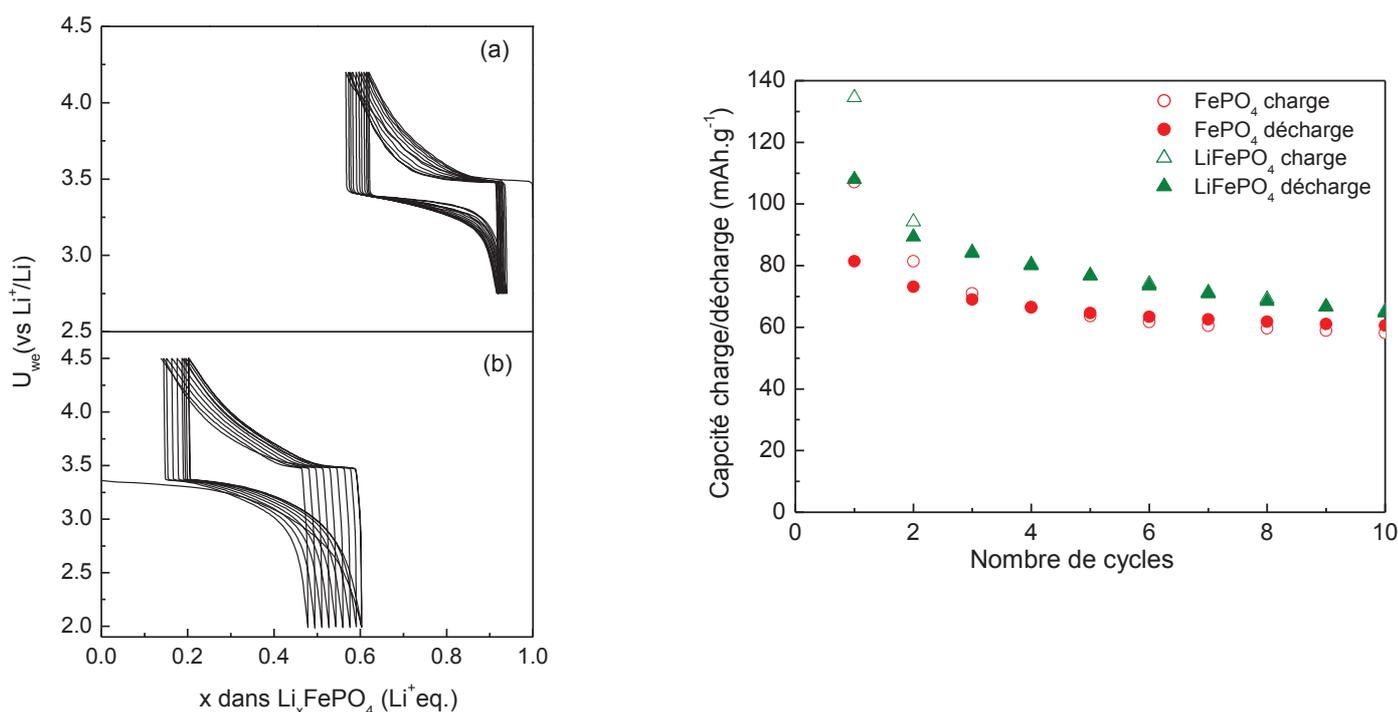


Figure 54 : Courbes galvanostatiques et capacités spécifiques en régime C/10 de  $\text{LiFePO}_4$  (a) et  $\text{FePO}_4$  (b)

Le Tableau 11 résume les performances électrochimiques des deux matériaux.

Tableau 11 : Performances en régime C/10 de  $\text{FePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$

Composé	$\text{FePO}_4$	$\text{LiFePO}_4$
Capacité théorique ( $\text{mAh.g}^{-1}$ )	169,91	177,73
Capacité réversible ( $\text{mAh.g}^{-1}$ )	64,73	60,56
Perte au premier cycle (%)	18	14
Efficacité au dixième cycle en charge (%)	55	60
Polarisation (mV)	300	280

Les trois composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ont été testés électrochimiquement dans un premier temps en mode galvanostatique en régime C/10 sur 25 cycles (Figure 55).

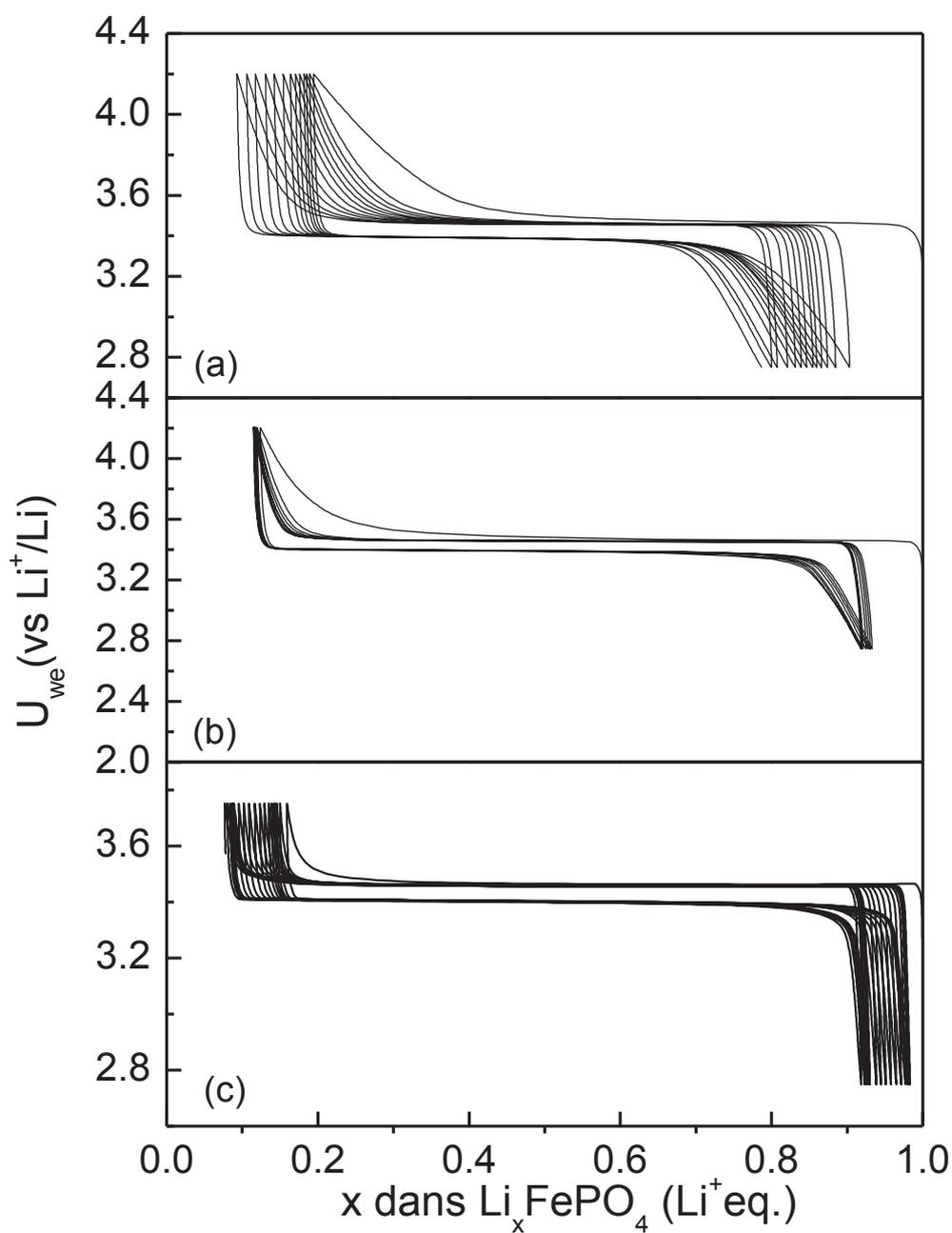
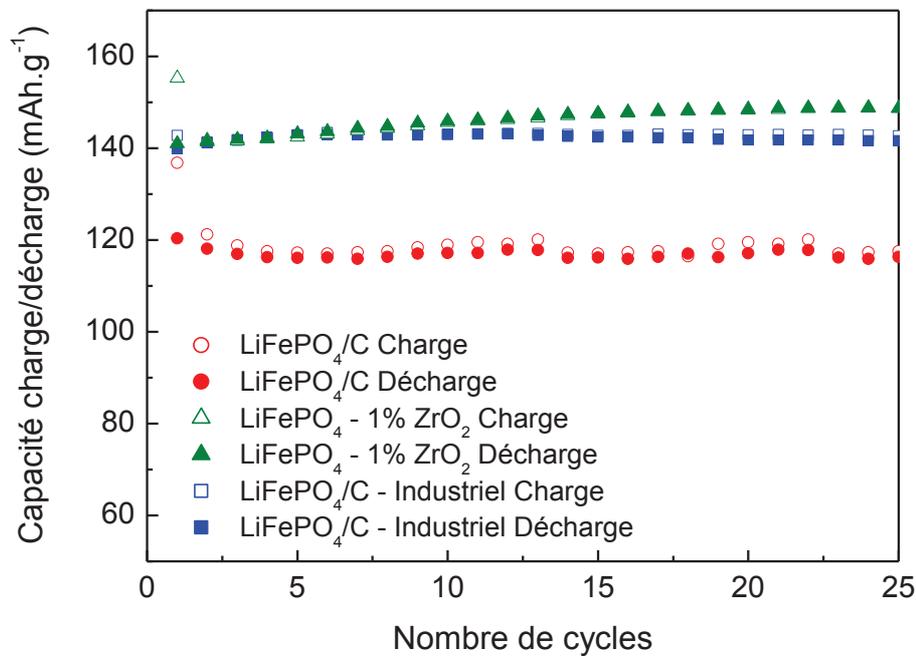


Figure 55 : Courbes galvanostatiques en régime C/10 de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (a),  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$  (b) et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel (c)



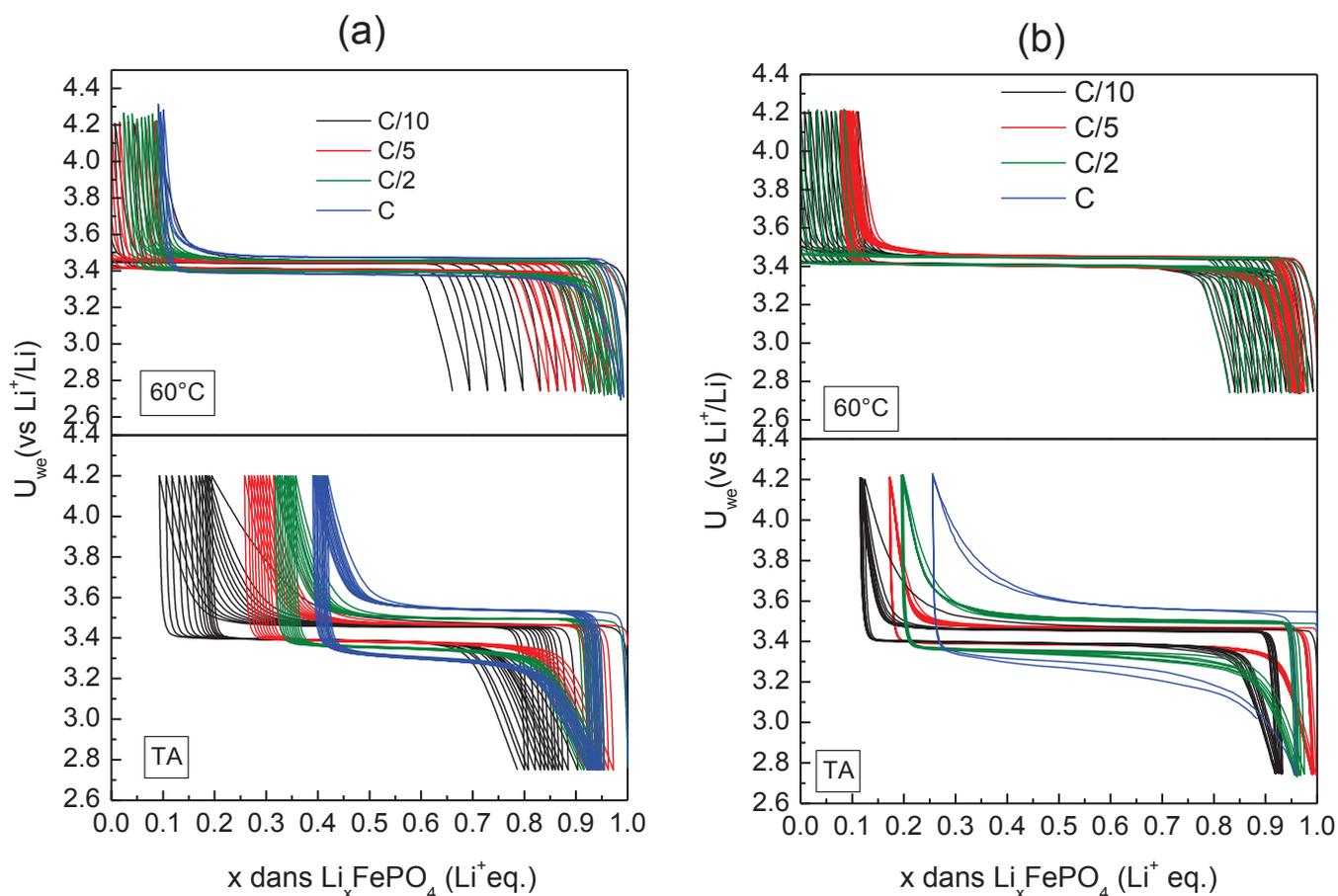
**Figure 56 : Capacités spécifiques calculées pour la charge et la décharge en régime C/10 de LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFePO<sub>4</sub>/C-1% ZrO<sub>2</sub> et LiFePO<sub>4</sub>/C-Industriel**

Les capacités spécifiques des composites ont été calculées sur 25 cycles (Figure 56). Les composites LiFePO<sub>4</sub>/C-1% ZrO<sub>2</sub> et LiFePO<sub>4</sub>/C-Industriel présentent de faibles pertes en capacité au premier cycle : respectivement 2,61 % et 3,64%. Ces composés présentent des polarisations plus faibles par rapport à LiFePO<sub>4</sub>/C (Tableau 12). La capacité spécifique de LiFePO<sub>4</sub>/C-1% ZrO<sub>2</sub> est très proche de LiFePO<sub>4</sub>/C-Industriel sur les 7 premiers cycles et semble augmenter jusqu'à 148 mAh.g<sup>-1</sup> au 25<sup>ième</sup> cycle.

**Tableau 12 : Performances en régime C/10 de LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFePO<sub>4</sub>/C-1% ZrO<sub>2</sub> et LiFePO<sub>4</sub>/C-Industriel**

Composé	LiFePO <sub>4</sub> /C	LiFePO <sub>4</sub> -1% ZrO <sub>2</sub>	LiFePO <sub>4</sub> /C-Industriel
Perte au premier cycle (%)	12,01	3,64	2,61
Efficacité au dixième cycle en charge (%)	88	94	95
Polarisation (mV)	79	68	67

## II.2.2 Cyclage en mode galvanostatique avec changements de régimes



**Figure 57 : Courbes galvanostatiques avec changements successifs de régime de C/10 à C des composites  $LiFePO_4/C$  (a) et  $LiFePO_4/C-1\% ZrO_2$  (b) à  $60^\circ C$  et température ambiante**

Les cyclages des composites  $LiFePO_4/C$  et  $LiFePO_4/C-1\% ZrO_2$  ont été réalisés à différentes températures : température ambiante et  $60^\circ C$  dans la gamme de potentiel 2 – 4,2V vs.  $Li^+/Li$ , pour étudier leurs comportements électrochimiques. La Figure 57 montre une comparaison des courbes de charge et de décharge obtenues à température ambiante à des régimes successifs de C/10, C/5, C/2, C. La Figure 58 montre l'évolution de la capacité réversible pour des cellules électrochimiques avec la variation de régime. A température ambiante, la capacité réversible moyenne diminue avec l'augmentation de la vitesse de cyclage pour les deux composites.

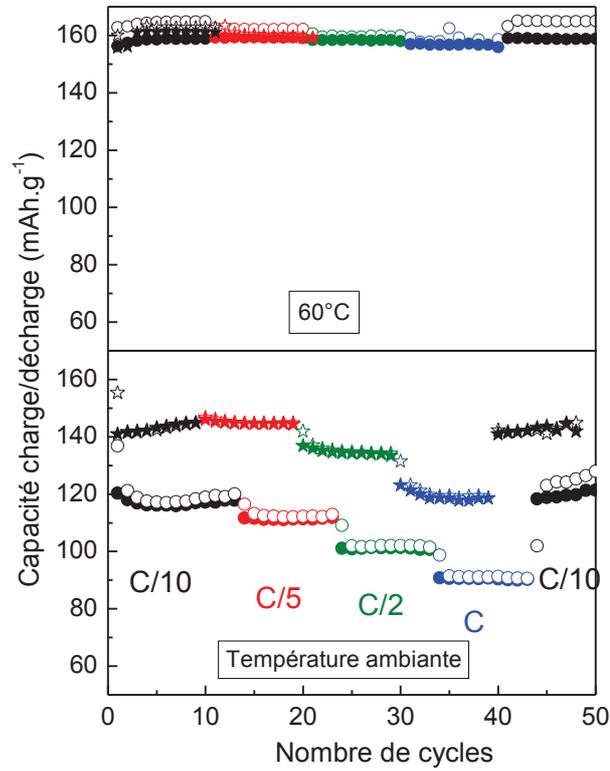


Figure 58 : Capacités spécifiques calculées pour les changements successifs de régime de C/10 à C des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (cercles) et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$  (étoiles)

La Figure 59 représente l'évolution de la capacité spécifique des composites et les différentes valeurs des polarisations pour les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$  en fonction de la vitesse de cyclage. A la température de  $60^\circ\text{C}$ , les performances des matériaux évaluées ainsi que leurs polarisations sont très proches, la capacité baisse seulement de 5 % entre un régime de C/10 et C. A température ambiante, une nette amélioration des performances est remarquée pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$  de l'ordre de 17% pour un régime en C/10 et de 38 % pour un régime de C.

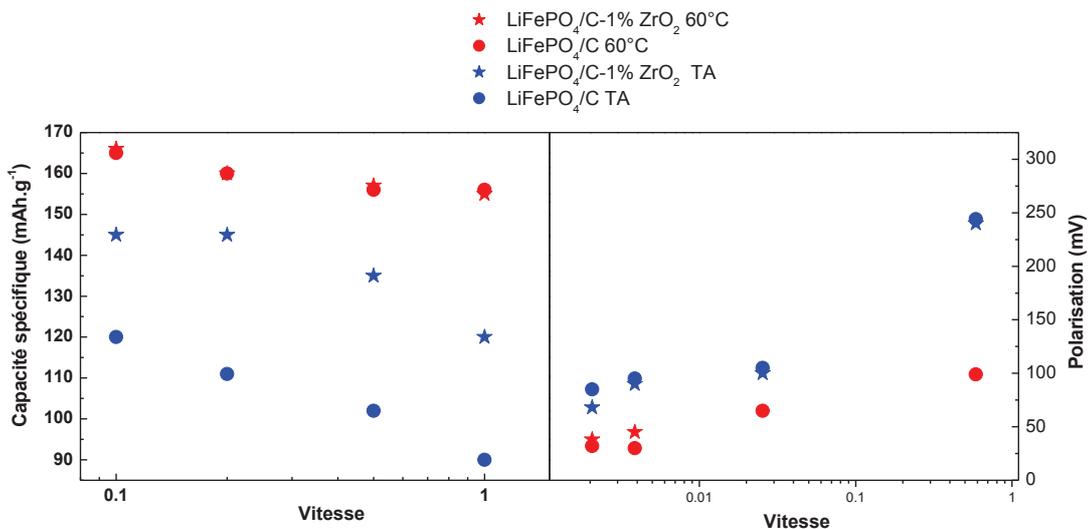


Figure 59 : Capacités spécifiques et polarisations calculées pour les changements successifs de régime de C/10 à C des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (cercles) et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$  (étoiles)

Les performances des différents composites et matériaux non carbonés ont été évaluées à différentes vitesses de cyclage et température : les plus intéressantes sont attribuées aux composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  -1%  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  -Industriel. Les composites étudiés retrouvent après une quarantaine de cycles leurs capacités initiales lors des cyclages avec changements de régimes.

## II.3 Stockage et vieillissement

### II.3.1 Sensibilité à l'humidité

La sensibilité de  $\text{LiFePO}_4$  à l'humidité est une question qui se pose en vue du vieillissement des poudres lors du stockage. La formation d'impuretés non créées lors de la synthèse du matériau mais lors de l'exposition à l'air est responsable du vieillissement et d'une perte de capacité spécifique du matériau<sup>118</sup>. Des travaux récents ont fait état de changements en surface sur des particules de  $\text{LiFePO}_4$  après quelques heures d'exposition à l'air<sup>119</sup>. Pour vérifier cela, le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  a été synthétisé puis stocké directement en boîte à gants sans aucun contact avec l'air. Des analyses XPS de surface (Figure 60) ont été effectuées sur l'échantillon de référence puis après 20 minutes et 42 jours d'exposition à l'air.

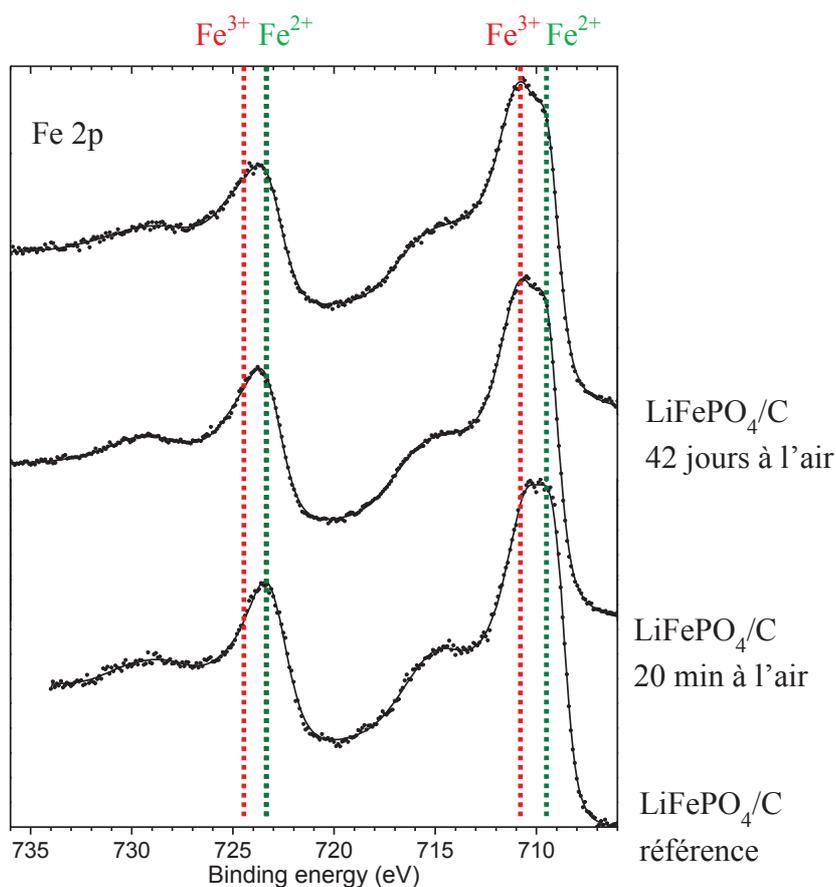


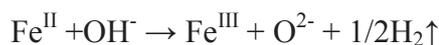
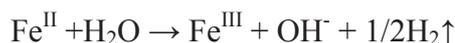
Figure 60 : Spectres XPS Fe 2p de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  non exposé à l'air, exposé 20 minutes à l'air et 42 jours à l'air

Ces mesures ont été réalisées au "Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire" de l'université de Pau et des Pays de l'Adour (UMR 5624) en collaboration avec la thèse de Laurent Castro encadrée par R. Dedryvère (MCF). Les spectres Fe 2p se divisent toujours en deux parties Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub>. La comparaison des différents spectres permet de relier la forme du pic principal Fe 2p<sub>3/2</sub> à la présence de Fe<sup>III</sup> à la surface (Figure 60). La présence de Fe<sup>III</sup> a donc été détectée sur LiFePO<sub>4</sub>/C exposé 20 minutes à l'air, au bout de 42 jours, ce Fe<sup>III</sup> de surface semble ne plus évoluer. Dans cette faible échelle de temps, les changements pourraient plus être attribués à la désintercalation du lithium plutôt qu'à la formation d'une impureté. Le rôle de l'humidité, atmosphère ambiante ou oxygène n'est pas encore clairement défini dans la mesure où le lithium réagit avec beaucoup de composants de l'atmosphère. La meilleure preuve de la réactivité du lithium métallique exposé à l'atmosphère ambiante est la formation d'hydroxyde de lithium LiOH, de carbonate de lithium Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de nitrure de lithium Li<sub>3</sub>N<sup>120</sup>. Il est bien connu que les batteries au lithium doivent être protégées contre l'humidité : la raison principale est que le lithium est très réactif avec l'eau selon cette équation :



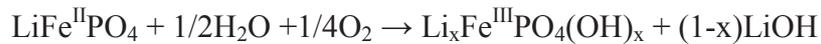
L'hydroxyde de lithium LiOH est un hydroxyde alcalin qui cristallise sous forme d'une poudre blanche hygroscopique. Il est soluble dans l'eau, une propriété qui a été utilisée pour le proposer en tant qu'électrolyte dans les batteries Li-ion avec LiFePO<sub>4</sub> comme cathode<sup>121</sup>.

Le contact de la poudre avec l'humidité affecte également le fer de la structure olivine. Une des réactions proposées expliquant l'altération du matériau souligne le rôle de l'eau dans l'oxydation du fer à travers l'incorporation de H<sub>2</sub>O ou des groupes OH<sup>-</sup> dans la structure. Moore<sup>122</sup> a proposé deux réactions possibles :



Ces deux réactions ont été observées pour des phosphates de fer hydratés et peuvent amener à des composés de type tavorite LiFe<sup>III</sup>PO<sub>4</sub>OH dans le cas de l'olivine.

Récemment le groupe de *Guyomard*<sup>123</sup> a étudié le vieillissement de  $\text{LiFePO}_4$  à l'air ambiant à  $120^\circ\text{C}$ , ils ont pu dégager un mécanisme probable de dégradation du matériau :



Dans ce sous chapitre le vieillissement de  $\text{LiFePO}_4$  carboné et non carboné en contact avec l'humidité sera étudié et l'influence du revêtement carboné sur le vieillissement pourra ainsi être évaluée. Les conditions de vieillissement utilisées dans ce protocole sont les suivantes :

- La poudre de  $\text{LiFePO}_4$  est immergée dans un réacteur contenant 200 ml d'eau distillée sous un flux continu d'azote durant 7 heures
- Le chauffage à la température de  $90^\circ\text{C}$  est assuré par un bain d'eau thermostaté
- Les poudres sont lavées à l'eau distillée, filtrées au Büchner et séchées selon deux protocoles :
  - Séchage à l'air libre 24 heures
  - Séchage dans un four sous vide à  $120^\circ\text{C}$

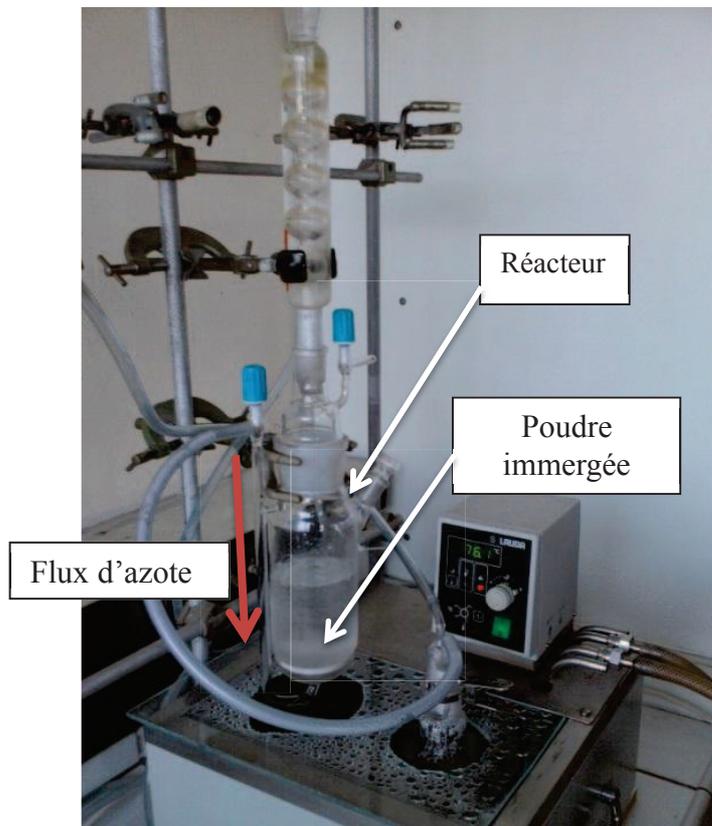


Figure 61 : Photo du montage utilisé pour évaluer la sensibilité à l'eau de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

### II.3.1.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de la Figure 62 représentent les matériaux de référence ainsi que les produits traités 7 heures sous  $H_2O$ . Les échantillons séchés sous air et à  $120^\circ C$  ne diffèrent pas significativement du composé de départ. Aucune phase de type impureté n'est détectée, seuls les raies de diffraction correspondantes à  $LiFePO_4$  sont détectées. Cependant, les paramètres de mailles calculés et représentés sur la Figure 64 diffèrent légèrement des paramètres initiaux. La droite représentant la loi de Vegard entre la phase  $LiFePO_4$  et  $FePO_4$  a été représentée en noir sur le graphe.

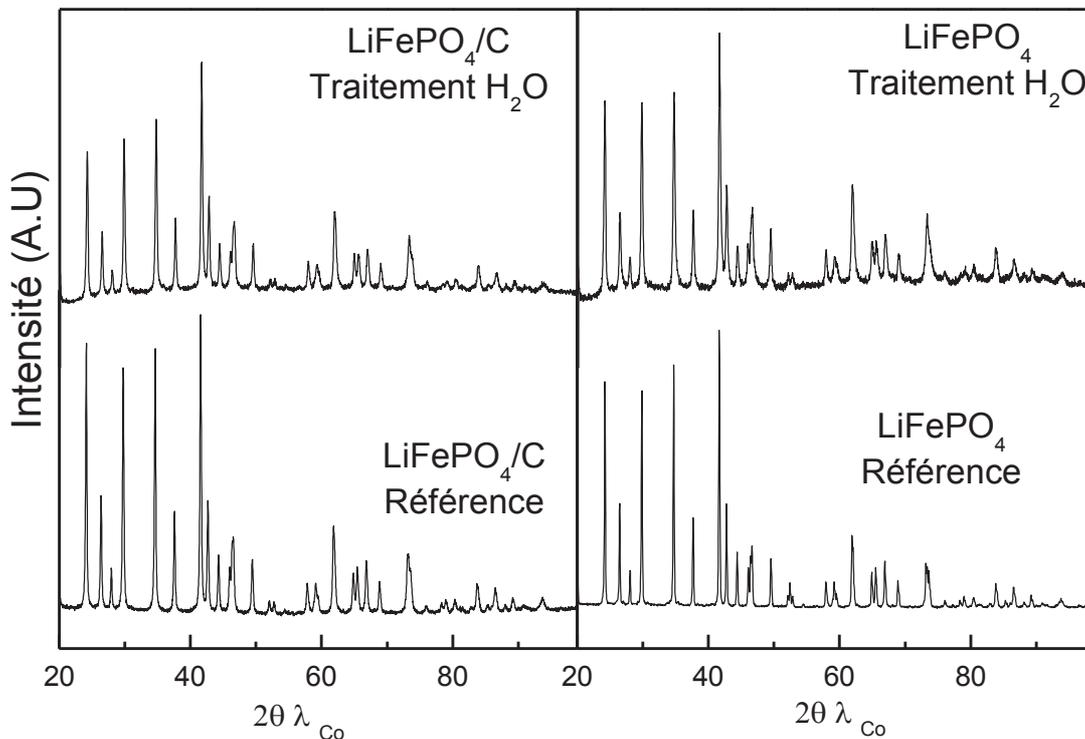


Figure 63 : Diffractogrammes des phases  $LiFePO_4/C$  et  $LiFePO_4$  ayant subi un traitement sous  $H_2O$

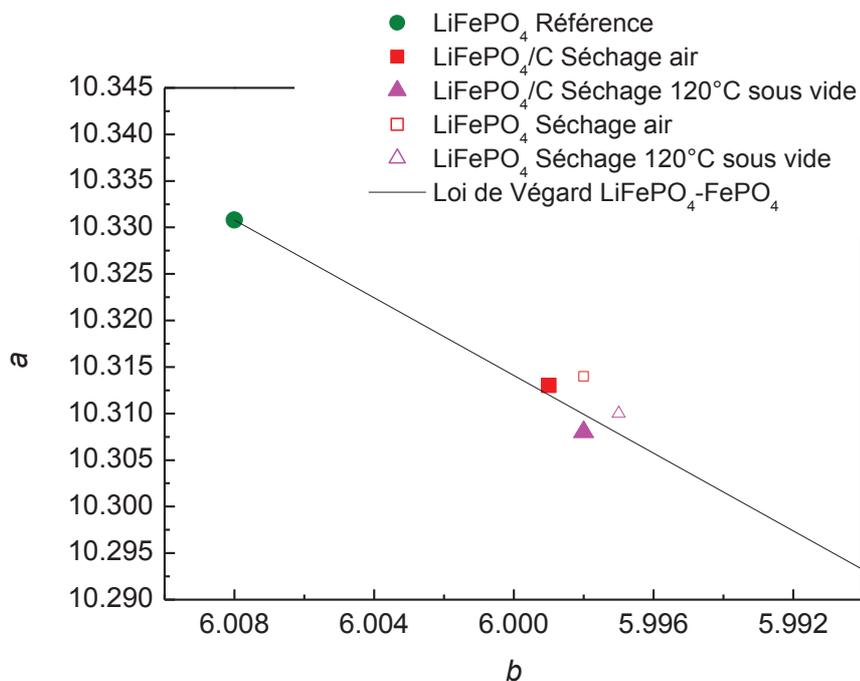


Figure 64 : Représentation des paramètres de maille  $a$  et  $b$  des phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

Les paramètres de maille représentés sur la Figure 64 laissent supposer une délithiation partielle des matériaux lors du traitement, en effet ils sont très proches de la droite représentant la loi de Vegard en  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ .

Tableau 13 : Paramètres de maille calculés par la méthode Le Bail <sup>94</sup>

Composé		$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
$\text{LiFePO}_4$	Référence	10,326 (1)	6,004(1)	4,691 (1)
	Séchage air	10,314 (1)	6,002(1)	4,690 (1)
	Séchage 120°C	10,310 (1)	6,000(1)	4,689 (1)
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	Référence	10,329 (1)	6,008(1)	4,694 (1)
	Séchage air	10,313(1)	5,999(1)	4,691 (1)
	Séchage 120°C	10,308 (1)	5,998(1)	4,690 (1)

### II.3.1.2 Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

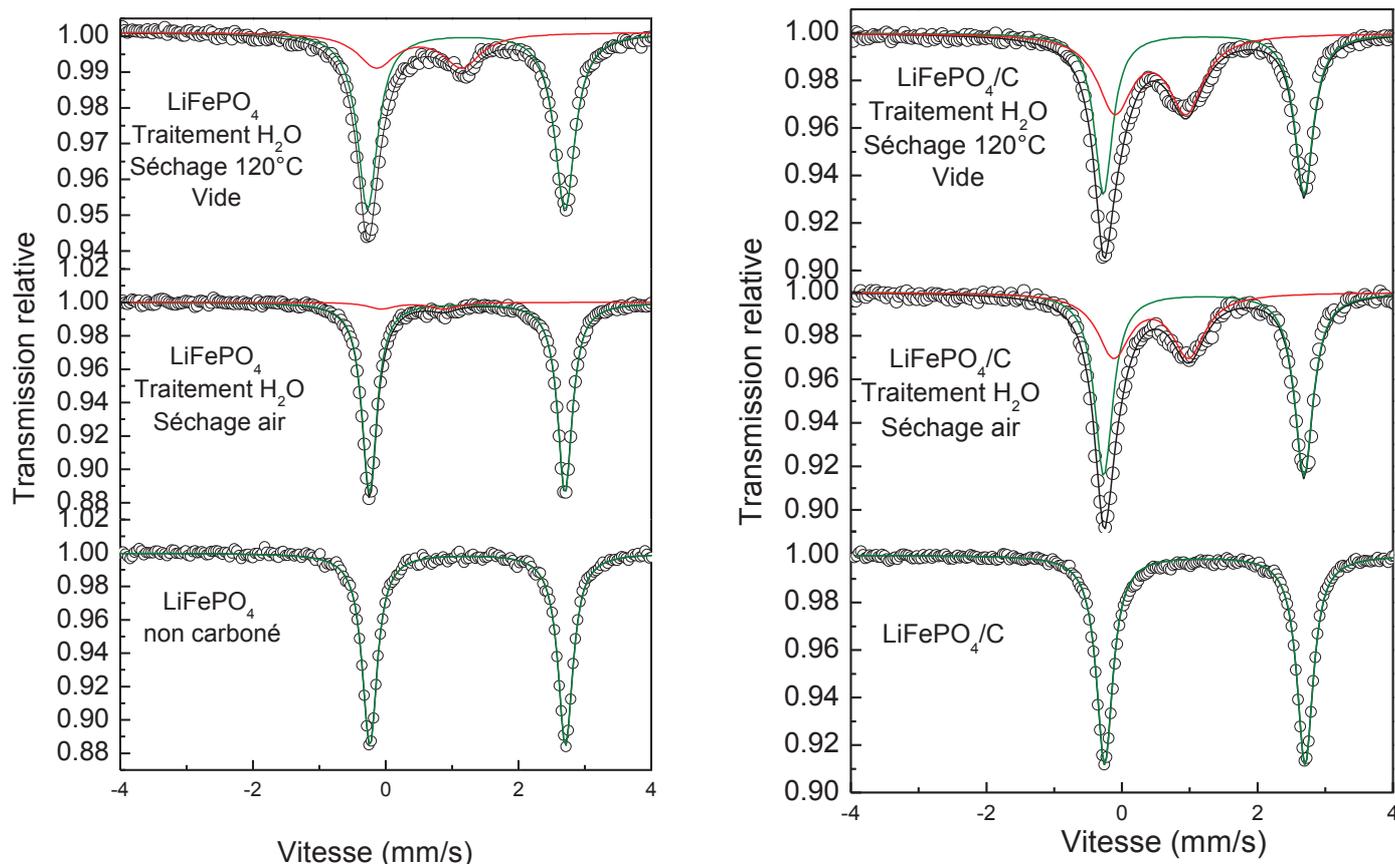


Figure 65 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  des phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

Les spectres Mössbauer des phases initiales (Figure 65) sont traités avec une seule composante attribuée au  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de la phase olivine, aucune impureté n'a été détectée. Les spectres des produits séchés sont constitués de la contribution de la phase olivine et d'une composante supplémentaire associée à du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Cette composante représente 6% du sous spectre pour  $\text{LiFePO}_4$  contre 37% pour  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  séchés dans les mêmes conditions sous air (Tableau 14). Le séchage sous vide à  $120^\circ\text{C}$  affecte les deux matériaux : la contribution de cette espèce est à hauteur 20 % pour  $\text{LiFePO}_4$  et 47% pour  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . La phase amorphe  $\text{Fe}^{\text{III}}$  identifiée est caractérisée par les paramètres hyperfins suivants (déplacement isomérique  $\sim 0,42 - 0,45$  mm/s et éclatement quadripolaire  $\sim 0,95 - 1,05$  mm/s). *Martin et al.*<sup>124</sup> ont étudié le vieillissement de  $\text{LiFePO}_4$  sous air à la température de  $120^\circ\text{C}$  pendant 10 jours, son composé présentait également une espèce  $\text{Fe}^{\text{III}}$  amorphe dont les paramètres hyperfins sont relativement proches (déplacement isomérique  $\sim 0,44$  mm/s et éclatement quadripolaire  $\sim 0,90$  mm/s).

**Tableau 14 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ : déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)**

	Composition	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)
$\text{LiFePO}_4$	Séchage 120°C sous vide	1,219(1) <b>0,453 (1)</b>	2,950(1) <b>1,025(1)</b>	0,285(4) <b>0,505(2)</b>	80 <b>20</b>
	Séchage air	1,227(2) <b>0,434(2)</b>	2,949(3) <b>0,949(2)</b>	0,264(2) <b>0,531(2)</b>	94 <b>6</b>
	Référence	1,233(1)	2,947(2)	0,272(1)	100
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	Séchage 120°C sous vide	1,207(1) <b>0,425(1)</b>	2,959(1) <b>1,055(4)</b>	0,304(3) <b>0,542(2)</b>	53 <b>47</b>
	Séchage air	1,208(1) <b>0,431(1)</b>	2,955(1) <b>1,050(2)</b>	0,329(1) <b>0,557(2)</b>	63 <b>37</b>
	Référence	1,223(1)	2,957(1)	0,289(3)	100

### II.3.1.3 Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman permet d'analyser le matériau en surface, elle nous donne notamment des informations sur le carbone. Les spectres de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sur la Figure 66 ont été mesurés avec un laser He-Ne (longueur d'onde : 632,8 nm). Alors que le spectre de  $\text{LiFePO}_4$  non carboné est dominé par le pic à  $960\text{ cm}^{-1}$  du mode d'élongation du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  (rectangle rouge sur la Figure 66), les spectres des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sont dominés par les deux bandes caractéristiques du carbone D et G (Figure 66). Ces deux bandes très intenses à  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  dans le domaine  $[600 - 2000]\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques d'un film de carbone très fortement désorganisé. Le pic centré à  $960\text{ cm}^{-1}$  est également visible dans cette partie du spectre. Les pics correspondant au carbone D et G visibles sur le spectre de  $\text{LiFePO}_4$  non carboné correspondent soit aux produits de décomposition des précurseurs utilisés lors de la synthèse tels que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  soit à une pollution de précurseurs hydrocarbonés déjà présents dans le four tubulaire. En regardant de plus près, l'intensité de ces bandes diminue fortement (par rapport au pic de groupement phosphate) après le traitement sous  $\text{H}_2\text{O}$ , une grande partie de ce dépôt carboné a donc été éliminée.

Les trois bandes correspondant à la phase  $\text{LiOH}$  qui sont identifiées aux basses fréquences<sup>106</sup> ( $398$ ,  $263$  et  $219\text{ cm}^{-1}$ ) ne sont pas présentes sur les spectres Raman, cela s'explique en partie par le fait que les poudres ont été rincées après le traitement,  $\text{LiOH}$  étant soluble dans l'eau, il n'est donc pas visible.

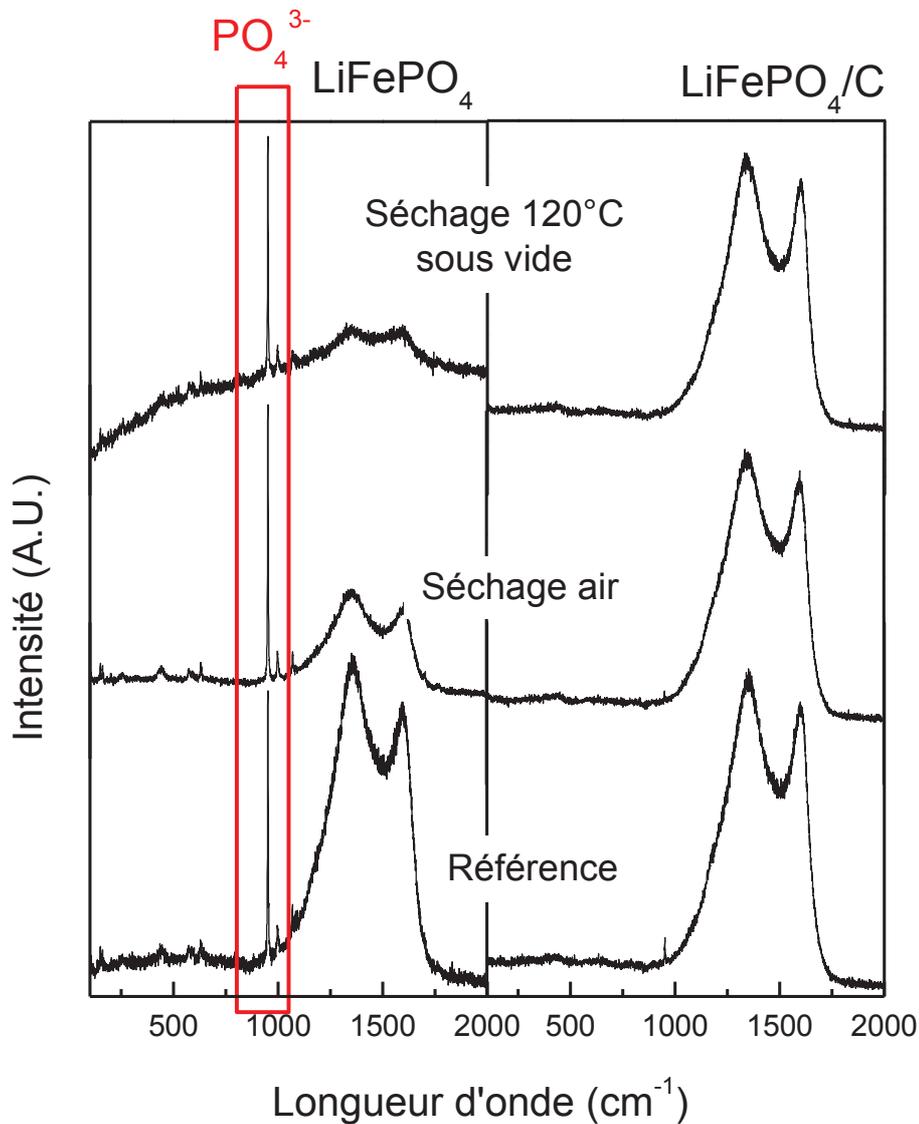


Figure 66 : Spectres Raman des phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

Les bandes D et G du composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  comprises entre  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  restent très intenses après le traitement sous  $\text{H}_2\text{O}$ . Le dépôt carboné ne semble pas être affecté dans le cas du composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  après traitement.

#### II.3.1.4 Microscopie électronique à balayage

La Figure 67 représente la morphologie des composés  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  de départ et après immersion. Le traitement a eu pour effet de séparer certains agrégats de particules. Les plus grosses particules (avant immersion) semblent s'être agrégées aux plus petites particules qui ont été séparées lors du traitement sous barbotage.

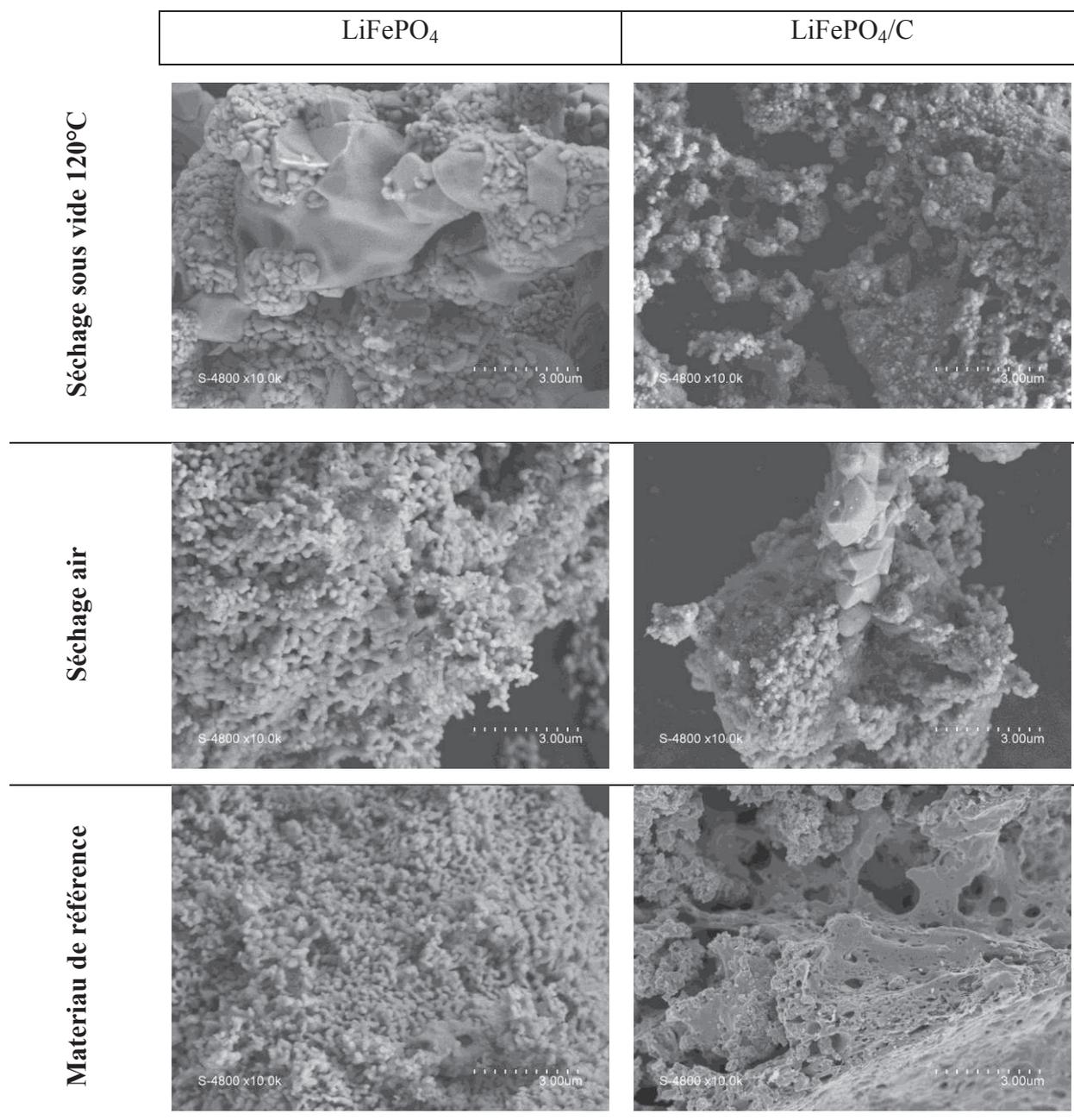


Figure 67 : Morphologie des poudres de LiFePO<sub>4</sub> et LiFePO<sub>4</sub>/C ayant subi un traitement sous H<sub>2</sub>O

### II.3.1.5 Performances électrochimiques à température ambiante

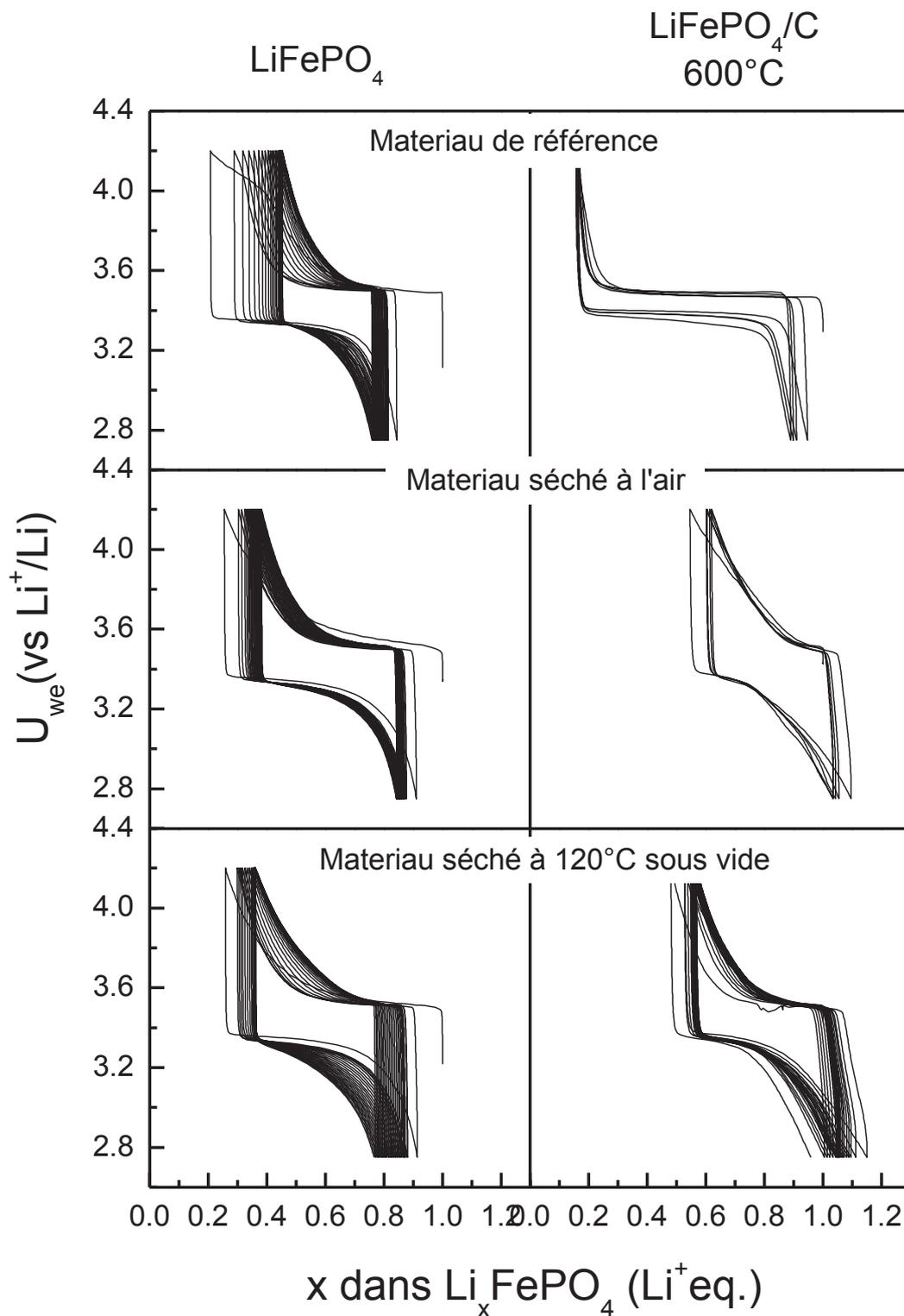


Figure 68 : Courbes galvanostatiques de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

Les courbes galvanostatiques des composés carbonés et non carbonés testés électrochimiquement avant et après traitement sont représentées sur la Figure 68 et les capacités spécifiques sur la Figure 69. Les performances des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  présentent une nette diminution des performances de l'ordre de 64% au 25<sup>ème</sup> cycle. La polarisation dans le cas des matériaux carbonés augmente de 200 mV. La phase amorphe  $\text{Fe}^{\text{III}}$  insère une partie du lithium, en effet pour les composites présentant des teneurs importantes de cette phase (37 et 47%) en première décharge le matériau insère 0,14 Li de plus que le composé de référence. Le composé  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  étudié par *Martin et al.*<sup>124</sup> vieillit sous air à la température de 120°C pendant 10 jours réinsère du lithium en première décharge, cependant son potentiel de fin de décharge était de 2 V (2,75 V dans nos conditions) et le processus électrochimique se ferait à un potentiel moyen de 2,6 V. Ce lithium serait inséré en partie par l'espèce  $\text{Fe}^{\text{III}}$  amorphe et a pu être corrélé avec le pourcentage déduit de l'analyse Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Les performances électrochimiques du composé non carboné semblent être moins affectées, en effet la capacité au 25<sup>ème</sup> est 15% inférieure à celle du composé de référence non exposé à l'humidité.

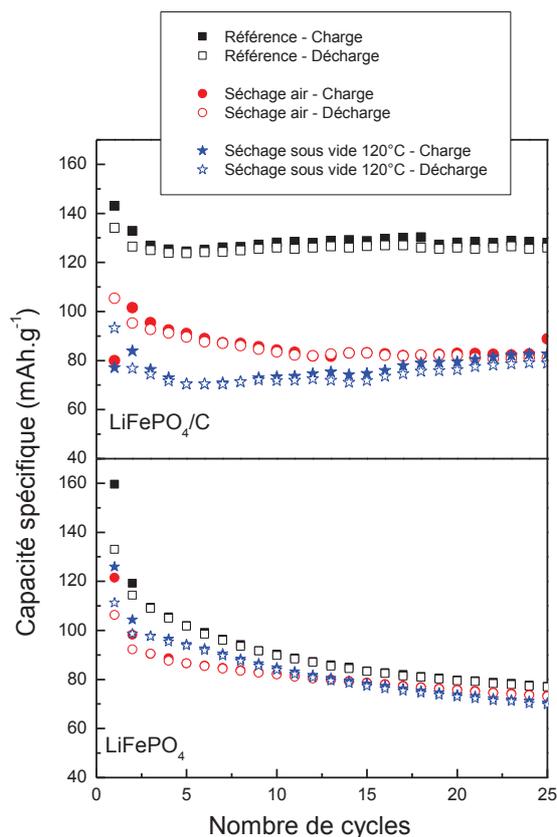


Figure 69 : Capacités spécifiques des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

*En conclusion, cette étude de vieillissement des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  a mis en évidence la dégradation des produits dans des conditions d'humidité poussées. Les paramètres de maille calculés pour les composés traités sous  $\text{H}_2\text{O}$  sont différents des paramètres initiaux, cette différence peut suggérer une delithiation du matériau. Une phase amorphe de type  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de type tavorite (paramètres hyperfins très similaires à la phase  $\text{Li}_x\text{FePO}_4(\text{OH})_x$  <sup>124</sup>) non détectée par diffraction des rayons X a été identifiée par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . La proportion de cette phase est plus importante dans le cas des composés carbonés. Les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sont donc beaucoup plus sensibles à l'humidité. Cela peut s'expliquer en partie par la taille des particules des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , en effet, l'adjonction de carbone dans les réactifs peut limiter la croissance des particules lors de la synthèse. La taille des cristallites déterminée par diffraction des rayons X pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  est estimée à 54 nm contre 230 nm pour  $\text{LiFePO}_4$  non carboné. D'autre part le séchage des produits dans un four sous vide à  $120^\circ\text{C}$  n'a pas permis de régénérer le matériau, au contraire cela a augmenté la proportion de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  amorphe, de 14 % et 10 % pour respectivement  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ .*

## II.3.2 Vieillessement du matériau

### II.3.2.1 Electrode cyclée en pile bouton 750 fois

Avec l'objectif d'étudier le comportement du matériau sur de longs cyclages, les électrodes de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  –Industriel ont été cyclées en pile bouton par la SAFT vs. graphite. Le cyclage en pile bouton permet de réaliser un grand nombre de cycles grâce à l'excellente étanchéité de ces cellules. Ces électrodes de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  –Industriel ont été caractérisées par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

Une analyse a été effectuée sur une électrode de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  –Industriel à l'état déchargé cyclée 750 fois.

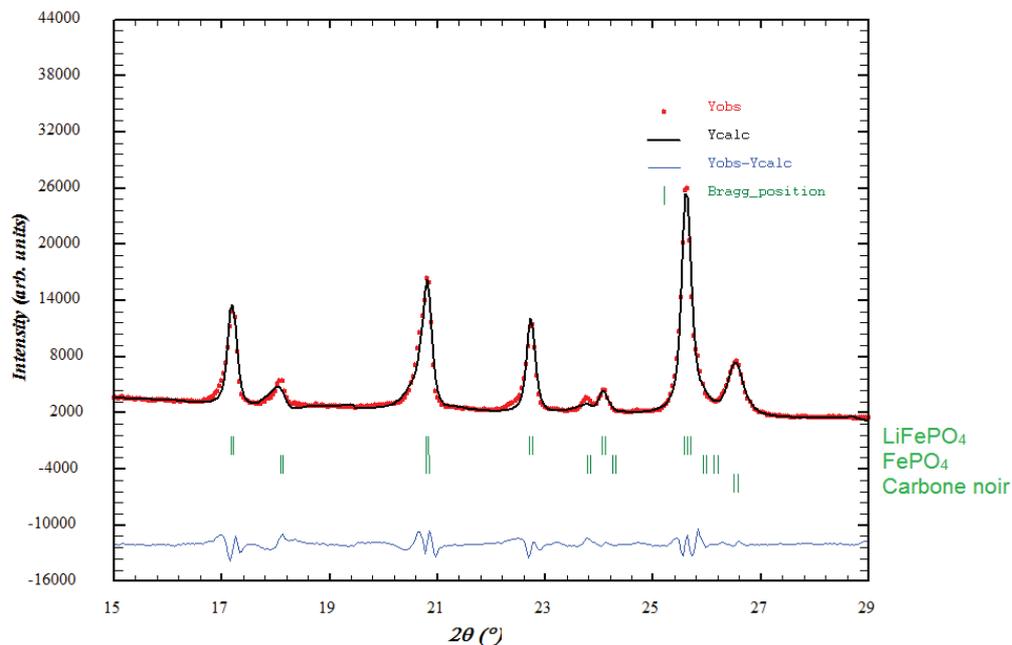


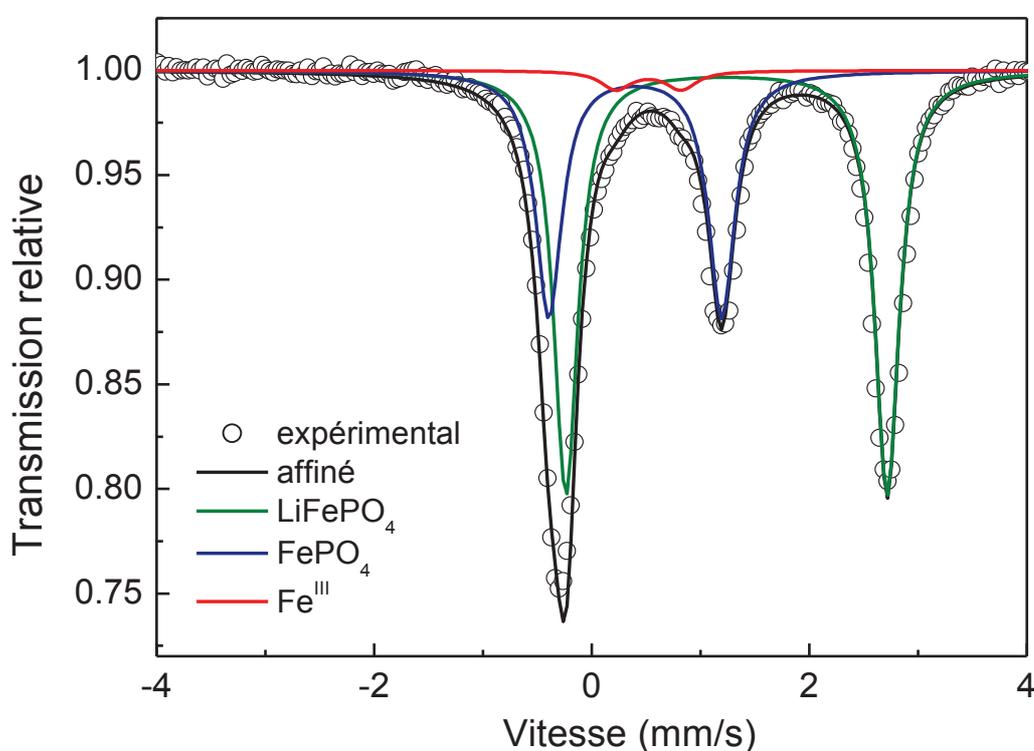
Figure 70 : Diffractogramme de l'électrode de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  –Industriel cyclée 750 fois

Le diagramme de diffraction des rayons X du film d'électrode est présenté sur la Figure 70. Les raies présentes sont représentatives des phases :  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ , et du graphite.

Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux des deux phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  sont rassemblés dans le Tableau 15

**Tableau 15 : Paramètres de maille calculés pour LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub> de l'électrode LiFePO<sub>4</sub>/C–Industriel cyclée 750 fois**

	Phase	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Electrode 750 cycles	LiFePO <sub>4</sub>	10,323(2)	6,003(2)	4,691(1)
	FePO <sub>4</sub>	9,796(1)	5,786(3)	4,737(2)
Paramètres de référence	LiFePO <sub>4</sub>	10,326(1)	6,000(1)	4,691(1)
	FePO <sub>4</sub>	9,814(1)	5,790(1)	4,694(1)



**Figure 71 : Spectre Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à température ambiante de l'électrode LiFePO<sub>4</sub>/C–Industriel cyclée 750 fois**

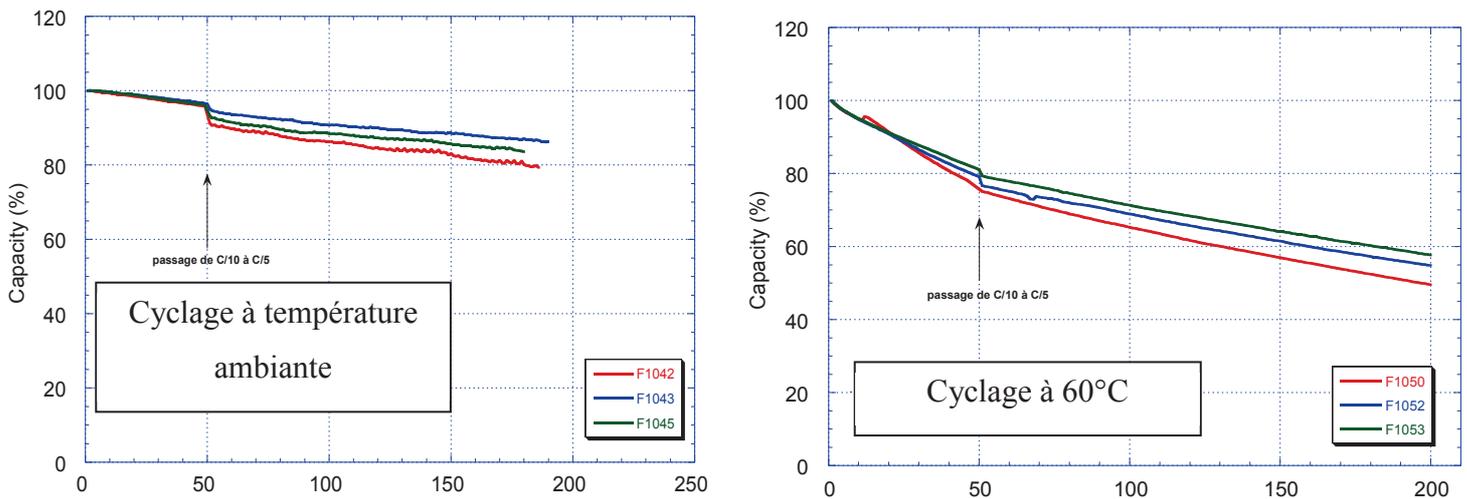
L'analyse du spectre Mössbauer (Figure 71) a permis d'identifier la présence de LiFePO<sub>4</sub> (59 %, courbe verte) et de FePO<sub>4</sub> (37 %, courbe bleue) dont les paramètres hyperfins sont très proches de ceux calculés pour FePO<sub>4</sub> Heterosite. L'espèce Fe<sup>III</sup>, caractérisée par un déplacement isomérique  $\delta \sim 0,422$  mm/s et un éclatement quadripolaire  $\Delta \sim 0,622$  mm/s (Tableau 16) est proche de la phase Fe<sup>III</sup> détectée sur le composé de départ, laissant supposer que cette espèce est électrochimiquement inactive dans la fenêtre de potentiel utilisée pour ce cyclage.

**Tableau 16 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ –Industriel: déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)**

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C. (%)	Identification
Electrode cyclée 750 fois	1,239(1)	2,953(3)	0,268(2)	59	$\text{LiFePO}_4$
	<b>0,420(4)</b>	<b>1,542(2)</b>	<b>0,292(2)</b>	<b>37</b>	<b><math>\text{FePO}_4</math></b>
	0,422(2)	0,622(2)	0,302(3)	4	$\text{Fe}^{\text{III}}$
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel (avant cyclage)	1,211(5)	2,922(9)	0,298(0)	95	$\text{LiFePO}_4$
	0,422(0)	0,630(4)	0,298(0)	5	$\text{Fe}^{\text{III}}$

### II.3.2.2 Electrodes cyclées à température ambiante et à 60°C

Le vieillissement des électrodes s'effectue sur des matériaux cyclés en pile bouton à température ambiante et à 60°C. Les capacités (en pourcentage) des piles bouton sont représentées sur la Figure 72. La capacité réversible du premier cycle correspond à 100%. Les conditions de cyclage sont les suivantes : le matériau a été cyclé vs. graphite à température ambiante et à 60°C, les 50 premiers cycles ont été enregistrés à un régime de C/10, les cycles suivants ont été enregistrés à C/5.



**Figure 72 : Capacités en pourcentage des cellules électrochimiques de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ –Industriel cyclées à température ambiante et 60°C**

Les diffractogrammes des électrodes à l'état chargé et déchargé de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  – Industriel sont représentés sur la Figure 73. Les raies correspondant aux phases  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  et au noir de carbone ajouté lors de la formulation des électrodes sont identifiées. La présence des deux phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  pour les électrodes à l'état déchargé est détectée. Les surfaces sous les pics permettent d'estimer les proportions des deux phases : on estime à 33 % la quantité de  $\text{FePO}_4$  pour l'électrode cyclée à  $60^\circ\text{C}$  et 28 % pour l'électrode cyclée à température ambiante. Les électrodes à l'état chargé aussi bien pour le cyclage à température ambiante qu'à  $60^\circ\text{C}$  présentent uniquement les pics attribués à  $\text{FePO}_4$  et au carbone noir.

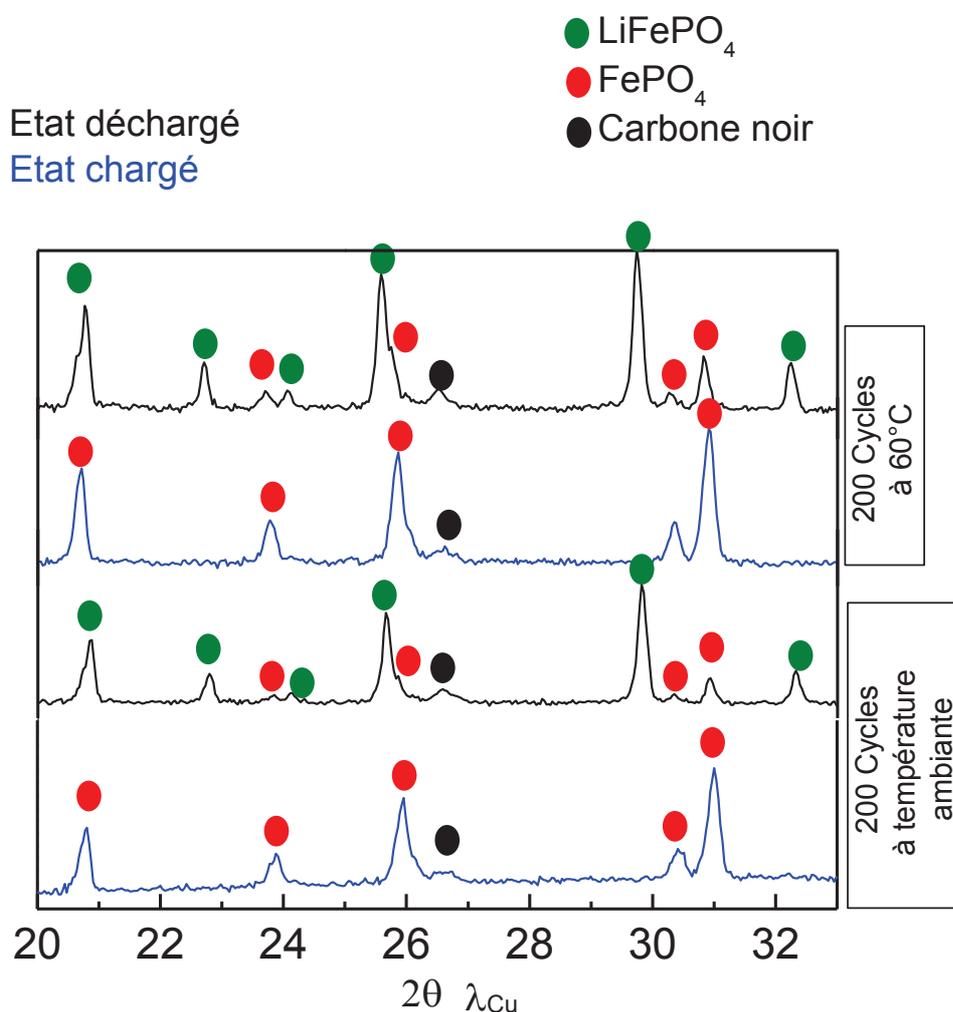
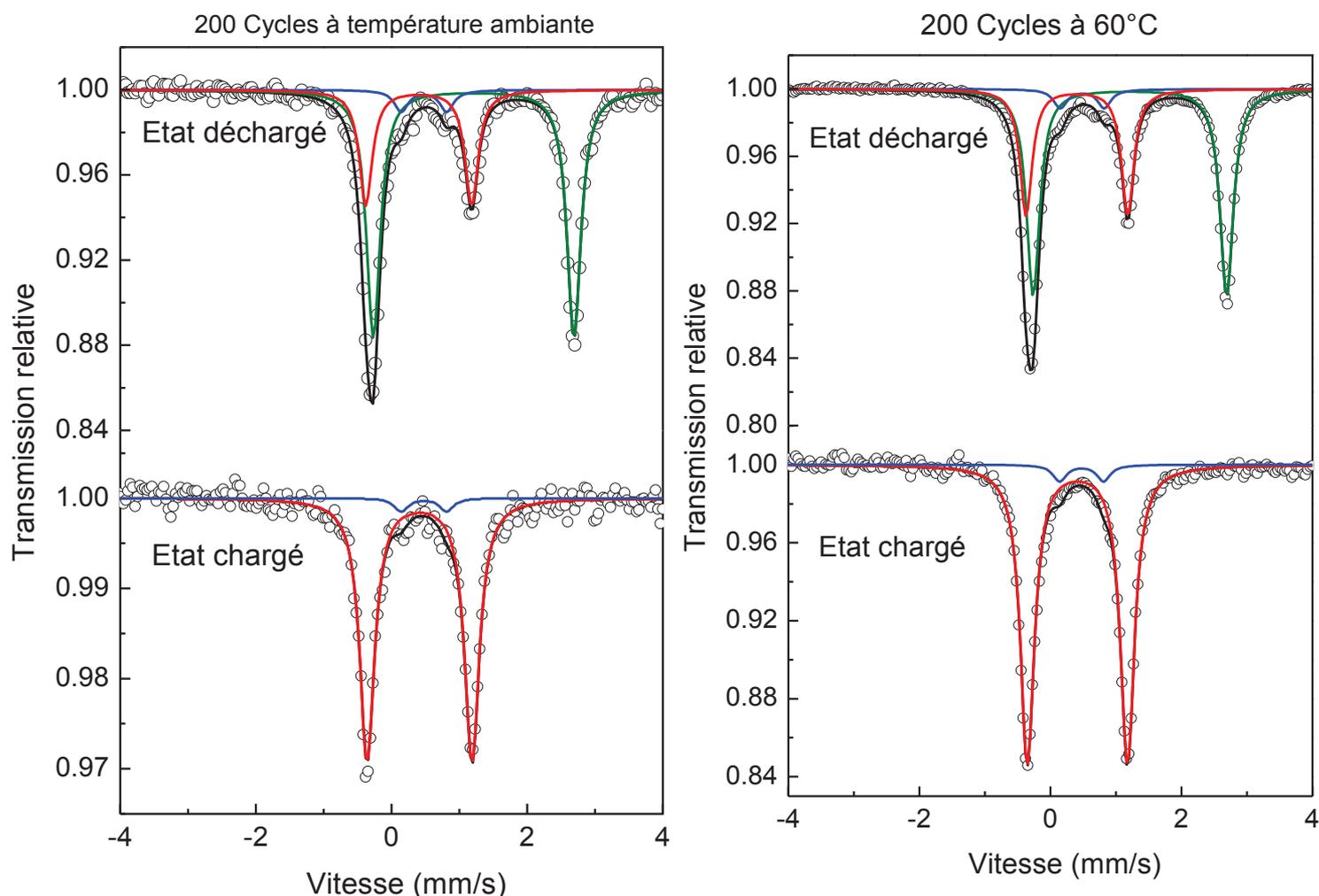


Figure 73 : Diffractogrammes des différentes électrodes de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  – Industriel après cyclage à l'état chargé et déchargé

Les spectres Mössbauer et les paramètres hyperfins correspondant aux électrodes cyclées à température ambiante et à 60°C sont rassemblés respectivement Figure 74 et Tableau 17.



**Figure 74 : Spectres Mössbauer des électrodes cyclées de LiFePO<sub>4</sub>/C–Industriel à température ambiante et 60°C en fin de décharge et charge sur 200 cycles**

Les spectres Mössbauer en fin de charge pour les deux électrodes démontrent qu'elles sont totalement délithiées, en effet il ne reste plus de composante Fe<sup>II</sup>. En fin de décharge les composantes LiFePO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> et l'impureté Fe<sup>III</sup> sont retrouvées. Les pourcentages de FePO<sub>4</sub> sont de 29 % et 34 % pour les cyclages respectivement à température ambiante et à 60°C (Tableau 17), ce qui est en accord avec la diffraction des rayons X. Les capacités calculées en pourcentage (Figure 72) révèlent une perte de capacité de ~ 20 % pour la température ambiante et de ~ 40 % pour le cyclage à 60°C.

En conclusion, les pertes de capacité peuvent être corrélées aux pourcentages de  $FePO_4$  déduits des spectres Mössbauer. Le pourcentage de  $FePO_4$  restant à l'état déchargé est plus important pour des cyclages à  $60^\circ C$  qu'à température ambiante, l'élévation de la température est donc ici un facteur limitant aux bonnes performances électrochimiques de  $LiFePO_4$  sur des longs cyclages.

Tableau 17 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}Fe$  à température ambiante des électrodes de  $LiFePO_4/C$  – Industriel: déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.),

		$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)	Identification
Cyclage à température ambiante	Electrode déchargée	1,210(2)	2,957(4)	0,245(1)	65	$LiFe^{II}PO_4$
		<b>0,420(7)</b>	<b>1,520(5)</b>	<b>0,238(4)</b>	<b>29</b>	<b><math>Fe^{III}PO_4</math></b>
		0,477(1)	0,675(2)	0,246(3)	6	
	Electrode chargée	0,413(2)	1,546(4)	0,265(4)	95	$Fe^{III}PO_4$
		0,476(6)	0,672(4)	0,254(3)	5	
Cyclage à $60^\circ C$	Electrode déchargée	1,212(2)	2,954(4)	0,242(5)	60	$LiFe^{II}PO_4$
		<b>0,423(5)</b>	<b>1,521(2)</b>	<b>0,224(4)</b>	<b>34</b>	<b><math>Fe^{III}PO_4</math></b>
		0,486(2)	0,670(6)	0,246(5)	6	
	Electrode chargée	0,421(4)	1,527(5)	0,260(6)	94	$Fe^{III}PO_4$
		0,470(2)	0,670(5)	0,246(2)	6	
LiFePO <sub>4</sub> /C-Industriel (avant cyclage)	1,211(5)	2,922(9)	0,298(0)	95	$LiFePO_4$	
	0,414(0)	0,630(4)	0,298(0)	5	$Fe^{III}$	

### II.3.2.3 Electrode cyclée en mode « floating »

Le mode « floating » correspond à une charge en mode galvanostatique à courant imposé jusqu'à une tension donnée suivie d'une étape en mode potentiostatique à une tension imposée (100% état de charge) pendant une durée déterminée. Ce mode permet d'évaluer la durée de vie calendaire de la batterie et du matériau. Les constructeurs de batteries regardent les durées de vie calendaire et en cyclage. En général, la durée de vie calendaire est plus longue que celle en cyclage et permet d'avoir une idée de la durée maximale d'une batterie non utilisée. Cette durée de vie calendaire peut être évaluée en stockage (sans imposer de

tension) ou en « floating » (à tension donnée). L'électrode de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel étudiée a subi une charge à un régime de C/20 à température ambiante suivie d'un test en « floating » à la température de  $60^\circ\text{C}$  pendant une durée d'un mois (Figure 75).

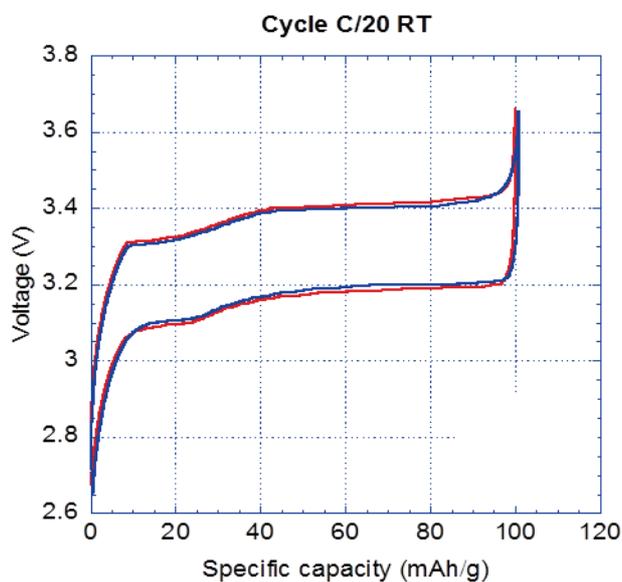


Figure 75 : Cyclage à C/20 de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel en pile bouton Vs. Graphite

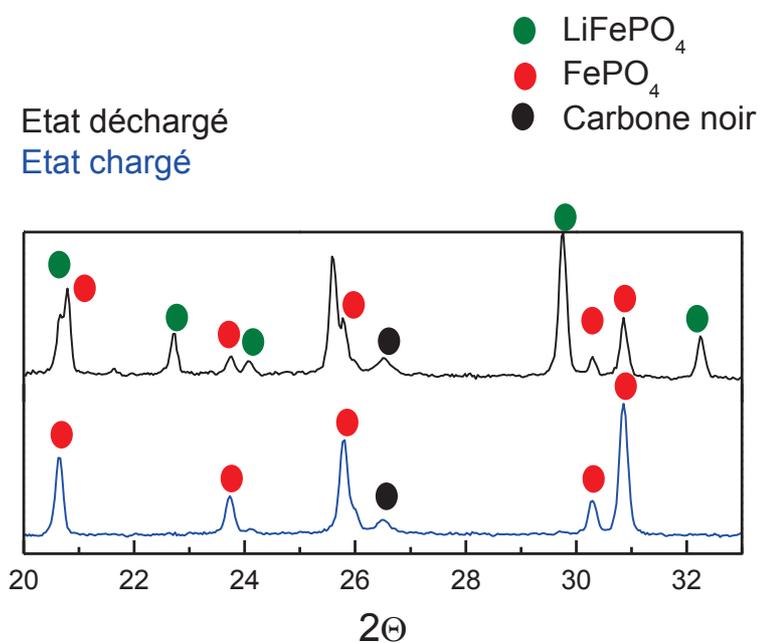
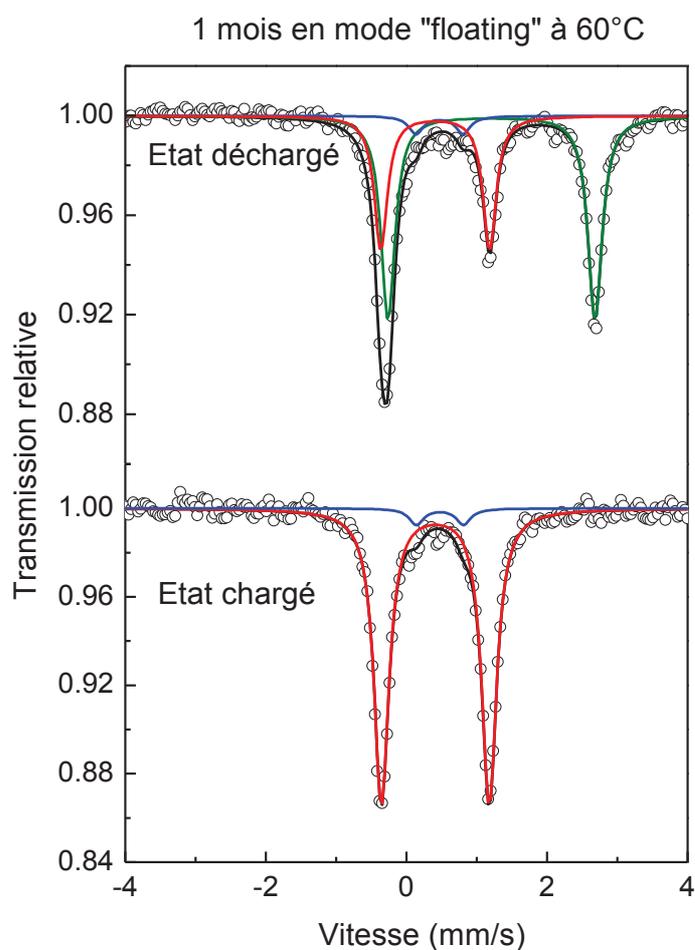


Figure 76 : Diffractogrammes de l'électrode de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel à l'état chargé et déchargé en mode « floating »

Les diffractogrammes des électrodes à l'état chargé et déchargé de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  – Industriel en mode « floating » sont représentés sur la Figure 76. On remarque comme pour les cyclages précédents, la présence des deux phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  pour les électrodes à l'état déchargé, les surfaces sous les pics permettent d'estimer les proportions de  $\text{FePO}_4$  de l'ordre de 35 %.



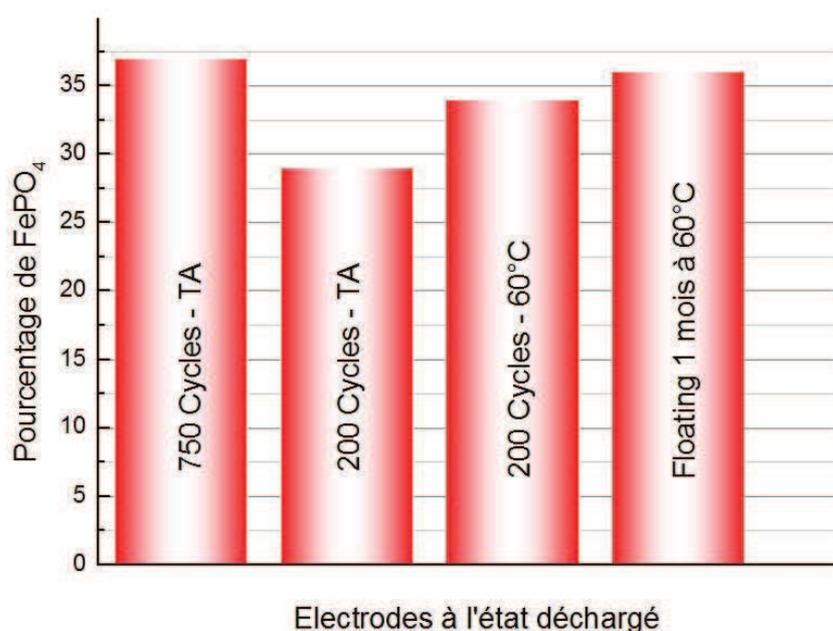
**Figure 77 : Spectres Mössbauer des électrodes de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ –Industriel cyclées à température ambiante et 60°C**

Les spectres Mössbauer des électrodes à l'état chargé et déchargé sont représentés sur la Figure 77. L'électrode à l'état chargé est constituée uniquement de  $\text{FePO}_4$  et à l'état déchargé les deux phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ . La composante  $\text{FePO}_4$  représente 36 % de l'aire du sous spectre (Tableau 18) ce qui est proche du pourcentage déduit de la diffraction des rayons X.

**Tableau 18 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante des électrodes de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  – Industriel: déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)**

60°C	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)	Identification
Floating					
Electrode déchargée	1,210(2)	2,945(2)	0,240(1)	58	$\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$
	<b>0,409(4)</b>	<b>1,547(4)</b>	<b>0,226(5)</b>	<b>36</b>	<b><math>\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4</math></b>
	0,470(8)	0,670(4)	0,246(4)	6	
Electrode chargée	0,410(2)	1,532(5)	0,258(6)	94	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$
	0,475(5)	0,670(1)	0,246(5)	6	

La Figure 78 récapitule les pourcentages de la phase  $\text{FePO}_4$  détectés sur les différentes électrodes à l'état déchargé calculés à partir des données Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Ces analyses ont permis de corréler les pertes de capacités avec le pourcentage de la phase  $\text{FePO}_4$  responsable majoritairement du vieillissement des électrodes. Les longs cyclages augmentent la proportion de cette phase, en effet entre 200 et 750 cycles, la phase  $\text{FePO}_4$  rémanente augmente de 8 %. La température joue également un rôle dans le vieillissement, sur 200 cycles, le pourcentage de la phase  $\text{FePO}_4$  augmente de 5 %. L'électrode à l'état déchargé en mode floating à 60°C contient à 2 % près un taux similaire de  $\text{FePO}_4$  qu'une électrode cyclée 200 fois également en température.



**Figure 78 : Représentation des pourcentages de  $\text{FePO}_4$  des différentes électrodes analysées à l'état déchargé calculés à partir des données Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$**

## II.4 Conclusions

*Dans ce chapitre II, les synthèses et caractérisations structurales des phases  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ont été présentées. La voie céramique utilisée pour les synthèses de  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{ZrO}_2$  permet d'obtenir rapidement des phases pures et composites en 6 heures de traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  ou  $600^\circ\text{C}$  respectivement sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . La présence d'une impureté de type  $\text{Fe}_2\text{P}$  détectée par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a conduit à optimiser le flux d' $\text{Ar}/\text{H}_2$  pour en éviter la formation.*

*L'oxydation chimique de  $\text{LiFePO}_4$  a permis également d'obtenir facilement la phase Heterosite  $\text{FePO}_4$ . Ces deux phases non carbonées ont été utilisées pour étudier les propriétés dynamiques de  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  par des mesures à basse température par Spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . La valeur de  $\theta_M$  plus élevée de  $\text{FePO}_4$  ( $424 \pm 14$  K) par rapport à  $\text{LiFePO}_4$  ( $405 \pm 10$  K) suggère des liaisons plus covalentes. Les valeurs des facteurs  $f$  de  $\text{LiFePO}_4$  ( $\sim 0,77$ ) et  $\text{FePO}_4$  ( $\sim 0,79$ ) permettront de quantifier la contribution des espèces  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  déduites de l'aire des sous spectres Mössbauer lors des mécanismes d'insertion/extraction du lithium au cours des cycles électrochimiques dans le sous-chapitre IV.3.1.*

*L'étude de la solution solide de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  par voie chimique et électrochimique a été effectuée. La voie chimique a consisté à créer une déficience du précurseur de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  lors de la synthèse. Cette déficience en lithium a eu pour conséquence la formation d'une espèce de type  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . L'étude par voie électrochimique avec la diffraction des rayons X en mode operando confirme les résultats obtenus par Yamada et al. sur le domaine de solution solide en début et fin de charge qui dépend cependant de la taille des particules de  $\text{LiFePO}_4$ . Il existe donc un faible domaine de solution solide en début et fin de charge. Le coefficient  $\beta$  de la phase riche en lithium ( $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ ) est estimé à 0,046 et celui de la phase pauvre en lithium  $\beta$  ( $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ) à 0,16. Les valeurs de ces coefficients sont proches de celles estimées par Yamada et al. pour des particules de 40 nm (contre 54 nm pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ).*

*Les propriétés électrochimiques des composites ont été évaluées : en fonction de la vitesse de cyclage et de la température (température ambiante et  $60^\circ\text{C}$ ). Les meilleures performances ont été attribuées aux composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-1\% \text{ZrO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\text{Industriel}$  avec des capacités réversibles de respectivement  $148 \text{mAh.g}^{-1}$  et  $140 \text{mAh.g}^{-1}$  à un régime de C/10 (température ambiante). La tenue en cyclage à  $60^\circ\text{C}$  est très intéressante, les capacités sont très proches de la capacité théorique de  $\text{LiFePO}_4$ , en effet pour les composites*

*LiFePO<sub>4</sub>/C et LiFePO<sub>4</sub>/C-1% ZrO<sub>2</sub> les capacités réversibles sont de respectivement 159 mAh.g<sup>-1</sup> et 161 mAh.g<sup>-1</sup> (capacité théorique de LiFePO<sub>4</sub> ~ 169,9 mAh.g<sup>-1</sup>) à un régime de C/10. Cependant le rôle du ZrO<sub>2</sub> dans l'amélioration des performances électrochimiques de LiFePO<sub>4</sub>/C n'est pas encore clairement défini même si il a été montré que l'élément Zr n'était pas introduit dans l'édifice structural. Des caractérisations supplémentaires devraient être effectuées comme des mesures de conductivité ou analyse de surface (XPS) qui pourront éventuellement apporter quelques réponses.*

*Le vieillissement du matériau avec l'humidité a été évalué. En effet, la question concernant la protection (ou non) du revêtement carboné sur les particules de LiFePO<sub>4</sub> avec l'humidité s'est posée. Pour ce faire les poudres ont été immergées dans un réacteur partiellement rempli d'eau distillée sous un barbotage à une température de 90°C. La diffraction des rayons X nous a indiqué une délithiation partielle des échantillons, cependant aucunes raies de diffractions supplémentaires autres que celles de LiFePO<sub>4</sub> n'ont été détectées. La spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup>Fe a permis de détecter une phase de type Fe<sup>III</sup> amorphe dont les paramètres hyperfins sont proches de ceux de la tavorite<sup>124</sup> Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>(OH)<sub>x</sub>. La proportion de cette phase est plus importante dans le cas des composés carbonés. Les composites LiFePO<sub>4</sub>/C sont donc beaucoup plus sensibles à l'humidité que les composés non carbonés. Cela peut s'expliquer en partie par la taille des particules des composites LiFePO<sub>4</sub>/C, car l'adjonction de carbone dans les réactifs limite la croissance des particules lors de la synthèse. La taille des domaines cohérents déterminée par diffraction des rayons X pour le composite LiFePO<sub>4</sub>/C est de 54 nm contre 230 nm pour LiFePO<sub>4</sub> non carboné. D'autre part le séchage des produits dans un four sous vide à 120°C n'a pas permis de régénérer le matériau mais au contraire d'augmenter la proportion de Fe<sup>III</sup> amorphe, de 14% et 10% pour LiFePO<sub>4</sub> et LiFePO<sub>4</sub>/C respectivement.*

*L'analyse des électrodes cyclées en pile bouton par la Saft a permis d'évaluer le vieillissement du matériau sur de longs cyclages. Les résultats confirment la bonne stabilité structurale de LiFePO<sub>4</sub> sur 750 cycles. Les cyclages en température ont mis en évidence un vieillissement plus important que pour des cyclages à température ambiante. Cela peut donc être un facteur limitant sur des cyclages de longue durée.*

## **III Les phases substituées**



### III.1 Synthèses et caractérisations des phases $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ( $x=0, 1$ ) et $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$

Malgré l'intérêt porté à  $\text{LiFePO}_4$  qui possède de nombreux avantages comme son faible coût, sa non toxicité, les phases  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$  présentent d'autres avantages. Les premières études sur  $\text{LiCoPO}_4$  effectués par *Amine et al.*<sup>125</sup> ont initié les recherches d'autres groupes de recherche sur cette phase<sup>126 127</sup> sans forcément beaucoup d'avancées. La diffraction *in situ* effectuée par *Bramnik et al.*<sup>128</sup> a permis de comprendre certains phénomènes intéressants. La courbe de charge présente deux « plateaux » successifs révélant l'existence d'une phase intermédiaire  $\text{Li}_{0,7}\text{CoPO}_4$ . Récemment les travaux de *Moreau et al.*<sup>129</sup> ont permis d'identifier une phase similaire  $\text{Na}_{0,7}\text{CoPO}_4$  lors de l'extraction du sodium de  $\text{NaCoPO}_4$ . La phase totalement délithiée  $\text{CoPO}_4$  est instable à l'air et subit une amorphisation en charge.

La densité d'énergie théorique de  $\text{LiMnPO}_4$  ( $697 \text{ Wh.Kg}^{-1}$ ) est supérieure à celle de  $\text{LiFePO}_4$  ( $586 \text{ Wh.Kg}^{-1}$ ), elle permet un gain de 20 %. Le couple d'oxydo-réduction  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  se situe à 4,1 V vs.  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$  alors que le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  se situe à 3,45 V, ce potentiel est suffisamment bas pour éviter la décomposition des électrolytes organiques qui se dégradent vers environ 5 V. Malgré ces atouts, les propriétés électrochimiques de  $\text{LiMnPO}_4$  restent décevantes. En effet, bien que son potentiel à circuit ouvert soit plus élevé, la densité de courant de  $\text{LiMnPO}_4$  est plus faible que celle de  $\text{LiFePO}_4$ <sup>130, 131</sup>, et sa cinétique beaucoup plus lente<sup>65, 132</sup> limitent ainsi la densité d'énergie expérimentale.

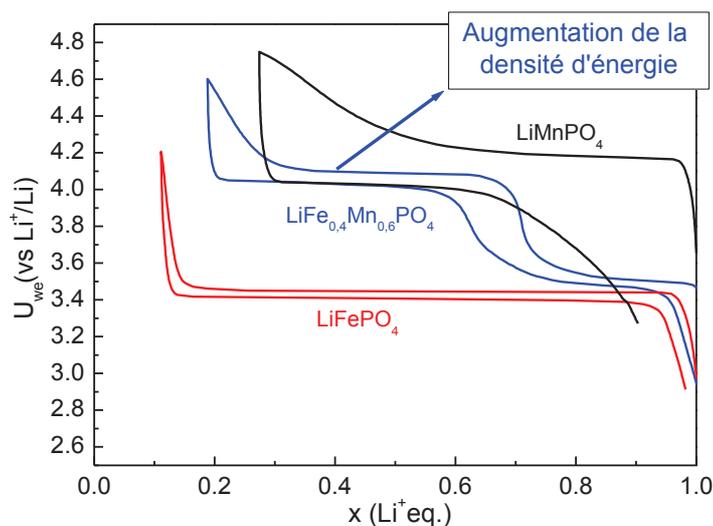


Figure 79 : Courbes enregistrées en mode galvanostatique de  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$  à 60°C

Plusieurs raisons ont été invoquées pour expliquer la faible activité électrochimique du couple redox  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ . Des expériences ont montré que l'énergie d'activation  $E_a$  de la conductivité électronique est de l'ordre de 1 eV dans le cas de  $LiMnPO_4$ <sup>133</sup> contre 0,6 eV pour  $LiFePO_4$ <sup>133, 134</sup>. Cette énergie correspond à la barrière énergétique qu'un polaron doit surmonter pour se déplacer vers un site voisin. Une valeur de  $E_a$  élevée (pour  $LiMnPO_4$ ) a pour conséquence une conductivité électronique cinq fois plus faible que celle de  $LiFePO_4$ .

Dans ce contexte, l'étude des phases  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4$  (Figure 79) s'impose. Une valeur optimale de  $y$  permet un bon compromis et évite les inconvénients de la composition  $LiMnPO_4$ .

L'altération des performances peut être due à la diminution de l'ordre à longue distance<sup>132</sup> et aux déformations importantes qui se produisent lors de la délithiation<sup>131</sup> qui résultent de l'effet Jahn-Teller observé pour l'ion  $Mn^{3+}$ .

Par analogie avec les phases  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4$ , les substitutions  $LiFe_{1-y}Co_yPO_4$  présentent un intérêt. En effet, le potentiel d'oxydo-réduction du couple  $Co^{3+}/Co^{2+}$  se situe à 4,8 V vs.  $Li^0/Li^+$  ce qui suggère une densité d'énergie plus élevée. Cependant, ce potentiel élevé a aussi l'inconvénient de dégrader plus facilement les électrolytes actuels<sup>128</sup>.

*Dans ce chapitre III seront présentées dans un premier temps la synthèse et les caractérisations structurales et physicochimiques des phases  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4$  et  $LiFe_{1-y}Co_yPO_4$  puis les performances électrochimiques des composites  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4/C$  et  $LiFe_{0,5}Co_{0,5}PO_4/C$  seront évaluées.*

*Et enfin, ce chapitre se terminera par la synthèse et la caractérisation des phases  $LiMn_{1-y}Co_yPO_4$  à partir de nouveaux précurseurs obtenus par voie humide :  $NH_4Mn_yCo_{1-y}PO_4 \cdot H_2O$ .*

### III.1.1 Synthèse des phases $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ , $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ , et des composites $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ , $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$ par voie céramique

La synthèse des matériaux mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  et des composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$  s'effectue à l'état solide à partir des précurseurs mélangés sous forme de poudre par un traitement thermique adapté. Des études préliminaires ont permis d'établir les paramètres des synthèses en fixant la nature des précurseurs, le temps de broyage et la durée du traitement thermique. A partir des données précédemment optimisées pour la synthèse des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , un traitement thermique à 600 °C a été choisi (Tableau 19). Les phases ne contenant pas de cellulose ont été synthétisées à 700 °C sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  et  $\text{Ar}$ . Le composite  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  a également été synthétisé et a montré dans des études précédentes une amélioration des performances électrochimiques <sup>135</sup>

136

Les précurseurs utilisés sont  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (UMICORE),  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ALDRICH, pureté 99,99%),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ALDRICH, pureté 99,99%),  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ALDRICH, pureté 99,99%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ACROS ORGANICS, pureté 99,99%),  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ALDRICH, pureté 99,99%) et cellulose (ALDRICH)

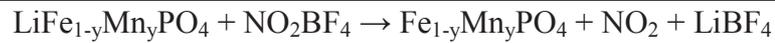
Le traitement thermique s'effectue dans un four à régulation sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  et  $\text{Ar}$  pour les phases substituées au cobalt. Un composé industriel de composition  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4/\text{C}$  dont les conditions de synthèse ne sont pas connues sera également étudié.

Tableau 19 : Paramètres de synthèse des phases substituées au manganèse et au cobalt

Synthèse	Température (°C)	Temps de broyage	Durée	Cellulose (% massique)	Atmosphère
$\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$	600	1h30	6 h.	15	$\text{Ar}/\text{H}_2$
$\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$					$\text{Ar}$
$\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$	700	1h30	7 h.	0	$\text{Ar}/\text{H}_2$
$\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$					$\text{Ar}$
$\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4/\text{C}$ - Industriel					

### III.1.2 Synthèse des phases $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$

Les phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) heterosite et purpurite sont obtenues par oxydation chimique de  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) avec du tétrafluoroborate de nitronium comme agent oxydant selon la réaction suivante :



Le couple redox impliqué ( $\text{NO}_2^+ / \text{NO}_2\uparrow$ ) se trouve à un potentiel de 5,1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , en milieu acétonitrile et est donc tout à fait adapté ici <sup>66 65</sup>.

Les précurseurs et l'acétonitrile utilisé comme solvant sont introduits dans un ballon de réaction de type monocol et mélangés vigoureusement sous agitation magnétique. Le tétrafluoroborate de nitronium est par la suite ajouté et le mélange est alors chauffé sous agitation continue à une température de 60 °C dans un bain d'huile pendant un jour. Le montage est similaire à celui de la synthèse de  $\text{FePO}_4$  décrite dans le sous-chapitre II.1.2. Le produit de la réaction récupéré par filtration sous vide à l'aide d'un Büchner est lavé abondamment à l'acétonitrile. La poudre récoltée est séchée sous vide pendant une nuit à 120 °C. Les phases obtenues sont de couleur violette à pourpre (Figure 80).



Figure 80 : Photo de la poudre  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  obtenue par oxydation chimique

### III.1.3 Caractérisations structurales et texturales

#### III.1.3.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes et données cristallographiques des composites et des phases non carbonées étant très similaires, seuls les diffractogrammes correspondant aux phases non carbonées seront présentés. L'analyse du diffractogramme du composite  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  sera également présentée.

Les composés synthétisés sont très bien cristallisés avec des raies de diffraction très intenses. Ils ne présentent pas de trace visible d'impuretés cristallisées. Les raies de diffraction ont été identifiées comme appartenant aux phases de structure olivine  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (Figure 81) et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  (Figure 82) ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ ).

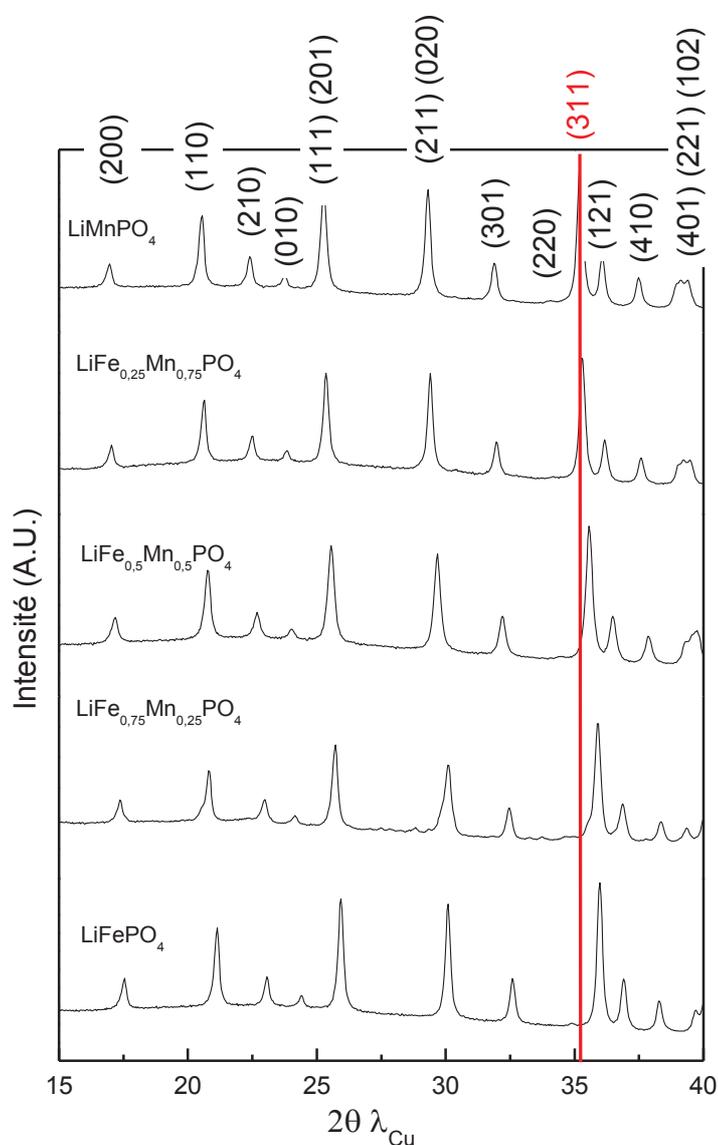
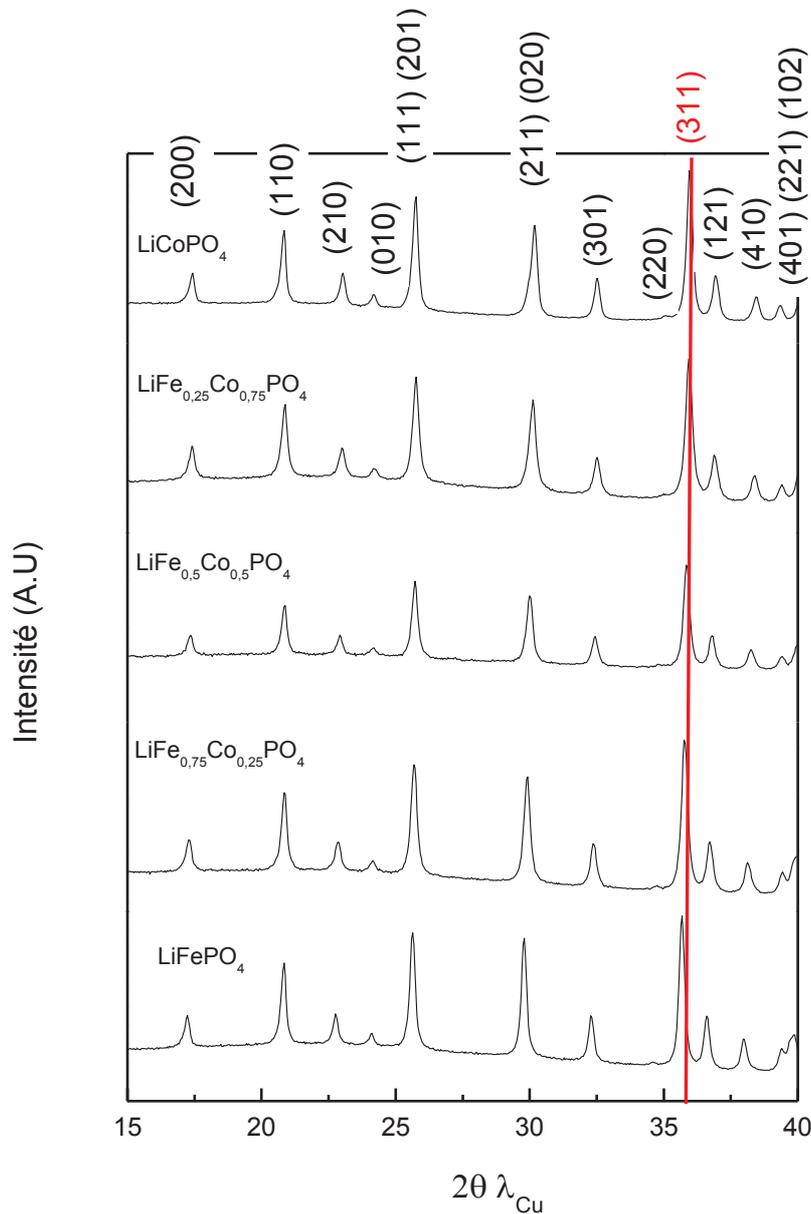


Figure 81 : Diffractogrammes de la série  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ ) (synthèses sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ )



**Figure 82 : Diffractogrammes de la série  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ ) (synthèses sous Ar)**

Dans les deux cas un déplacement de la position des raies entre les deux compositions extrêmes  $\text{LiMnPO}_4/\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiCoPO}_4/\text{LiFePO}_4$  est observé. Ce phénomène est caractéristique d'une solution solide. Les paramètres de maille (Tableau 20) augmentent linéairement avec  $y$  dans  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (Figure 83). L'effet principal de la substitution du fer par du manganèse dans  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  est la dilatation du réseau qui peut être expliquée simplement par la différence entre les rayons ioniques de  $\text{Mn}^{2+}$  haut spin (0,97 Å) et de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin (0,92 Å)<sup>137</sup>. La substitution du fer par du cobalt entraîne au contraire une contraction du volume de la maille. Les paramètres de maille  $a$  et  $b$  de  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  (Figure 83) diminuent alors que le paramètre  $c$  augmente avec  $y$ . Cette contraction peut également s'expliquer par la différence entre les rayons ioniques de  $\text{Co}^{2+}$  haut spin (0,885 Å) et de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin (0,92 Å)<sup>137</sup>.

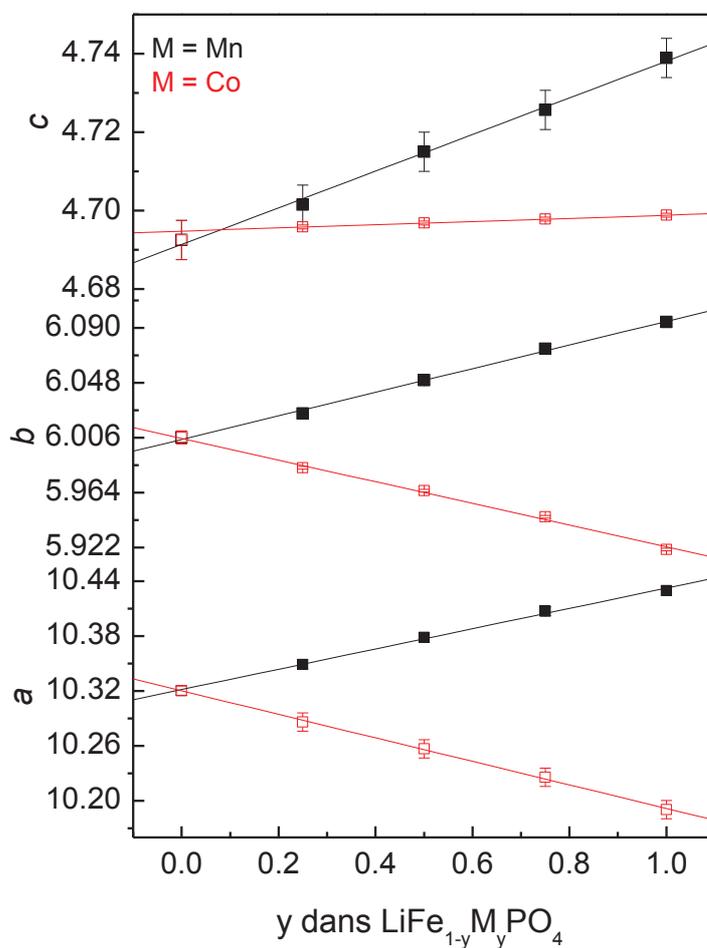


Figure 83 : Evolution des paramètres de maille des phases mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$

Tableau 20 : Paramètres de maille des phases mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
<b>LiFePO<sub>4</sub></b> <b>Triphylite</b>	10,330(1)	6,006(1)	4,694(1)	291,2
<b>LiFe<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,25</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,349(1)	6,024(1)	4,701(1)	293,1
<b>LiFe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,368(1)	6,050(1)	4,710(1)	295,4
<b>LiFe<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,397(1)	6,073(1)	4,726(1)	298,4
<b>LiMnPO<sub>4</sub></b> <b>Lithiophilite</b>	10,447(1)	6,094(1)	4,744(1)	302,0
<b>LiFe<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,286(1)	5,983(1)	4,695(1)	288,9
<b>LiFe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,256(1)	5,965(1)	4,696(1)	287,3
<b>LiFe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,225(1)	5,945(1)	4,697(1)	285,5
<b>LiCoPO<sub>4</sub></b>	10,190(1)	5,920(1)	4,698(1)	283,4

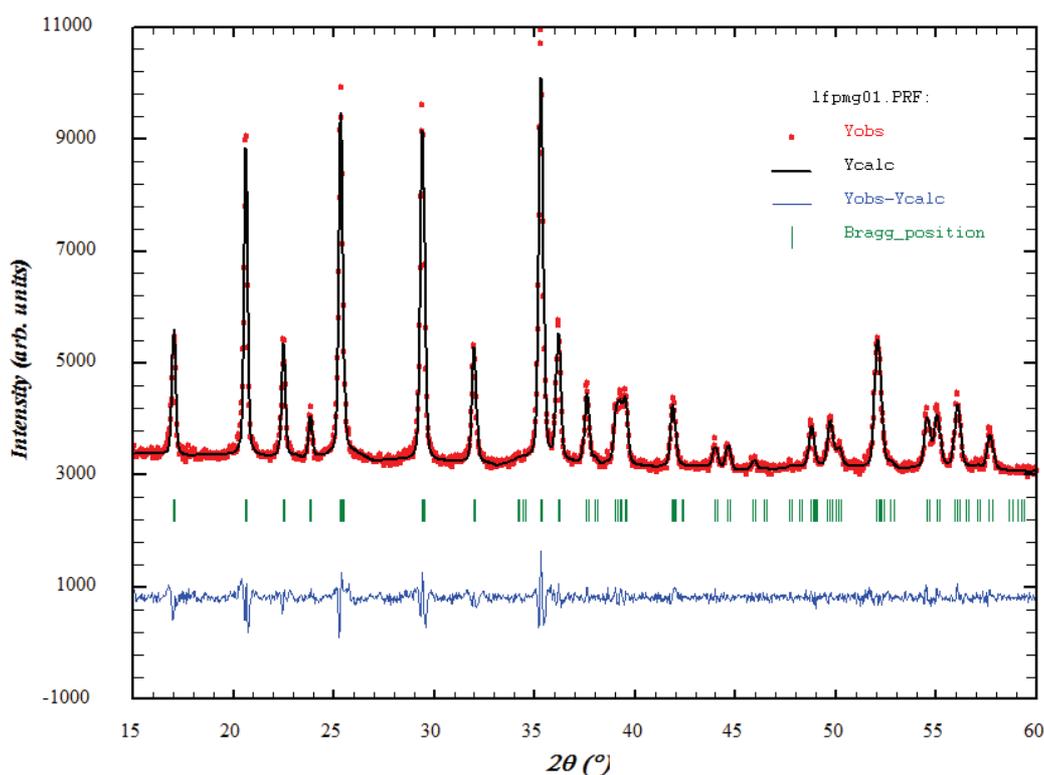


Figure 84 : Affinement du diffractogramme de la phase  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$

Comme cela a été vu précédemment, la structure olivine est très favorable à la substitution d'éléments isovalents comme le manganèse et le cobalt dans le site octaédrique M2. Ceci a d'ailleurs été confirmé par les calculs d'*Islam et al.*<sup>69</sup>. L'affinement du profil des raies de diffraction du composite  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  est représenté sur la Figure 84. Toutes les raies ont été indexées et confirment bien la phase de type olivine. Le magnésium s'est donc inséré correctement dans la structure. Les paramètres de maille (Tableau 21) sont proches de ceux correspondant à la phase riche en manganèse  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$ .

Tableau 21 : Paramètres de maille des phases  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
<b>LiMnPO<sub>4</sub></b> <b>Lithiophilite</b>	10,447(1)	6,094(1)	4,744(1)	302,0
<b>LiFe<sub>0,21</sub>Mn<sub>0,75</sub>Mg<sub>0,04</sub>PO<sub>4</sub>/C</b>	10,407(1)	6,075(1)	4,730(1)	299,0
<b>LiFe<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,397(1)	6,073(1)	4,726(1)	298,4

Un point important concernant la synthèse des composés mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  est la nature du gaz de synthèse. En effet les premiers essais sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  comme gaz de synthèse ont conduit à la formation de phosphure de cobalt  $\text{Co}_2\text{P}$  (Figure 85), l'intensité des raies de diffraction de la phase  $\text{Co}_2\text{P}$  augmentant avec la teneur en cobalt de l'échantillon. L'atmosphère  $\text{Ar}/\text{H}_2$  est donc trop réductrice pour la synthèse des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ .

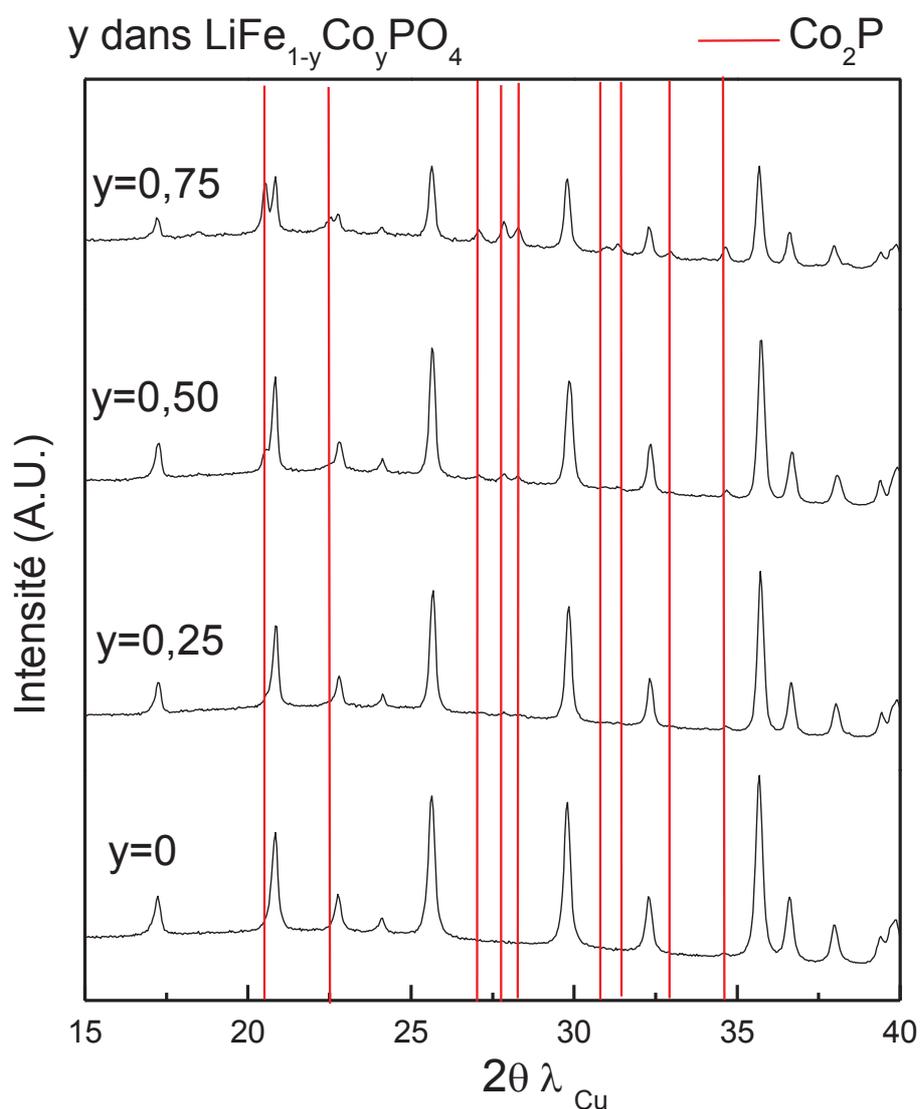
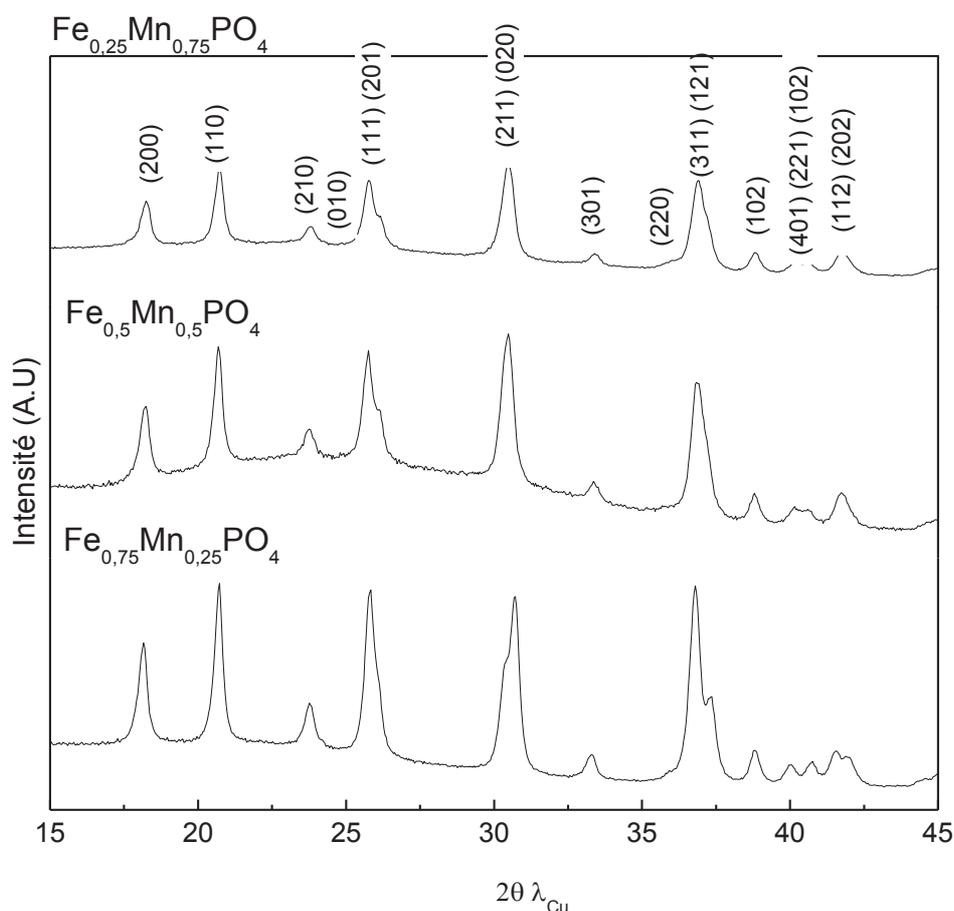


Figure 85 : Diffractogrammes de la série  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y=0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) synthétisée sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$

Les diffractogrammes des phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  obtenues par oxydation chimique sont représentés sur la Figure 86. La cristallinité des poudres diminue avec la teneur en manganèse comme le montre les intensités des raies de diffraction qui diminuent de la phase  $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  (heterosite) à la phase  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (purpurite), ce phénomène pouvant être expliqué par l'effet Jahn-Teller  $\text{Mn}^{3+}$ . En effet, en prenant pour référence la raie correspondant au plan de diffraction (110), le calcul de la largeur de ce pic a permis de détecter une variation de 3,9 % entre la phase  $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$ .



**Figure 86 : Diffractogrammes des phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y=0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$ ) synthétisées par voie chimique**

La Figure 87 présente la variation des paramètres de mailles des phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (Tableau 22). En comparant ces résultats avec ceux des phases lithiées, l'oxydation des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  en  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  induit une elongation de l'axe  $c$  avec une contraction des axes  $a$  et  $b$ . Cette expansion anisotrope du réseau orthorhombique est en accord avec des études précédentes<sup>65</sup>. La substitution du fer par du manganèse entraîne une diminution des paramètres  $a$  et  $c$  et une augmentation de l'axe  $b$  pour toutes les phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ .

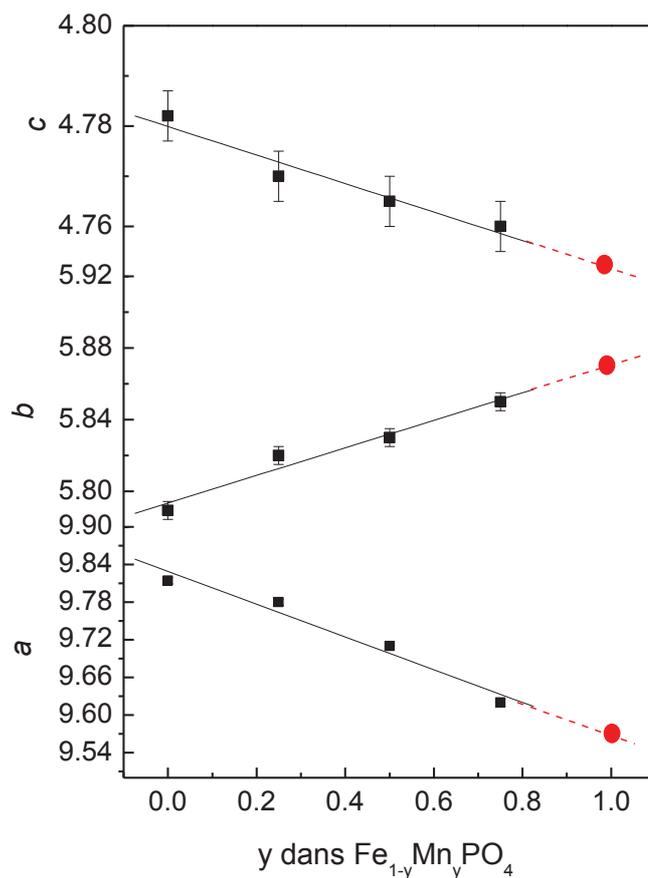


Figure 87 : Evolution des paramètres de maille des phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (les points rouges correspondent aux paramètres de maille de  $\text{MnPO}_4$  déduits de l'extrapolation des droites correspondant aux variations des paramètres des phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ )

L'oxydation chimique de  $\text{LiMnPO}_4$  a été la plus difficile. En effet, même si après 72 heures de réaction, les raies des diffractions caractéristiques ont presque disparu (Figure 88), il n'a pas été possible d'obtenir la phase  $\text{MnPO}_4$  cristallisée.

Tableau 22 : Paramètres de maille des phases mixtes délithiées  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	9,621(1)	5,852(1)	4,762(1)	268,1
$\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	9,712(1)	5,831(1)	4,765(1)	269,8
$\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	9,781(1)	5,822(1)	4,772(1)	271,6
$\text{FePO}_4$	9,814(1)	5,790(1)	4,782(1)	271,7

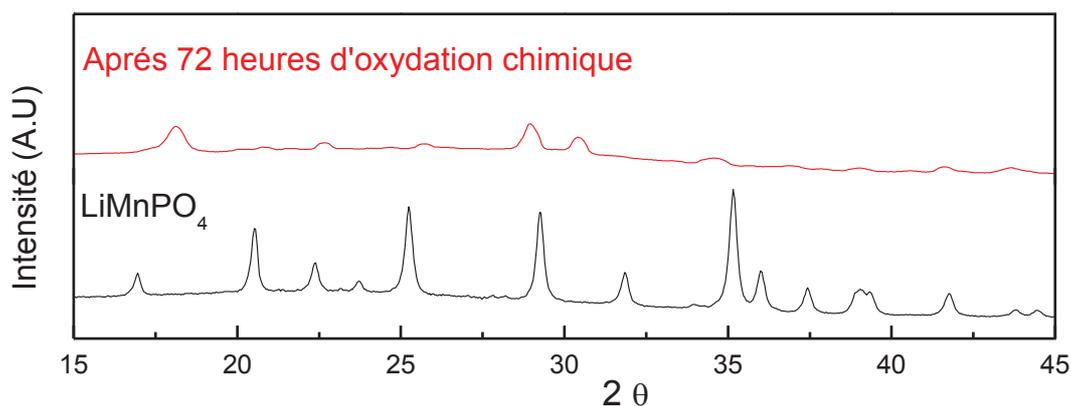


Figure 88 : Diffractogrammes de la phase  $\text{LiMnPO}_4$  et de la phase obtenue après 72 heures de réaction

La Figure 89 représente l'évolution du volume de la maille en fonction de la teneur en manganèse pour les phases lithiées et délithiées : l'évolution du volume est plus importante dans le cas des phases lithiées que pour les phases délithiées. Cela s'explique en observant les rayons ioniques du fer et du manganèse. Pour les phases lithiées, le manganèse et le fer se trouvent au degré d'oxydation +2 leurs rayons ioniques sont différents  $r(\text{Mn}^{2+}) = 0,97 \text{ \AA} > r(\text{Fe}^{2+}) = 0,92 \text{ \AA}$ <sup>137</sup> d'où une évolution du volume plus importante avec la teneur en manganèse. Pour les phases délithiées, le manganèse et le fer se trouvent au degré d'oxydation +3, leurs rayons ioniques sont égaux ( $r(\text{Mn}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA} = r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ ). La variation de volume pour ces phases délithiées sera donc moins sensible à la teneur en manganèse. En effet, les pentes des droites passant par les points correspondant aux volumes (Figure 89) donnent une valeur de 2,2 moins élevée pour les phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  contre 10,7 pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ .

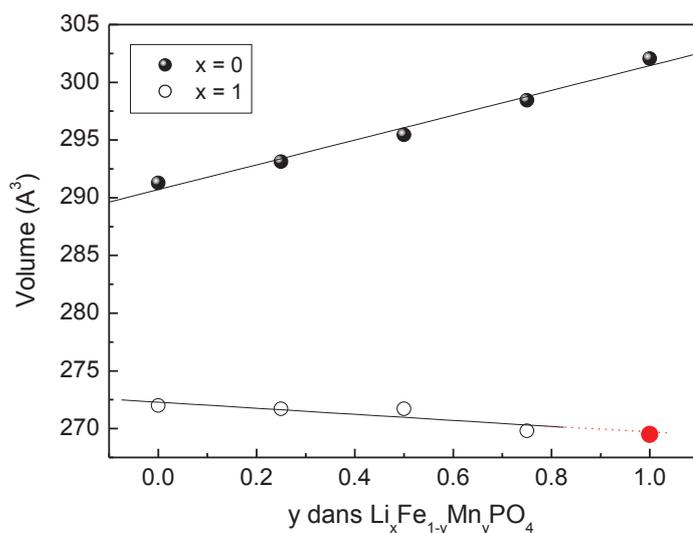


Figure 89 : Evolution du volume de la maille des phases  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y=0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$ )

### III.1.3.2 Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

Les spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  des phases non carbonées  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) sont présentés sur la Figure 90 et ceux des composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  sur la Figure 91. Les spectres sont constitués d'un doublet dont les paramètres Mössbauer sont rassemblés dans le Tableau 23 en accord avec la nature de l'environnement du fer dans la structure olivine. Les phases non carbonées ne présentent pas d'impureté contenant du fer contrairement à certains des composites où une composante supplémentaire représentée en rouge a dû être ajoutée pour l'affinement des spectres.

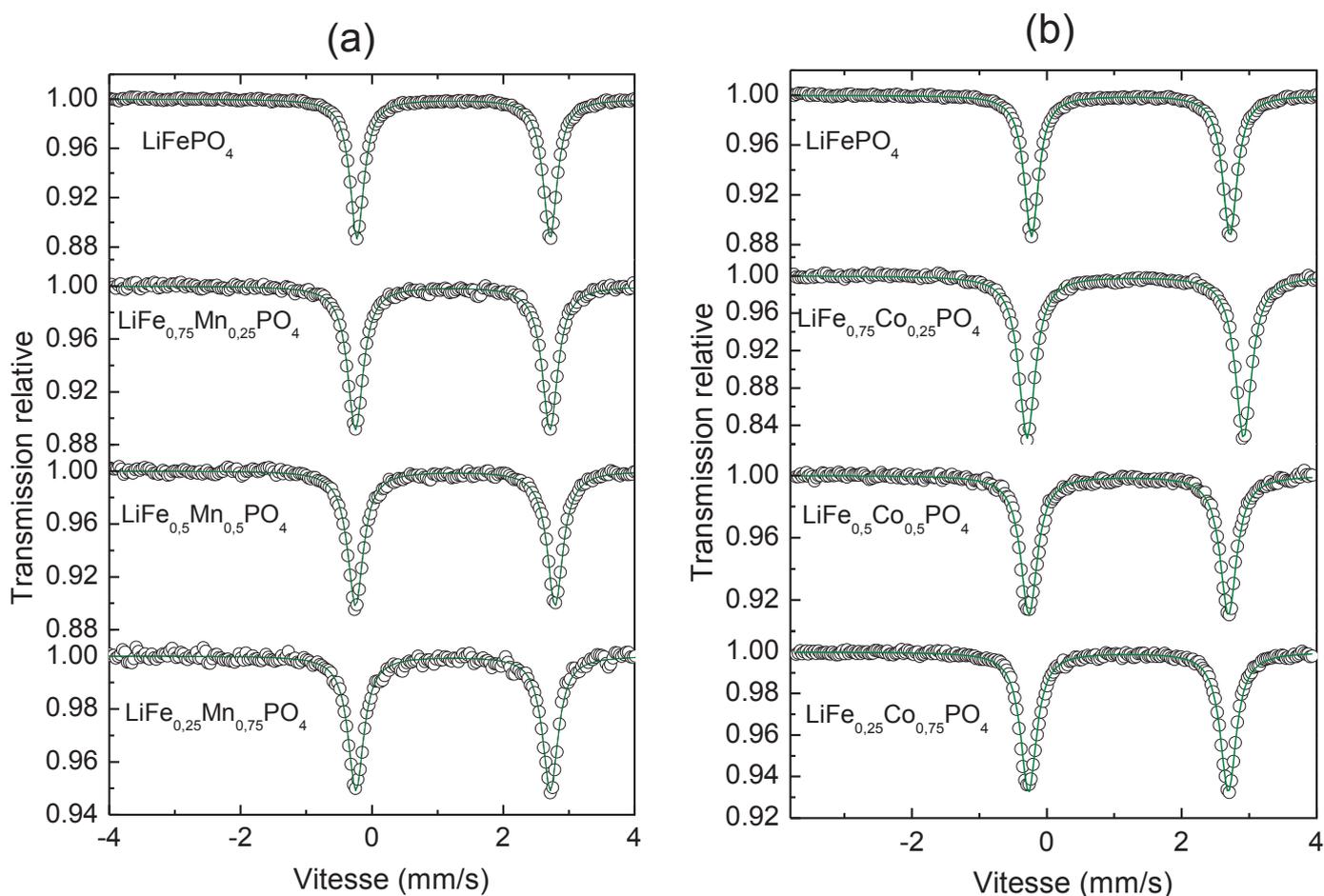


Figure 90: Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (a) et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  (b)

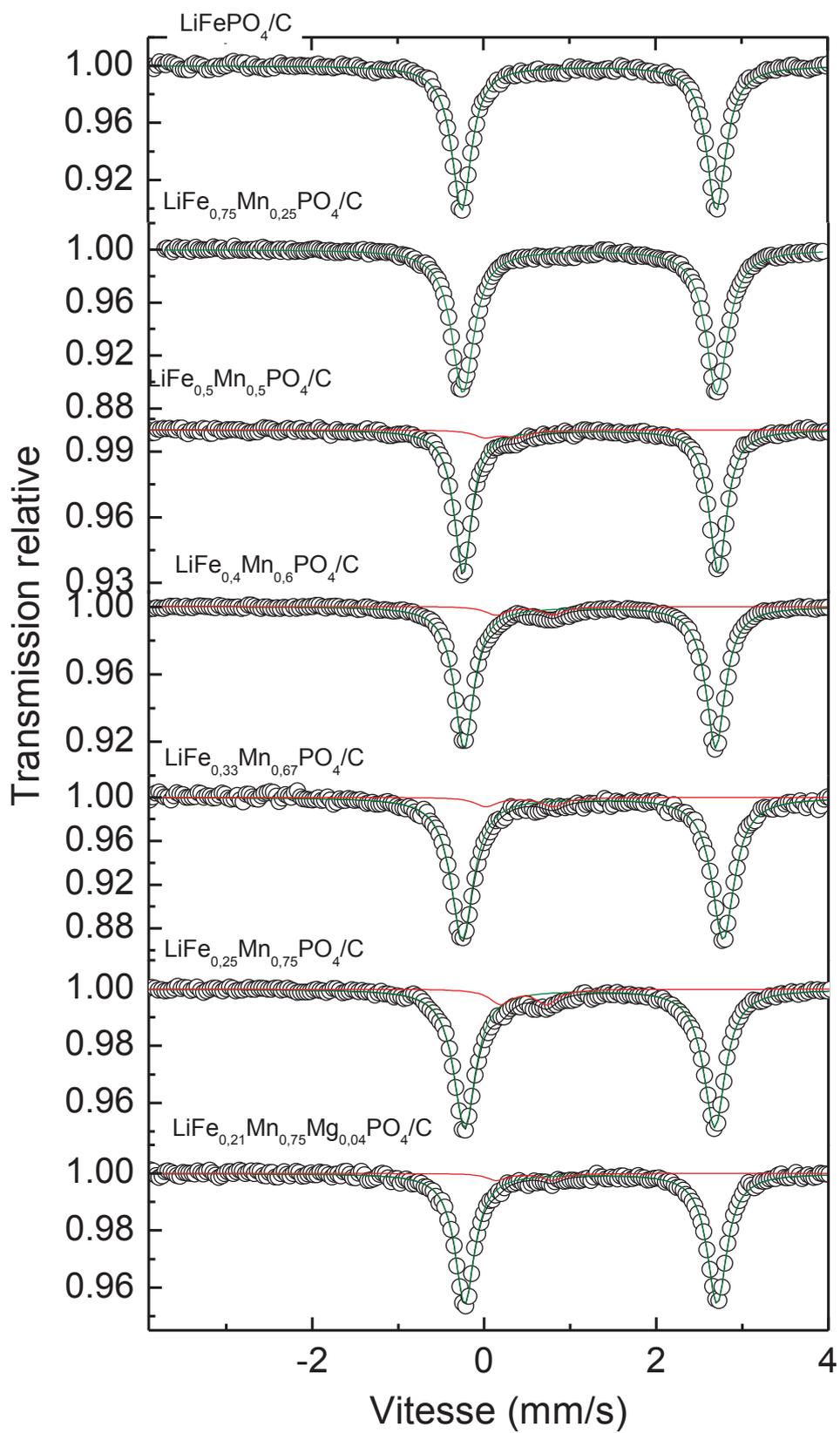


Figure 91 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de la phase  $\text{LiFe}_{0.21}\text{Mn}_{0.75}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4/\text{C}$  et de la série  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$

**Tableau 23 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante des phases mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  : déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)**

	Composition	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)
Materiaux non carbonés	$\text{LiFePO}_4$	1,223(2)	2,960(3)	0,269(2)	100
	$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	1,227(1)	2,958(1)	0,287(3)	100
	$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	1,235(2)	2,947(3)	0,285(2)	100
	$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	1,239(1)	2,942(2)	0,289(1)	100
	$\text{LiFe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{PO}_4$	1,222(2)	2,965(1)	0,286(3)	100
	$\text{LiFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$	1,220(2)	2,972(2)	0,283(2)	100
	$\text{LiFe}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$	1,219(1)	2,975(2)	0,279(1)	100
Materiaux carbonés	$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	1,224(5)	2,962(9)	0,275(1)	100
	$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$	1,227(1)	2,960(1)	0,288(3)	100
	$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$	1,227(2)	2,925(2)	0,271(1)	97
		0,426(1)	0,562(1)	0,297(5)	3
	$\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C}$	1,227(5)	2,925(4)	0,271(1)	95
		0,467(2)	0,663(2)	0,297(3)	5
	$\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4/\text{C}$	1,230(1)	2,925(2)	0,271(2)	92
		0,498(4)	0,6555	0,297(2)	8
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$	1,231(2)	2,905(2)	0,286(3)	90	
	0,460(3)	0,545(4)	0,295(2)	10	
$\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$	1,235(2)	2,902(1)	0,286(2)	95	
	0,464(2)	0,642(3)	0,295(1)	5	

Il n'y a pas à ce jour de publication faisant état d'une corrélation entre le taux de substitution de manganèse ou de cobalt et les paramètres Mössbauer de ces phases. Pour vérifier l'existence d'une telle corrélation, la Figure 92 représente le déplacement isomérique et l'éclatement quadripolaire en fonction de la composition pour les matériaux non carbonés. Pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ , le déplacement isomérique augmente linéairement avec le taux de manganèse, en accord avec l'augmentation de la distance moyenne Fe-O<sup>138 139</sup>. Comme le modèle de *Ingalls*<sup>140</sup> le suggère pour les composés  $\text{Fe}^{2+}$ , l'éclatement quadripolaire diminue avec la teneur en manganèse, élément qui pourtant augmente la distorsion de l'octaèdre de fer.

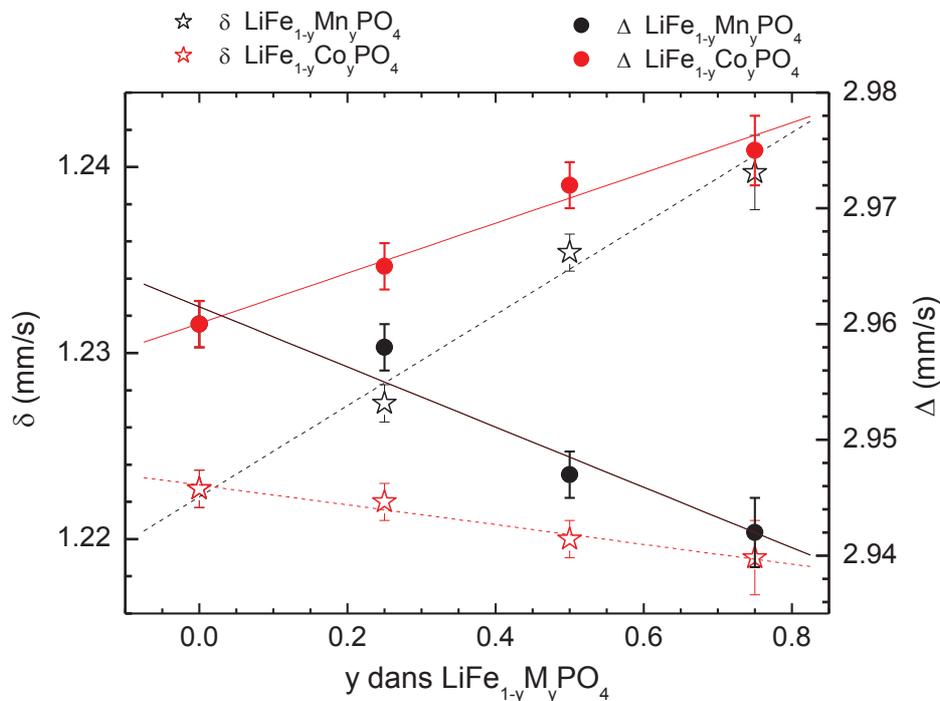


Figure 92 : Evolution des paramètres hyperfins des phases mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$

Pour les composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ , le déplacement isomérique diminue linéairement avec le taux de cobalt, en accord avec la diminution de la distance moyenne  $\text{Fe}-\text{O}^{141}$ . L'éclatement quadripolaire diminue également contrairement aux composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ , cela s'explique en partie par les différences de rayons ioniques de  $\text{Co}^{2+}$  haut spin (0,885 Å) et de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin (0,92 Å)<sup>137</sup>.

L'identification des espèces supplémentaires associées aux phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  est possible en utilisant la cartographie de la Figure 93. En effet, leurs paramètres Mössbauer les situent dans un domaine restreint compris entre 0,42 et 0,50  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le déplacement isomérique et entre 0,54 et 0,66  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'éclatement quadripolaire. Ce domaine exclut la formation de phosphure de fer comme cela a été observé pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Une espèce proche de la tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  peut aussi être envisagée.

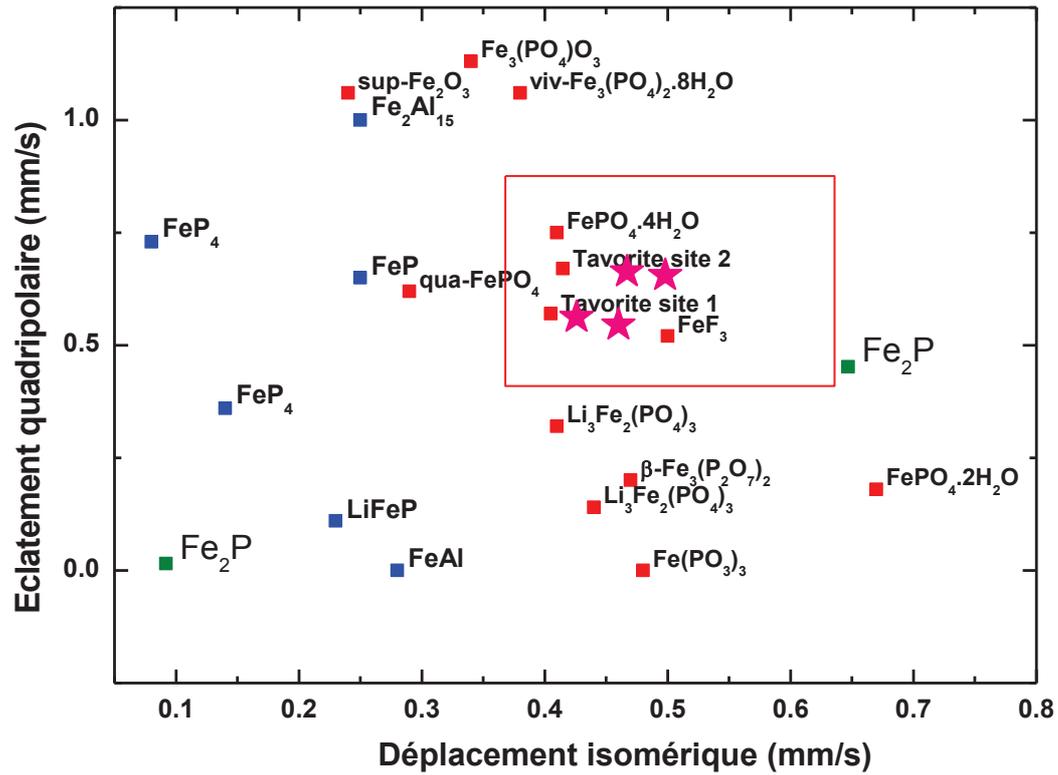


Figure 93 : Cartographie des paramètres Mössbauer dans le domaine Fe<sup>0</sup> et Fe<sup>III</sup> (composantes associées aux phases LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>/C représentées par des étoiles magenta)

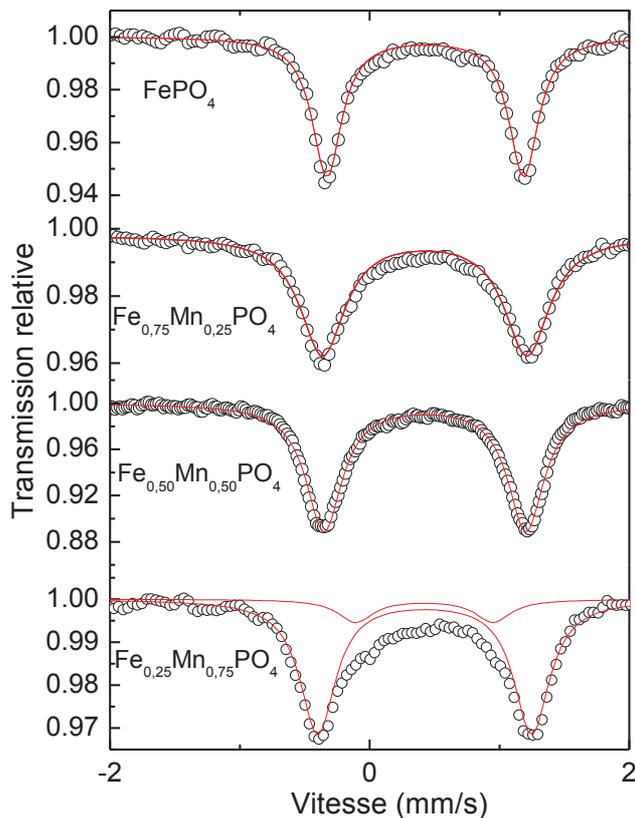


Figure 94 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$

Le doublet associé au  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ , toujours présent sur les spectres quelles que soient les proportions en manganèse est représenté en rouge (Figure 94). Les paramètres hyperfins associés aux phases  $\text{FePO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  (Tableau 24) sont très proches malgré une plus grande largeur de raie dans le cas de  $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$ , qui peut s'expliquer par une moins bonne cristallinité dans le cas de  $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$ . Pour  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  une deuxième composante associée au  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a été également observée. Celle-ci peut être attribuée à la formation d'une impureté lors de l'oxydation de  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  ou un défaut structural comme du fer dans les sites octaédriques M1.

Tableau 24 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante des phases  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)

Composition	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)
$\text{FePO}_4$	0,437(4)	1,531(2)	0,266(1)	100
$\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	0,421(1)	1,551(1)	0,307(3)	100
$\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	0,418(2)	1,610(3)	0,320(2)	100
$\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	0,420(1) 0,412(3)	1,650(2) 1,050(3)	0,356(1) 0,359(6)	88 12

Une augmentation de l'éclatement quadripolaire avec la teneur en manganèse est observée et peut être liée à l'effet Jahn-Teller. Il est également connu en tant que « Distorsion Jahn-Teller », qui décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations. Historiquement, cet effet a été proposé dans un théorème publié en 1937 par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller, dans lequel ils démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule<sup>142</sup>.

Nie *et al.*<sup>143</sup> ont étudié les propriétés électroniques et structurales de  $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ) par des calculs *ab initio*. Les résultats ont montré que la variation de volume importante entre  $\text{LiMnPO}_4$  et  $\text{MnPO}_4$  est essentiellement due à l'effet Jahn-Teller du  $\text{Mn}^{3+}$ . Les configurations électroniques des ions manganèse dans  $\text{MnPO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$  sont respectivement  $(t_{2g})^3(e_g)^1$  et  $(t_{2g})^3(e_g)^2$ . La composition  $\text{Li}_{0,5}\text{MnPO}_4$  présente deux états d'oxydation pour le manganèse :  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ . Le passage du  $\text{Mn}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{2+}$  s'accompagne de la perte d'un électron localisé sur l'orbitale  $d_{(x^2-y^2)}$ . Cela se traduit par l'élongation de deux liaisons Mn-O autour de chaque ion  $\text{Mn}^{3+}$  et d'une variation de volume importante lors de l'intercalation et désintercalation du lithium.

La purpurite et l'heterosite forment une solution solide avec le remplacement d'un  $\text{Mn}^{3+}$  par du  $\text{Fe}^{3+}$ . La purpurite contient plus de  $\text{Mn}^{3+}$  dans ses sites M2 que de  $\text{Fe}^{3+}$  et l'heterosite plus de  $\text{Fe}^{3+}$  dans ses sites M2 que de  $\text{Mn}^{3+}$ .

Il y a deux types de sites octaédriques M1 et M2 non équivalents dans la structure. Les sites M1 sont ici vacants pour la purpurite et l'heterosite alors que les sites M2 sont occupés par du Mn et du Fe. En spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  le  $\text{Fe}^{3+}$  dans un site équivalent de la structure donne lieu à un doublet. La substitution dans la structure de différents cations donne une variation de la configuration locale NNN (Next Nearest Neighbour Effect<sup>144</sup>) et des gradients de champ électrique variables pour le  $\text{Fe}^{3+}$ .

Eventoff et al<sup>145</sup> ont pu déterminer les paramètres structuraux de l'hétérosite ( $\text{Fe}_{0,65}^{3+}\text{Mn}_{0,35}^{3+}$ ) $\text{PO}_4$  en 1972. L'étude révèle une distorsion importante des octaèdres (Fe,Mn) $\text{O}_6$  avec deux distances interatomiques (Fe,Mn)-O(1) et (Fe,Mn)-O(2) (Figure 95) de 1,91Å et quatre distances (Fe,Mn)-O(3) de 2,03 et 2,16 Å.

	heterosite	triphylite
P-O(1)	1.519 (8) Å	1.535
O(2)	1.513 (7)	1.536
2O(3)	1.563 (4)	1.553
average	1.540	1.544
(Fe,Mn)-O(1)	1.912 (6)	2.205
O(2)	1.914 (6)	2.110
2O(3)	2.030 (4)	2.081
2O(3)	2.163 (4)	2.251
average	2.035	2.163

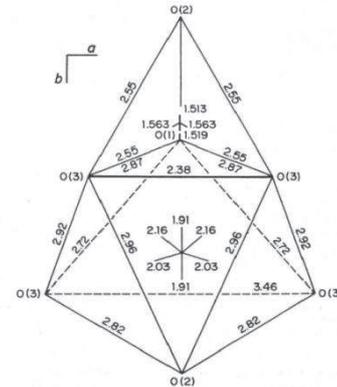


Figure 95: Paramètres structuraux et représentation graphique de l'octaèdre (Fe,Mn) $\text{O}_6$  dans la structure heterosite<sup>145</sup>

Pour la purpurite, qui contient plus de  $\text{Mn}^{3+}$ , l'effet Jahn-Teller va être plus important, les sites M2 seront donc plus distordus. Chaque site M2 partage des arêtes avec quatre autres sites M2<sup>146</sup> (Figure 96). Le site M2 qui aura dans sa seconde sphère de coordination du  $\text{Mn}^{3+}$  sera plus distordu comparé aux sites avec du  $\text{Fe}^{3+}$  en seconde sphère de coordination. Les différentes configurations NNN vont donc influencer la distorsion des sites M2.

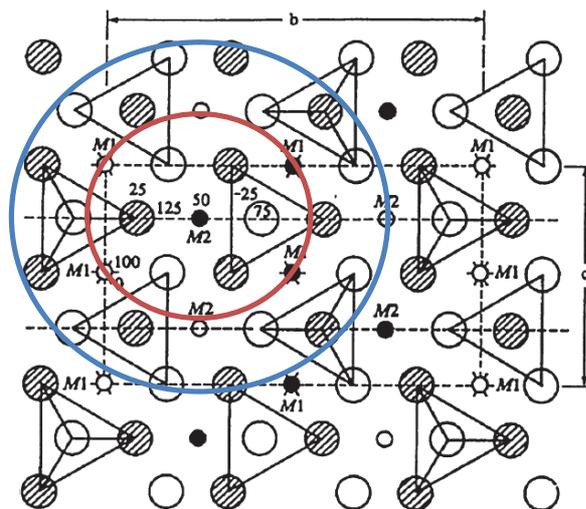


Figure 96 : Structure Olivine selon le plan (100)<sup>146</sup>

### III.1.3.3 Magnétométrie SQUID

Une autre technique de caractérisation indirecte de la solution solide est la magnétométrie SQUID. Pour les mesures d'aimantation deux régimes ont été utilisés : ZFC où la mesure s'effectue en élevant la température après que l'échantillon ait été préalablement refroidi sans champ appliqué et FC où la mesure se fait en abaissant la température sous champ.

Les courbes ZFC-FC des composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y=0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) sont représentées sur la Figure 97. Elles présentent toutes un maximum : l'aimantation augmente puis diminue avec la température.

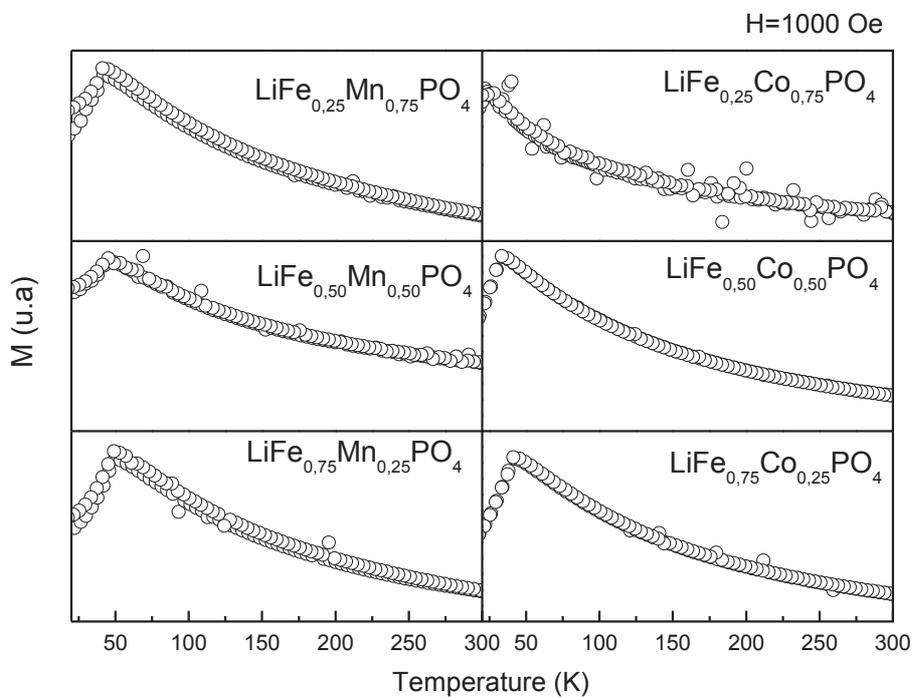


Figure 97 : Courbes ZFC-FC des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  (ZFC = "zero field cooled", FC = "field cooled")

Le maximum de l'aimantation correspond à la valeur de la température de Néel. La température de Néel est la température à laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique. Les valeurs des différentes températures sont rassemblées dans le Tableau 25.

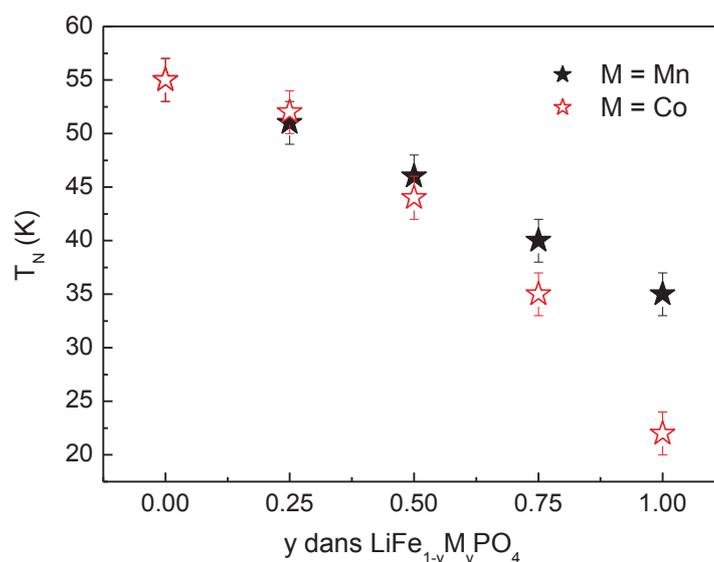


Figure 98 : Représentation des températures de Néel pour les différentes phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (a) et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  (b) ( $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ )

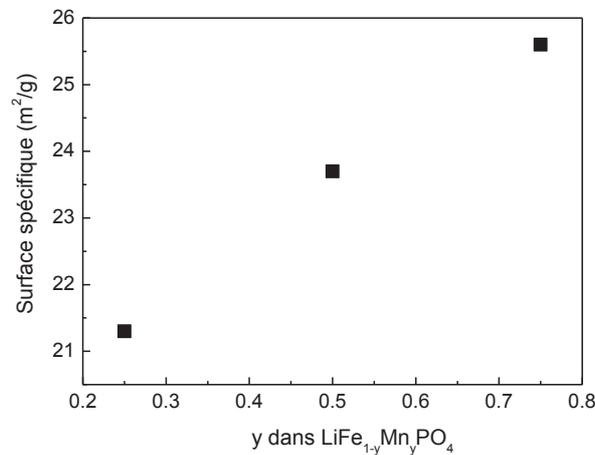
La variation de la température de Néel avec la teneur en manganèse n'est pas linéaire car les interactions d'échange impliquant le recouvrement des orbitales d du métal et p des oxygènes ne diminue pas linéairement avec les distances  $\text{M-O}^{147}$ .

Tableau 25 : Température de Néel pour les différentes phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ )

Composé	Température de Néel
$\text{LiFePO}_4$	53(2)
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	50(2)
$\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$	46(2)
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	40(2)
$\text{LiMnPO}_4$	35(2)
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{PO}_4$	52(2)
$\text{LiFe}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{PO}_4$	44(2)
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$	35(2)
$\text{LiCoPO}_4$	22(2)

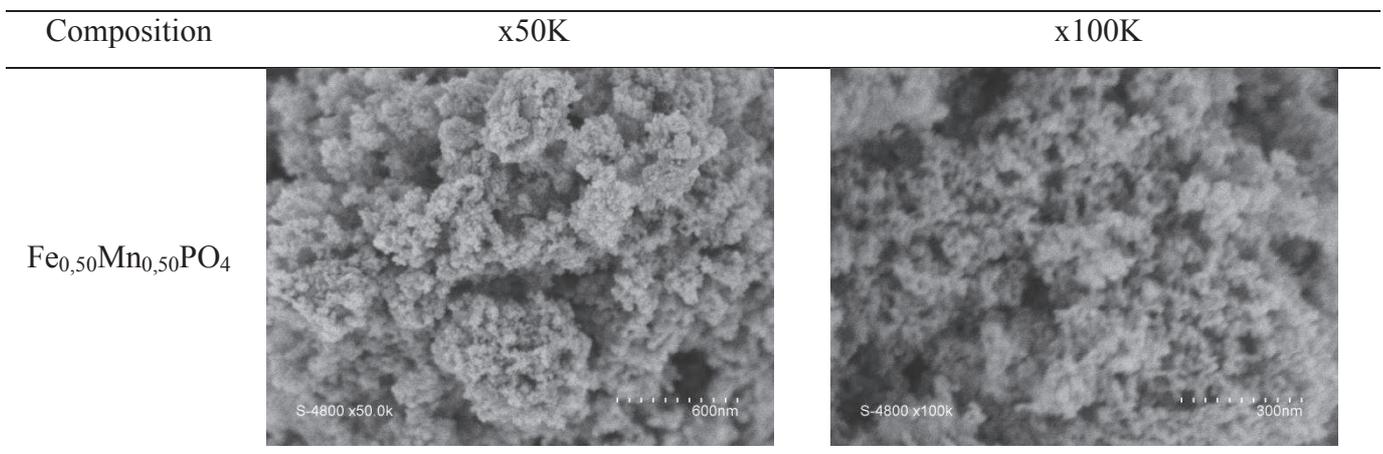
### III.1.3.4 Microscopie électronique à balayage

Les surfaces spécifiques mesurées pour les trois matériaux  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) par la méthode BET varient entre 21 et 26  $\text{m}^2/\text{g}$  (Figure 99) et n'est que de 9,6  $\text{m}^2/\text{g}$  pour le composé de provenance industrielle.



**Figure 99 : Surface spécifique des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  synthétisées par voie céramique**

Une des phases délithiées a également été analysée (Figure 100). La taille moyenne des particules est de l'ordre du nanomètre : comme pour la synthèse chimique de  $\text{FePO}_4$ , l'oxydation a eu un effet de « broyage ». La taille des particules ainsi que leur morphologie ont été étudiées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La Figure 101 donne une comparaison de quatre matériaux composites. La distribution de taille des particules est relativement homogène. Les clichés réalisés avec les plus faibles grossissements montrent une distribution de gros agrégats avec un diamètre de 1 à 3  $\mu\text{m}$ . On constate que les plus petites particules observées par MEB sont de l'ordre de 50 à 80 nm



**Figure 100 : Morphologie de la phase délithiée  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$**

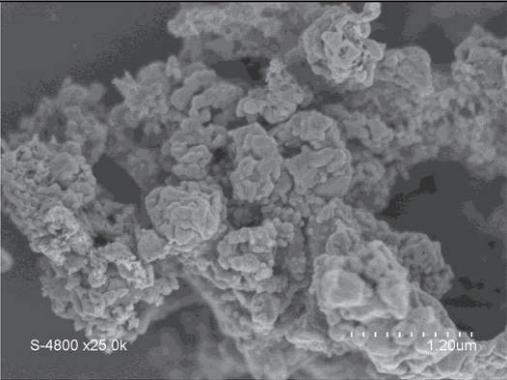
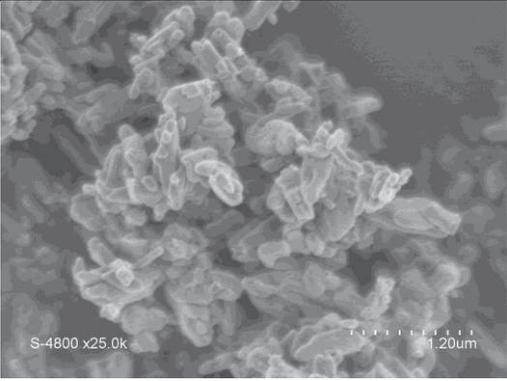
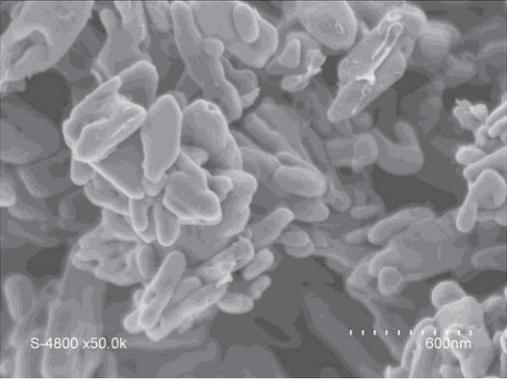
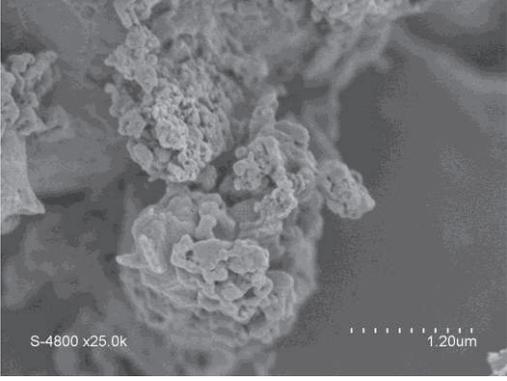
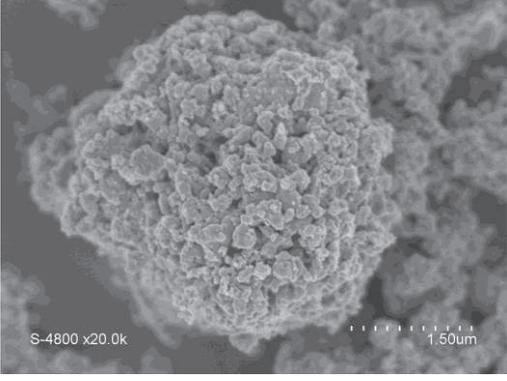
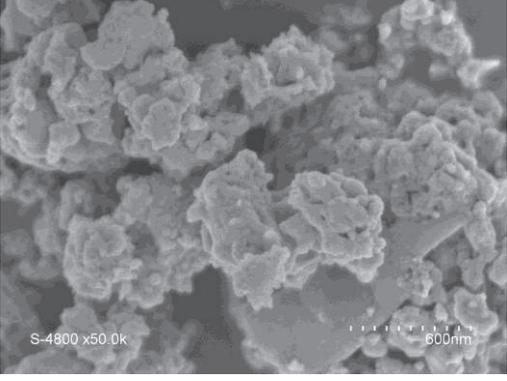
Composition	x20-25K	x50K
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$		
$\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4/\text{C}$ Industriel		
$\text{LiFe}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{PO}_4/\text{C}$		
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$		

Figure 101 : Morphologie des composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$

### III.1.4 Etude dynamique du réseau de $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$

Pour l'étude du facteur  $f$  des composés mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ), des composés de référence ont été utilisés sans ajout d'un précurseur hydrocarboné. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en fonction de la température en mode d'accélération constante en géométrie de transmission. Le refroidissement de chaque échantillon se fait à l'aide d'un cryostat sous balayage d'azote liquide permettant de couvrir le domaine de température compris entre  $77 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  pour  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ).

Les spectres en température des composés mixtes  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,25 ; 0,75$ ) sont représentés Figure 102 (spectres correspondant à la composition  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  dans la partie Annexe).

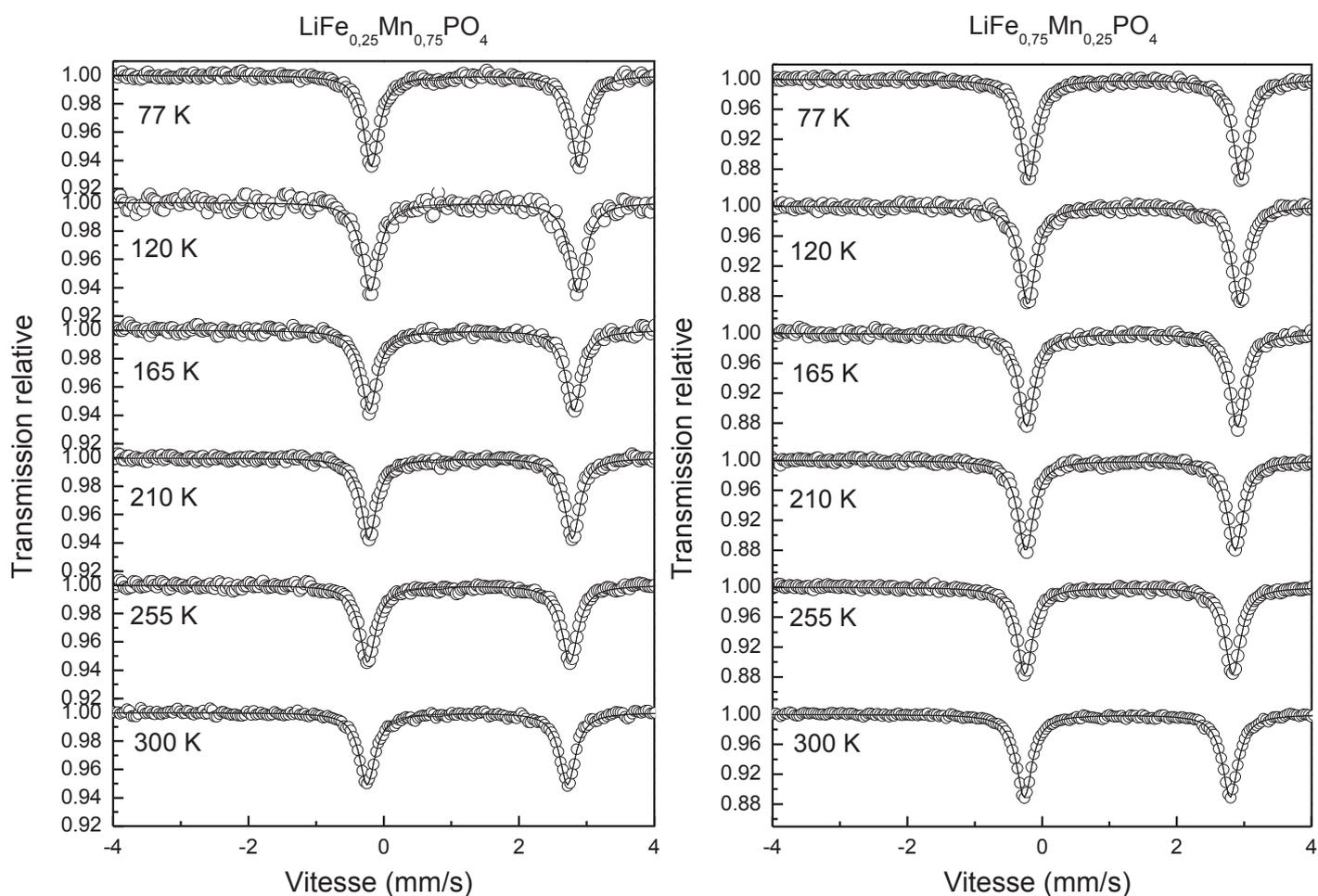


Figure 102 : Evolution des spectres Mössbauer avec la température pour les composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y=0,25 ; 0,75$ )

### III.1.4.1 Evolution des paramètres hyperfins

La Figure 103 représente la variation des paramètres hyperfins et de l'absorption des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  en fonction de la température. L'origine de la variation de ces paramètres a été discutée dans le sous-chapitre II.1.4.

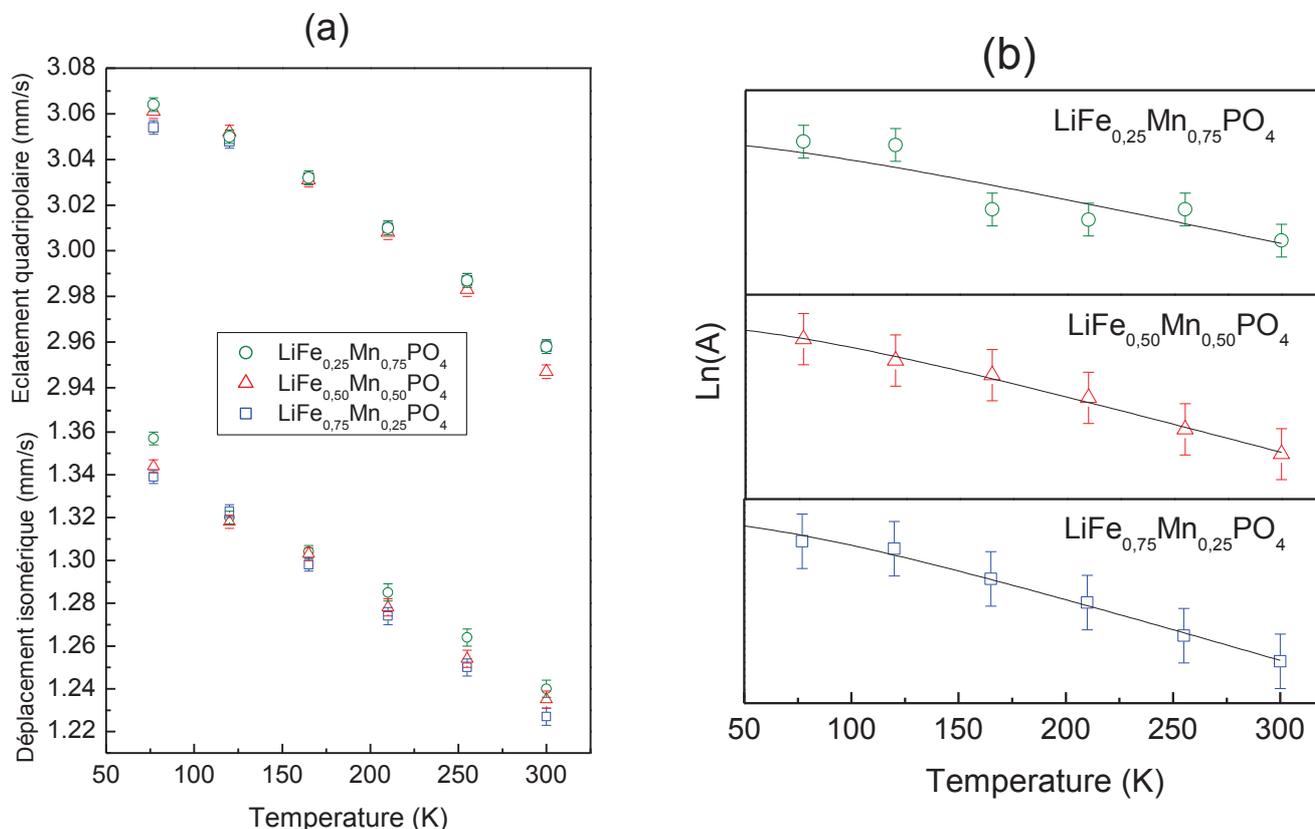


Figure 103 : Evolution du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire (a) et variation de l'absorption (b) en fonction de la température des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$

### III.1.4.2 Température de Debye et facteur f

La température de Debye (Tableau 26) diminue avec la teneur en manganèse des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ ). Cette température donne des informations sur la rigidité du réseau. Les distances interatomiques (Fe,Mn)–O ont été calculées pour la série  $\text{LiFePO}_4 - \text{LiMnPO}_4$  par *Losey et al.*<sup>139</sup>, elles augmentent avec la teneur en manganèse. Le réseau est donc moins rigide, expliquant donc la diminution des températures de Debye et des facteurs  $f$  pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ ).

Tableau 26 : Valeurs de la température de Debye et facteur f des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$

Composé	$\Theta_M$ (K)	$f_{300K}$
$\text{LiFePO}_4$	$405 \pm 10$	$0,769 \pm 0,019$
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	$385 \pm 7$	$0,741 \pm 0,009$
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	$379 \pm 6$	$0,739 \pm 0,012$
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	$332 \pm 10$	$0,703 \pm 0,008$

### III.2 Propriétés électrochimiques

Les performances électrochimiques des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{PO}_4$  ont été caractérisées par des cyclages en mode galvanostatique.

La Figure 104 représente la superposition des courbes galvanostatiques des différentes phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ .

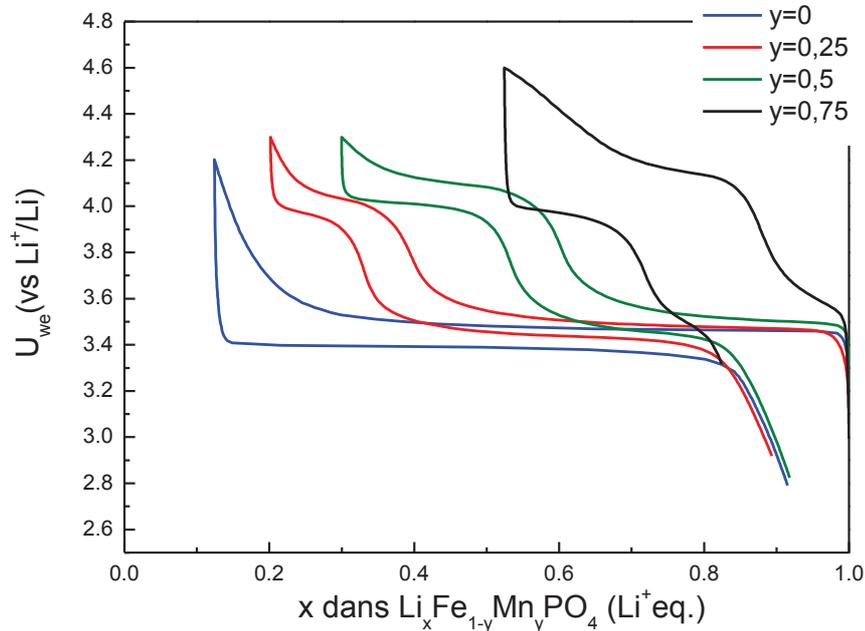


Figure 104 : Superposition des courbes galvanostatiques  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  en régime C/10

En traçant les courbes dérivées (Figure 105), il est aisé de remonter au potentiel moyen d'oxydoréduction du fer et du manganèse. Ces potentiels associés au couples redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  subissent une augmentation avec la teneur en manganèse. *Kobayashi et al.*<sup>148</sup> explique cela par l'expansion du volume sur l'ensemble des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (sous-chapitre III.1.3.1).

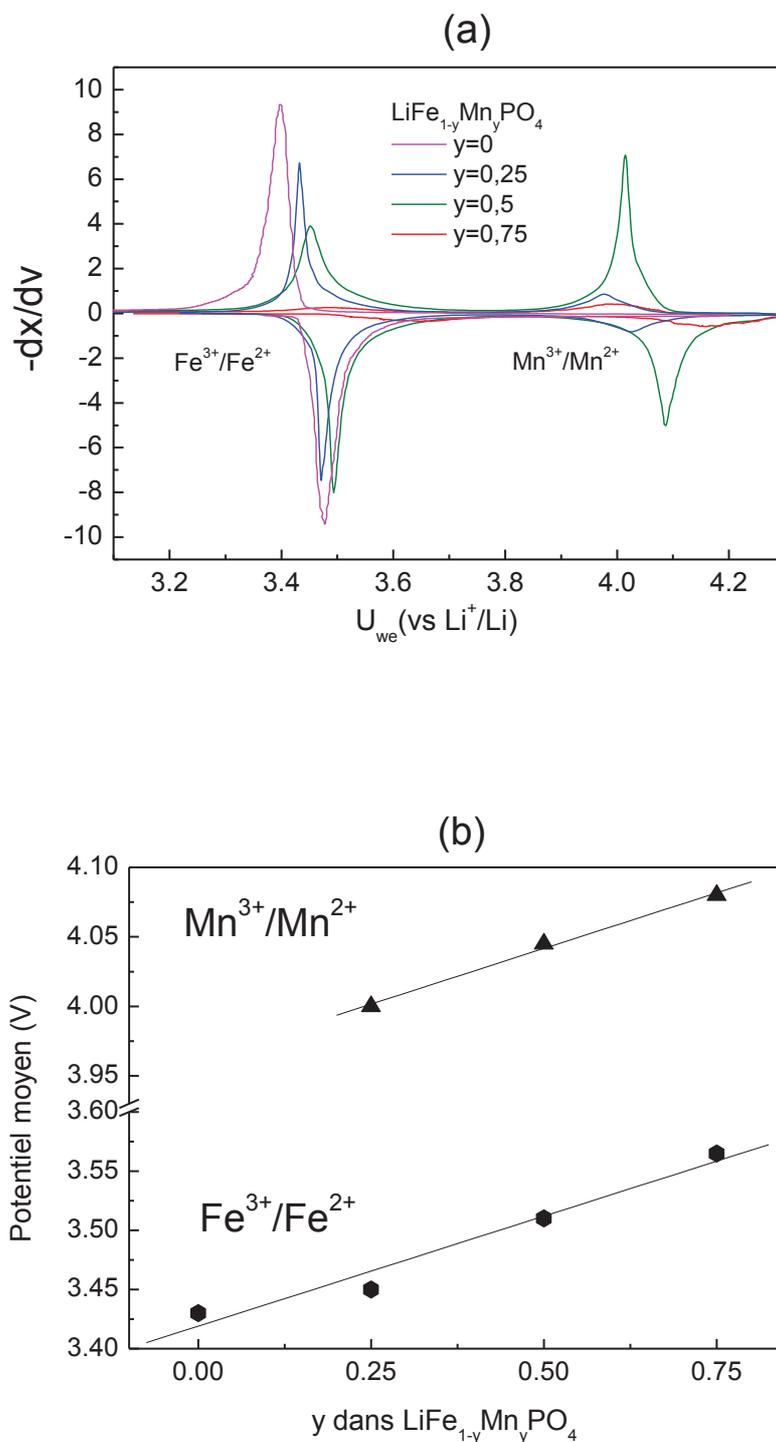
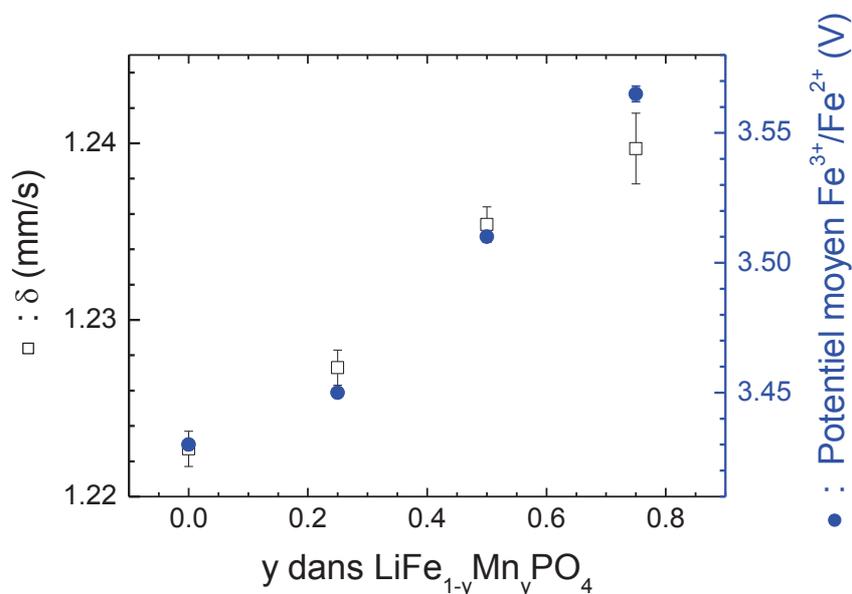


Figure 105 : Dérivées des courbes galvanostatiques des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  en régime C/10 (a) et évolution du potentiel d'oxydoréduction  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  (b)

Un effet inductif a déjà été établi dans certains composés polyanioniques d'intercalation du lithium<sup>149</sup>, il peut avoir comme conséquence des variations de potentiel<sup>150</sup> de plus de 1 V. Dans le cas des composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ , la covalence ou ionicité des liaisons (Fe,Mn-O) est contrôlée par les dimensions du réseau donc par la longueur de ces liaisons. Ces variations suffisent pour faire varier le potentiel moyen du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  de 3,45 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  pour  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  à 3,56 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  pour  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . Cette variation de potentiel de 0,11 V n'est pas très importante dans le cas d'une batterie avec une seule cellule, cependant elle peut être importante dans le cas de batteries avec de nombreuses cellules qui peuvent être utilisées par exemple pour des véhicules électriques.

Il était donc intéressant de comparer les valeurs des déplacements isomériques des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  et de les comparer avec les valeurs des potentiels associés au couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (Figure 106). En effet, il existe une corrélation entre l'effet inductif et la valeur du déplacement isomérique comme l'a démontré *Menil*<sup>138</sup>. La représentation des valeurs de  $\delta$  des potentiels de la Figure 106 montre clairement une évolution très similaire des deux paramètres. Ce résultat intéressant suggère que le déplacement isomérique des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  peut indirectement prédire la valeur du potentiel associé au couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .



**Figure 106 : Représentation du déplacement isomérique en fonction du potentiel moyen du couple redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  des composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$**

### III.2.1 Cyclages à différents régimes à température ambiante et à 60°C

Comme pour les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , les performances des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  ont été évaluées à différents régimes de cyclage. Les courbes galvanostatiques sont représentées sur la Figure 107 et Figure 108 pour les cyclages à 60°C.

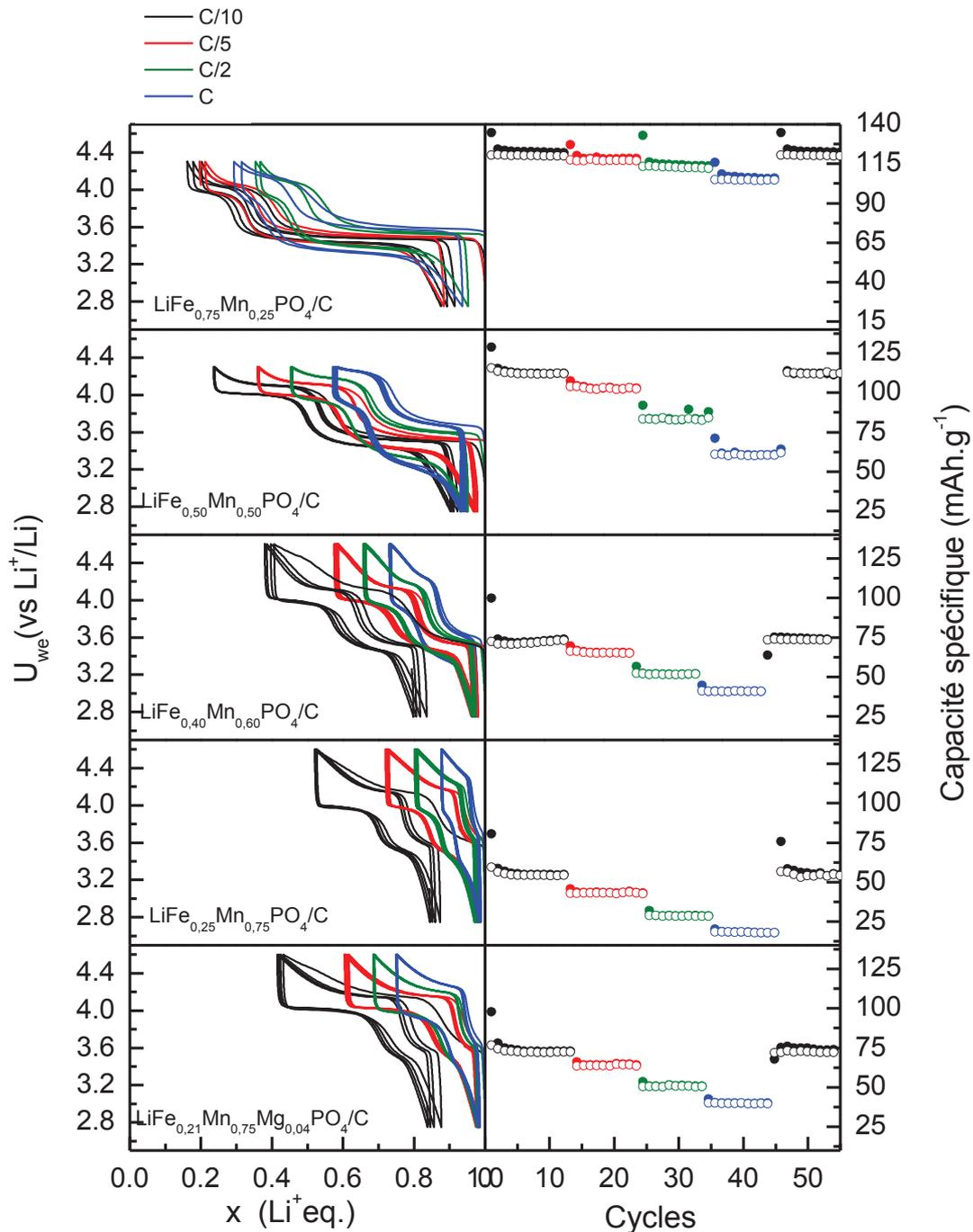


Figure 107 : Cyclages en mode galvanostatique des composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  avec changements de régimes successifs à température ambiante

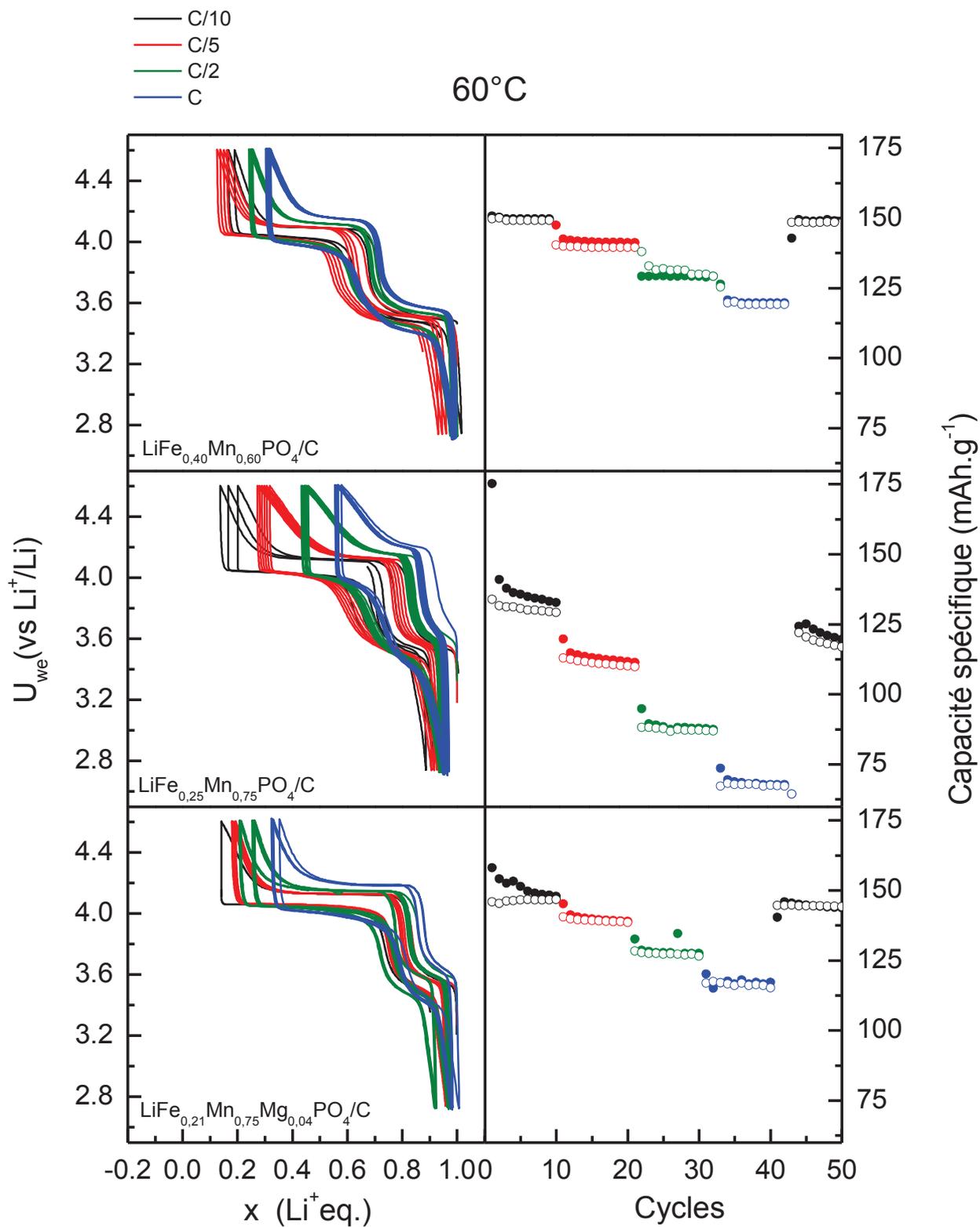


Figure 108 : Cyclages en mode galvanostatique des composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  avec changements de régimes successifs à 60°C

Les capacités spécifiques décroissent avec la teneur en manganèse (Figure 107) : pour la phase  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$  la capacité réversible calculée pour un régime de C/10 est de 56  $\text{mAh.g}^{-1}$  contre 125  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour la phase substituée la moins riche en manganèse  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$ . Au bout de 45 cycles, le matériau est à nouveau cyclé au régime initial (C/10). Les capacités initiales sont retrouvées pour toutes les compositions cyclées à température ambiante.

Les performances de  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  sont très intéressantes (Figure 107) : en effet, le gain en capacité pour un régime de C/10 est de 70% et de 130% pour un régime C par rapport à la composition avec le même taux de manganèse  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . Cette composition substituée au manganèse et au magnésium est également plus performante que la phase  $\text{LiFe}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{PO}_4/\text{C}$  pourtant plus riche en fer.

Des cyclages à 60°C (Figure 108) ont été effectués pour les phases les plus riches en manganèse  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,60 ; 0,75$ ) présentant les capacités les plus faibles à température ambiante ainsi que pour la composition  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$ . Comme à température ambiante le gain en capacité de la phase  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  est très intéressant, il est de 5% pour un régime de C/10 et de 57% pour un cyclage à C.

Les capacités en fonction du régime pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,25 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,60 ; 0,75$ ) et  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  calculées sont récapitulées Figure 109. Cette représentation permet de visualiser directement la capacité réversible du matériau en fonction de sa vitesse de cyclage. Le matériau qui présente les meilleures performances est la composition  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$ . La diminution en capacité lors d'un passage du régime C/10 à C est de 12 % et 62 % pour les composition  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . En revanche la composition  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  subit une perte de capacité moindre par rapport à la phase contenant le même taux de manganèse, elle est estimée à 34 %.

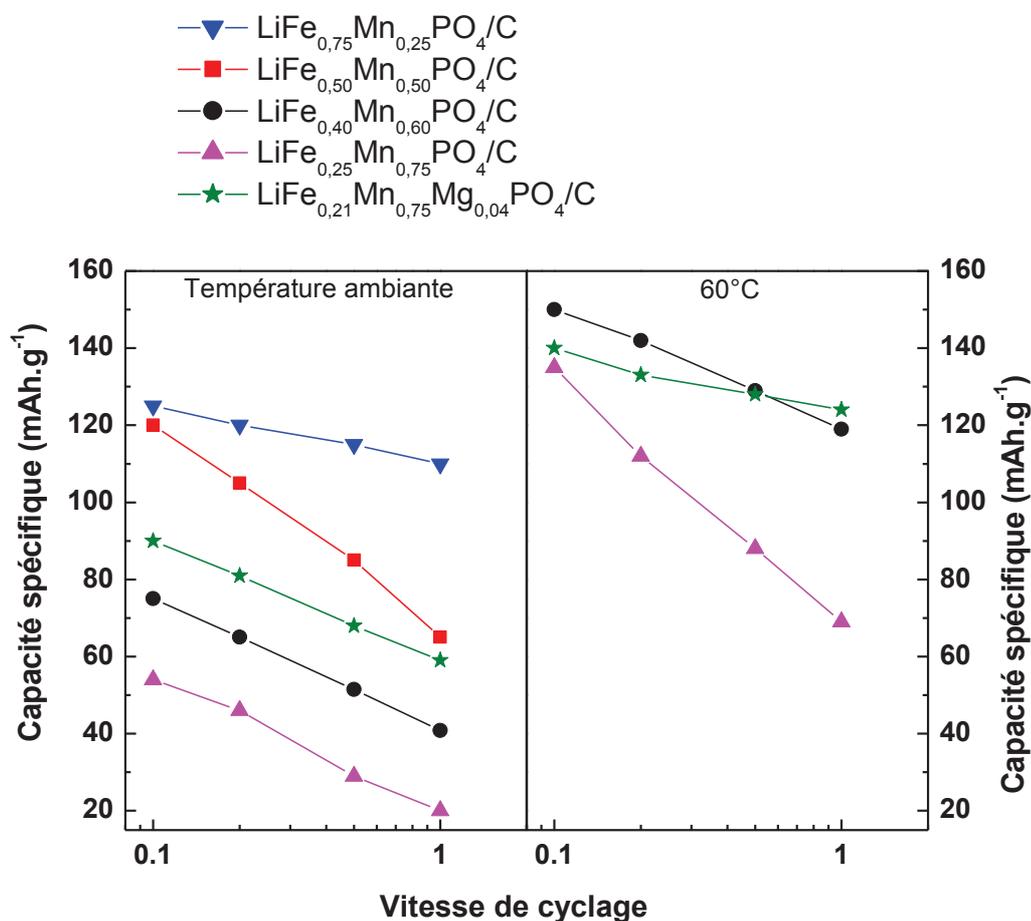
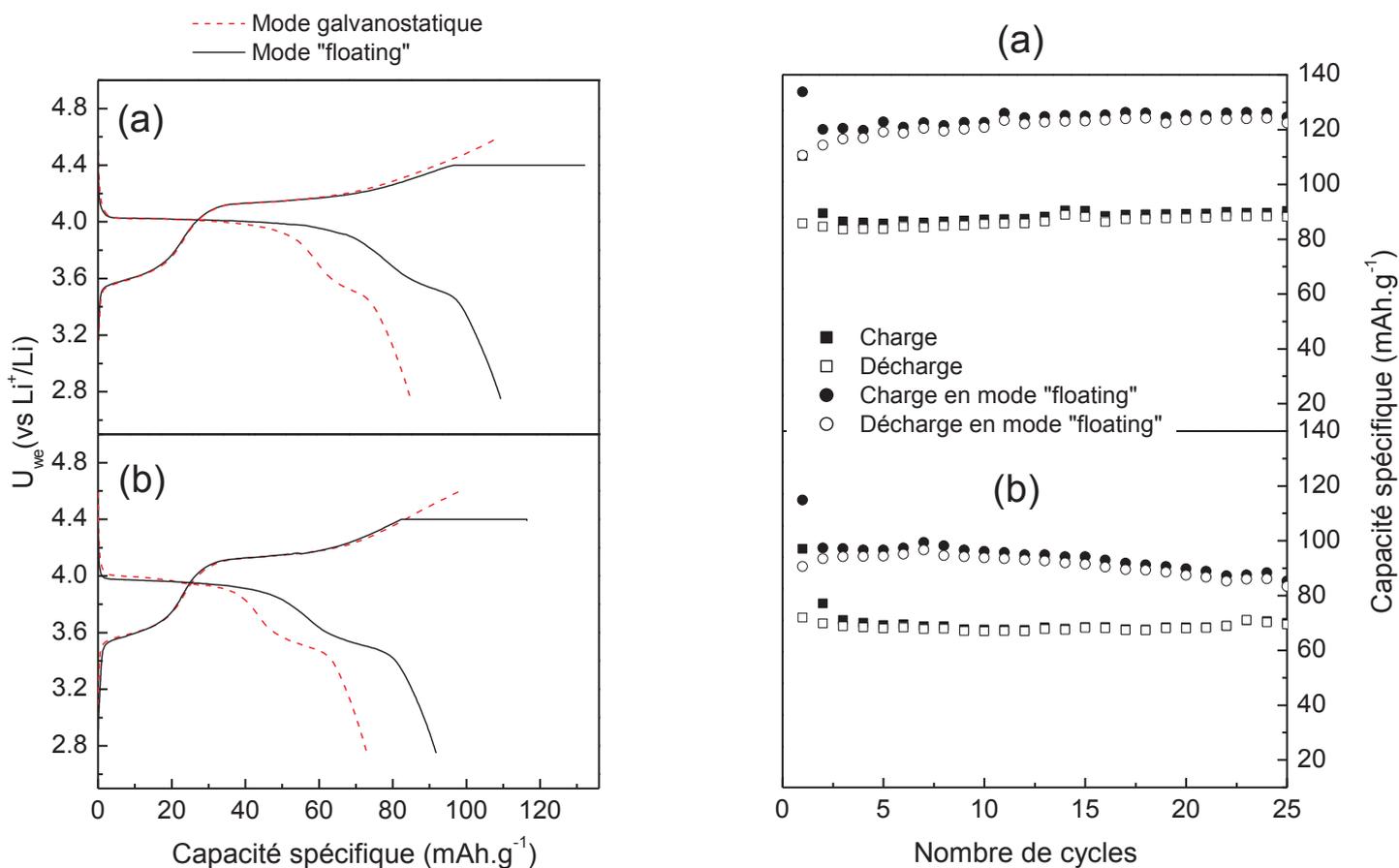


Figure 109 : Capacités spécifiques des composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  en fonction de la vitesse de cyclage à température ambiante et à  $60^\circ\text{C}$

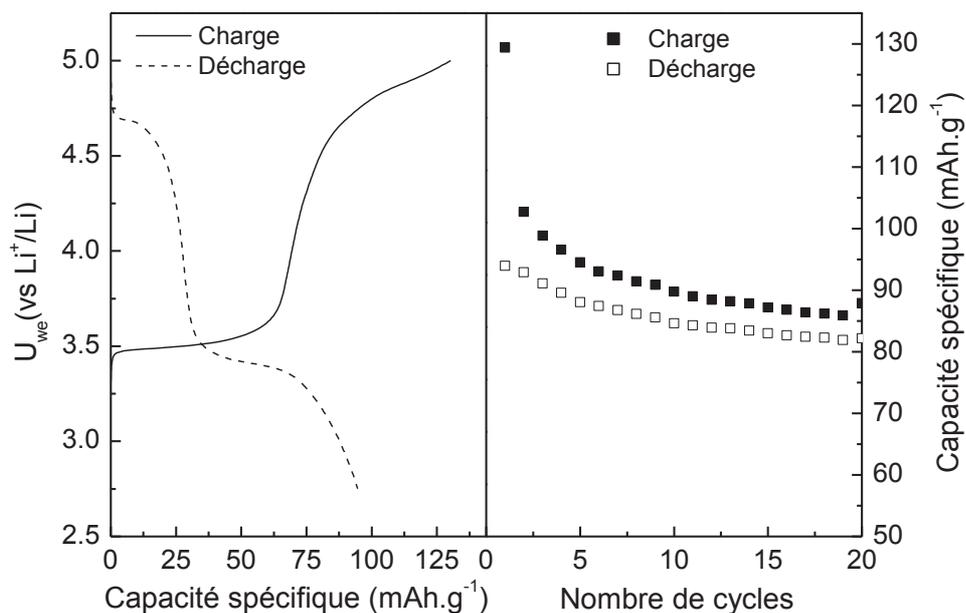
### III.2.2 Cyclages en mode « floating »

Les deux compositions  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$  ont été testées électrochimiquement en mode « floating » à un régime de C/30 (Figure 110). Le principe du mode « floating » a été détaillé dans le sous-chapitre II.3.2.3. Le mode « floating » permet une nette amélioration des performances : de 35 % pour  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  et de 23% pour  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ .



**Figure 110 : Courbes de charge et décharge (premier cycle) et tenue en cyclage de  $\text{LiFe}_{0.21}\text{Mn}_{0.75}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4/\text{C}$  (a) et  $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}$  (b) enregistrées en mode galvanostatique et « floating » à un régime de C/30**

Le dernier test électrochimique correspond à la phase substituée au cobalt  $\text{LiFe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{PO}_4/\text{C}$ . L'étude électrochimique des substitutions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$  s'est limitée à cette seule composition. En effet, le saut de potentiel élevé entre les deux couples redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  (respectivement 3,4 V et 4,8V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) limite son utilisation pour des applications industrielles en tant que matériau de cathode. Les courbes galvanostatiques correspondant au premier cycle de  $\text{LiFe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{PO}_4/\text{C}$  et la tenue en cyclage sont présentés sur la Figure 111. Une irréversibilité au premier cycle de 40  $\text{mAh.g}^{-1}$  est observée ainsi qu'une diminution de 15 % de la capacité sur 20 cycles. Ces faibles performances peuvent être liées à une instabilité de l'électrolyte à ce potentiel élevé de 5 V<sup>151</sup>.



**Figure 111 : Courbes de charge et décharge (premier cycle) et tenue en cyclage de  $LiFe_{0,50}Co_{0,50}PO_4/C$  enregistrées en mode galvanostatique à un régime de C/10**

*Un comparatif des performances électrochimiques des phases substituées a permis d'évaluer l'impact de la substitution du fer par le manganèse ou le cobalt sur ces phases de type olivine. Les performances ont tendance à diminuer avec la teneur en manganèse, les meilleures étant attribuées à la phase  $LiFe_{0,75}Mn_{0,25}PO_4/C$  (capacité réversible de  $125 mAh.g^{-1}$  en régime C/10). Les cyclages en température permettent un gain en capacité très important de l'ordre de 140 % pour la phase  $LiFe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4/C$  à un régime de C/10. L'ajout d'un élément électrochimiquement inactif comme le magnésium ( $LiFe_{0,21}Mn_{0,75}Mg_{0,04}PO_4/C$ ) a permis une amélioration du cyclage de la phase  $LiFe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4/C$  contenant le même taux de manganèse de l'ordre de 70% pour un régime de C/10 et de 130% pour un régime C.*

### III.3 Vieillessement du matériau

Une étude du vieillissement de la phase  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C}$  a été menée sur une électrode cyclée 115 fois en pile *Swagelok*<sup>TM</sup> à un régime de  $C/10$ . Les courbes correspondant à la charge et décharge du premier et 115<sup>ième</sup> cycle sont représentées sur la Figure 112 où l'irréversibilité du matériau est estimée à  $25 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Le « plateau » correspondant au couple  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  est plus court au 115<sup>ième</sup> cycle qu'au premier comme le montrent les courbes dérivées (Figure 113).

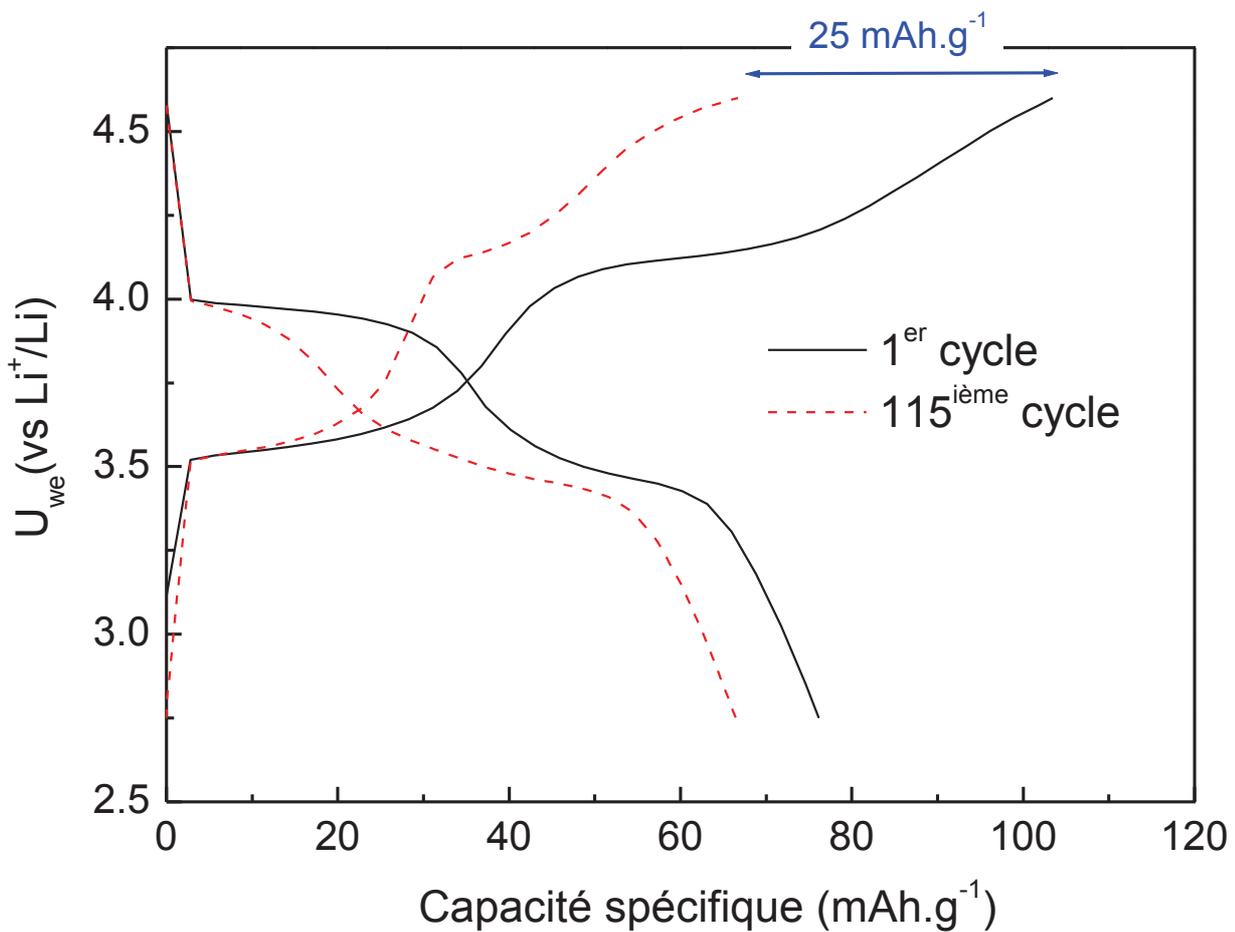
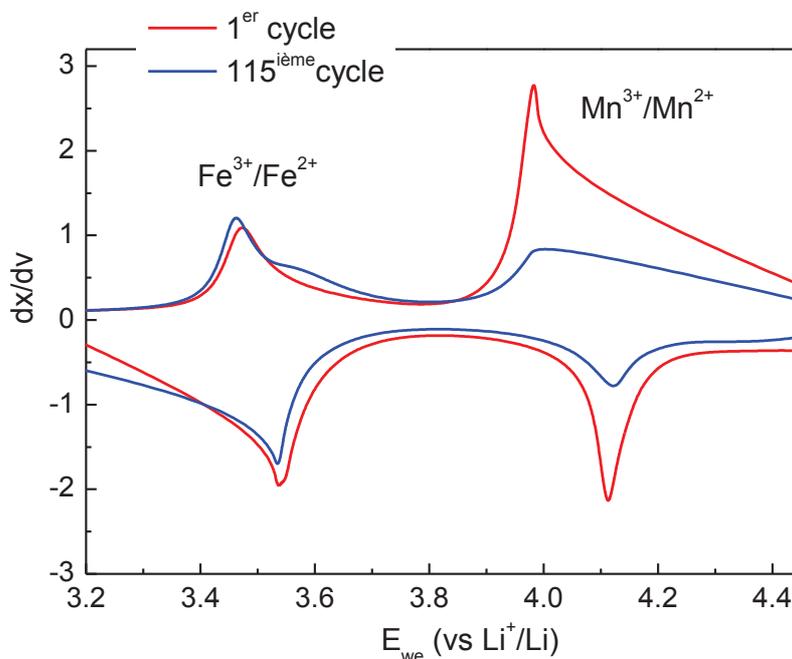


Figure 112 : Courbes de charge et décharge correspondant au premier et 115<sup>ième</sup> cycle de  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C}$



**Figure 113 : Courbes dérivées de la charge et la décharge correspondant au premier et 115<sup>ième</sup> cycle de  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C}$**

Les courbes dérivées de la Figure 113 rendent compte des valeurs moyennes des potentiels d'oxydo-réduction des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  et de l'intensité des deux phénomènes électrochimiques. En comparant les dérivées du 115<sup>ième</sup> cycle, les surfaces sous les pics (en oxydation et réduction) du phénomène redox lié au couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  semblent très proches du premier cycle. Pour le couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  les surfaces sous les pics correspondant à l'oxydo-réduction du 115<sup>ième</sup> sont nettement plus faibles que celles du premier cycle. La réaction du couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  est donc partiellement limitante pour cette phase riche en manganèse.

L'électrode a été analysée après 115 cycles à l'état déchargé par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Le spectre obtenu est représenté sur la Figure 114 et les paramètres hyperfins sont rassemblés dans le Tableau 27. Une composante  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est observée en plus de celle détectée lors de l'analyse de l'échantillon de départ (contribution de 5 %). Cette phase correspond en partie à l'irréversibilité du matériau uniquement due au fer. L'aire du sous-spectre de la phase non relithiée correspondant à du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  rémanent représente 30 %. S'il on tient compte de l'impureté dans les calculs, cela signifie que 14% du fer de la phase  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C}$  restent inactifs (pourcentage de la phase  $\text{Fe}^{\text{III}}$  inactive X taux de fer de la phase  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C}$ ). Le pourcentage de 14 % de fer inactif peut être ramené en terme de capacité spécifique, cela représente  $23,8 \text{ mAh.g}^{-1}$  ce qui est proche de l'irréversibilité observée de  $25 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

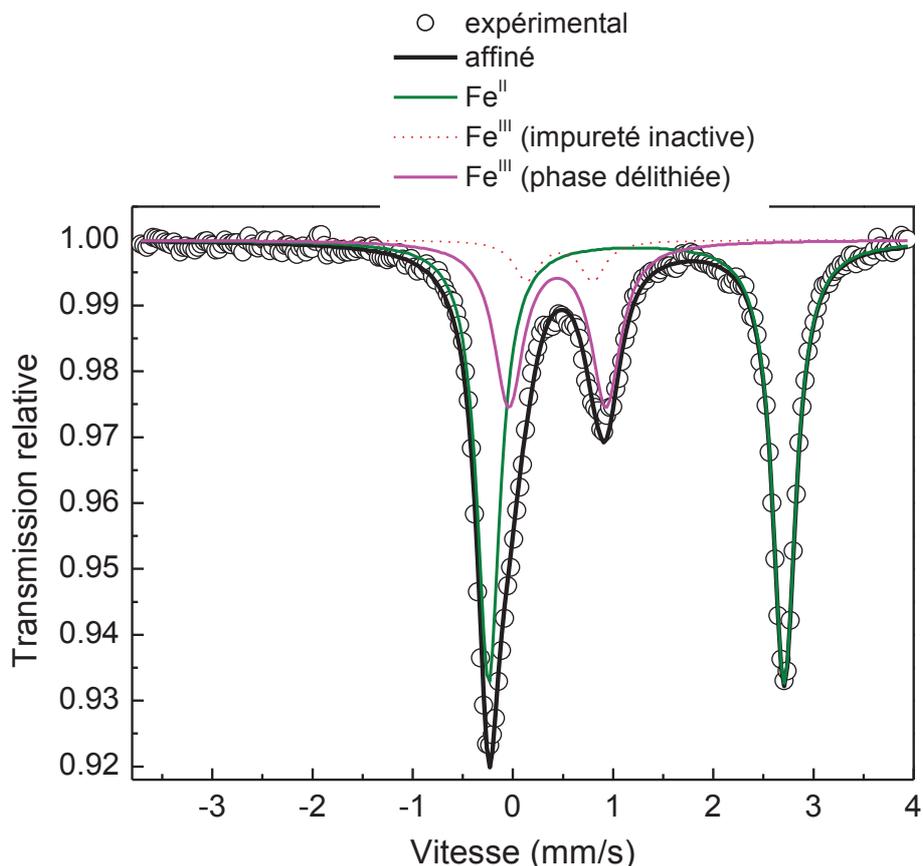


Figure 114 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$  après 115 cycles à l'état déchargé

Les paramètres hyperfins de la phase  $\text{Fe}^{\text{III}}$  correspondant à une partie de l'irréversibilité de la phase riche en manganèse  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$  ont pour valeur 0,440 mm/s pour le déplacement isomérique et 0,971 mm/s pour l'éclatement quadripolaire. En comparant ces valeurs avec celles de la phase  $\text{FePO}_4$  ( $\delta = 0,440$  mm/s et  $\Delta = 1,537$  mm/s), l'éclatement quadripolaire est inférieur de 63 %. Le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est donc bien sensible à l'environnement de ses plus proches voisins qui ne sont pas uniquement du fer comme dans  $\text{FePO}_4$ .

Tableau 27 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFe}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}\text{PO}_4/\text{C}$ : déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)	Attribution
Electrode de $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$	1,227(2)	2,925(2)	0,271(2)	65	$\text{Fe}^{\text{II}}$
115 cycles	0,467(0)	0,663(0)	0,297(0)	5	$\text{Fe}^{\text{III}}$ (impureté)
État déchargé	<b>0,440(2)</b>	<b>0,971(2)</b>	<b>0,355(1)</b>	<b>30</b>	$\text{Fe}^{\text{III}}$ (phase délithiée)

*L'analyse des données de la phase  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$  cyclée 115 fois a permis de donner des éléments de réponse concernant le vieillissement. Le spectre Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de l'électrode met en évidence une phase  $\text{Fe}^{\text{III}}$  rémanente (contribution de 30 %) qui peut être corrélée en termes de capacité avec l'irréversibilité observée. D'après l'analyse Mössbauer, la perte de capacité semble donc due à la réaction du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Cependant, les dérivées des courbes galvanostatiques ont renseigné sur le phénomène limitant du couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  au 115<sup>ième</sup> cycle. Le mécanisme du vieillissement semble donc assez complexe. Pour aller plus loin il serait donc intéressant de caractériser cet échantillon par une technique complémentaire telle que la XPS qui pourrait renseigner sur le degré d'oxydation du manganèse.*

*Il faut noter que ce cyclage a été réalisé en cellule de type Swagelok™ moins favorable à des longs cyclages que des cellules de type bouton.*

### III.4 Synthèse et caractérisations de nouveaux précurseurs $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$

#### III.4.1 Synthèse par voie humide

Dans le but de préparer des phases olivine avec de meilleures performances, la synthèse de nouveaux précurseurs  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  contenant du manganèse et cobalt a été envisagée.

Les précurseurs utilisés sont  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ACROS ORGANICS, pureté 99,99%),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , (ALDRICH, pureté 99,99%) et  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ALDRICH, pureté 99,99%).

Pour la synthèse des composés  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ , l'acétate de cobalt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , l'acétate de manganèse  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et le phosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  sont dissous séparément sous agitation magnétique dans 25 ml d'eau distillée (la quantité des précurseurs a été ajusté en fonction de la teneur en manganèse souhaitée). La solution de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  est ajoutée goutte à goutte à la solution de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , un précipité de couleur mauve est formé (Figure 115). Le précipité est maintenu à une température de  $60^\circ\text{C}$  pendant 4 heures sous agitation continue.

Le produit de la réaction récupéré par filtration sous vide à l'aide d'un Büchner est lavé abondamment avec de l'eau. La poudre récoltée de couleur mauve est séchée sous vide pendant une nuit à  $120^\circ\text{C}$ .

Le montage de la synthèse est représenté Figure 115 qui montre également une photo de la poudre obtenue :

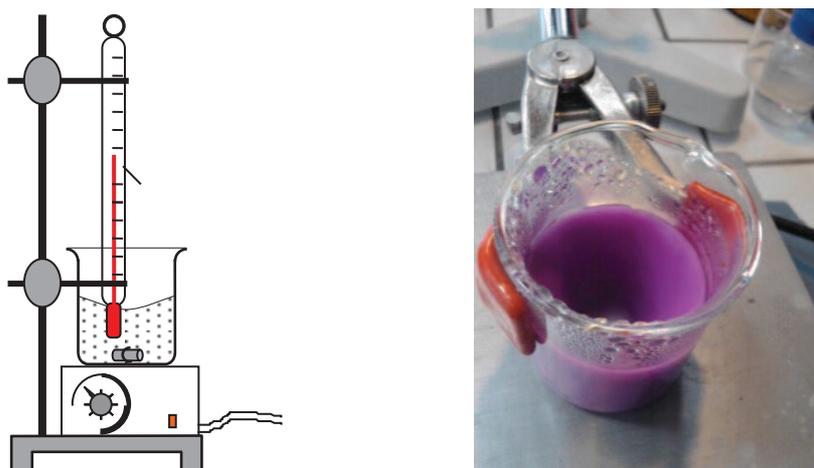


Figure 115 : Montage expérimental pour la synthèse par voie humide de  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  et photographie de la poudre obtenue

### III.4.2 Caractérisations structurales et texturales

#### III.4.2.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes représentés sur la Figure 116 permettent dans un premier temps d'identifier le composé obtenu et de contrôler sa pureté. Les raies de diffraction observées pour les différentes compositions  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $y = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ ) ont été identifiées.

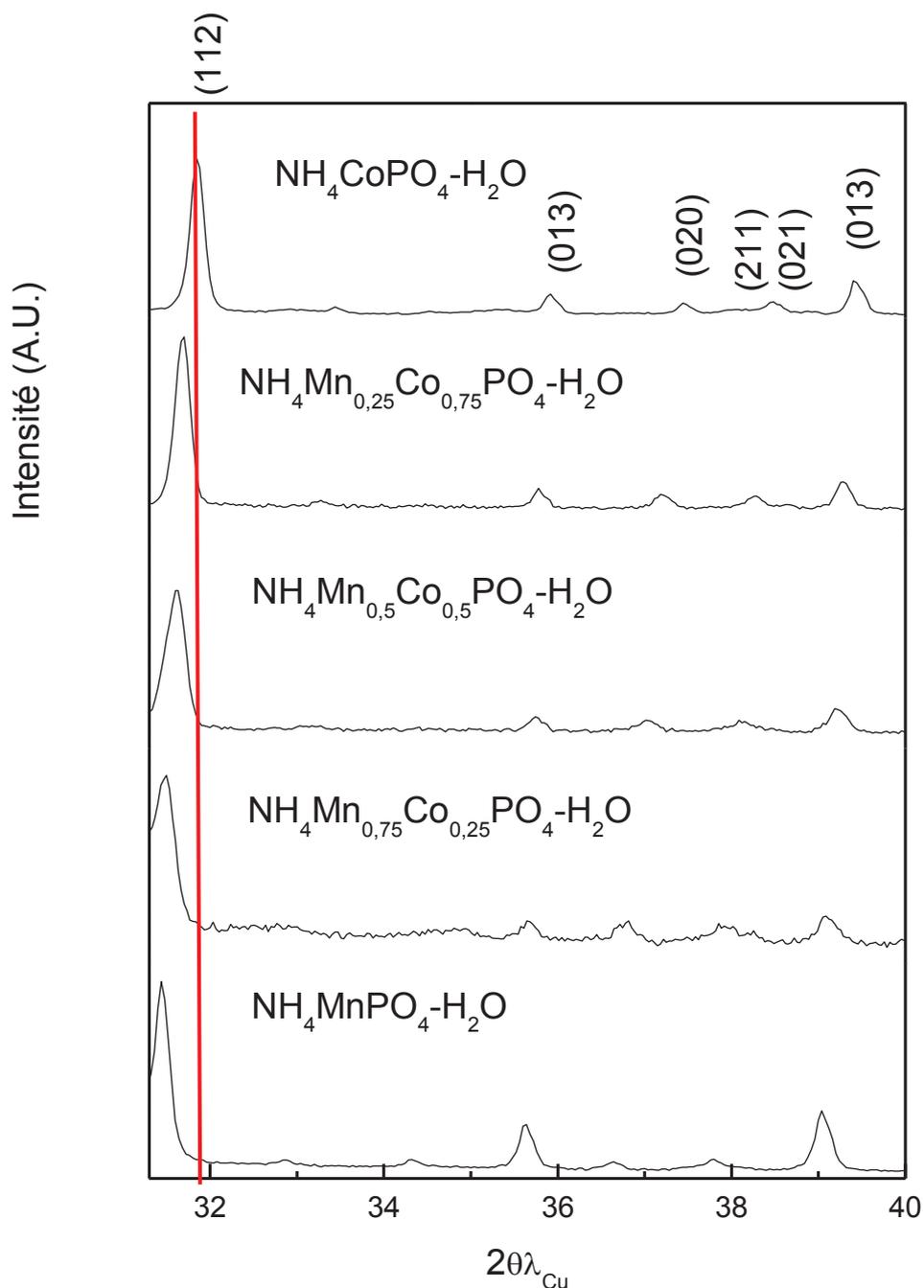
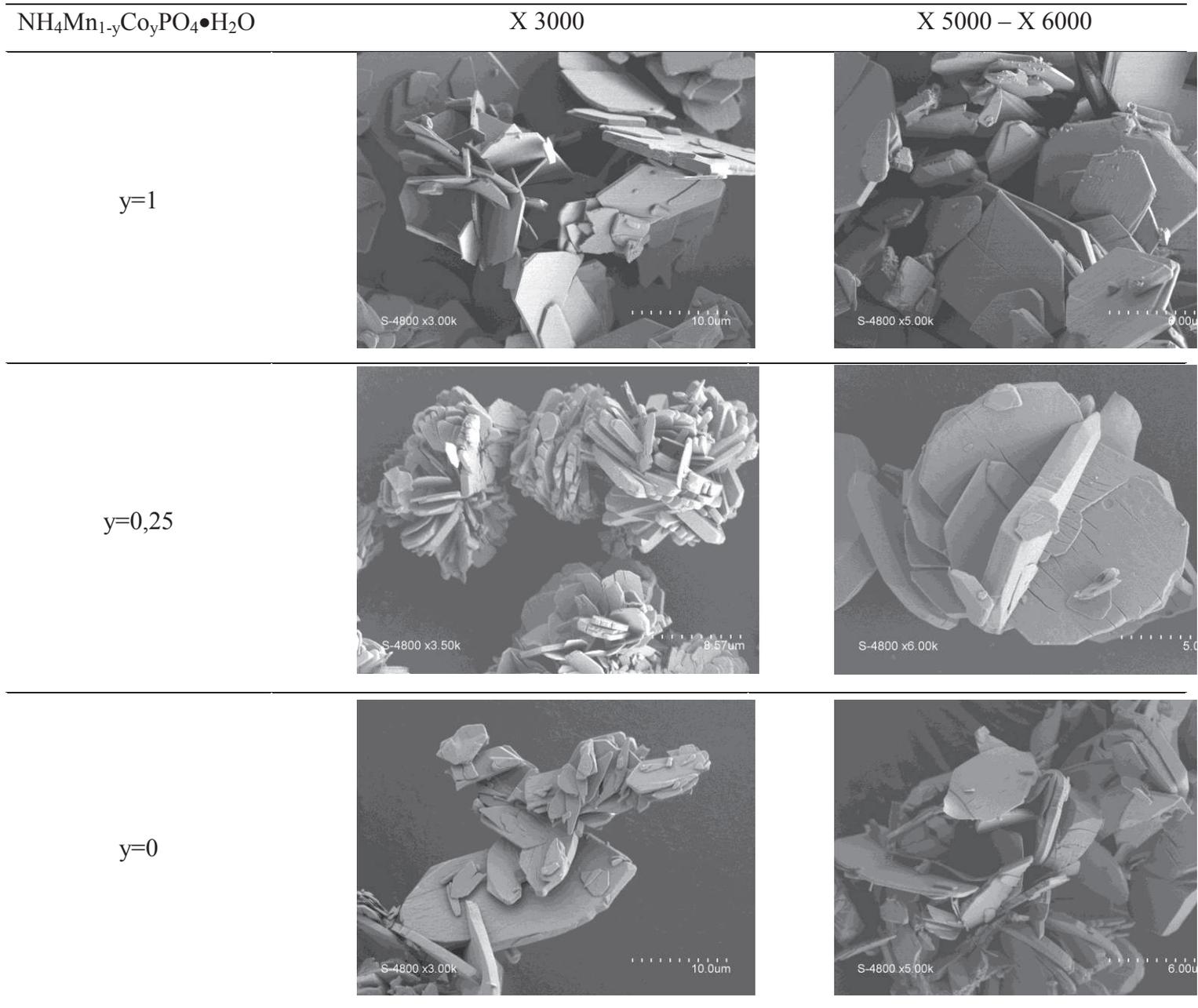


Figure 116 : Diffractogrammes des phases  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ )

### III.4.2.2 Microscopie électronique à balayage



**Figure 117 : Morphologie des précurseurs  $\text{NH}_4\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $y = 0 ; 0,25; 1$ ) à un grossissement X3000, X5000 et X6000**

Les clichés MEB (Figure 117) mettent en évidence la morphologie particulière des poudres. En effet, ces composés se présentent sous forme de plaquettes d'épaisseur comprise entre 1 et 2 $\mu\text{m}$ .

### III.5 Synthèse et caractérisations des phases $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ )

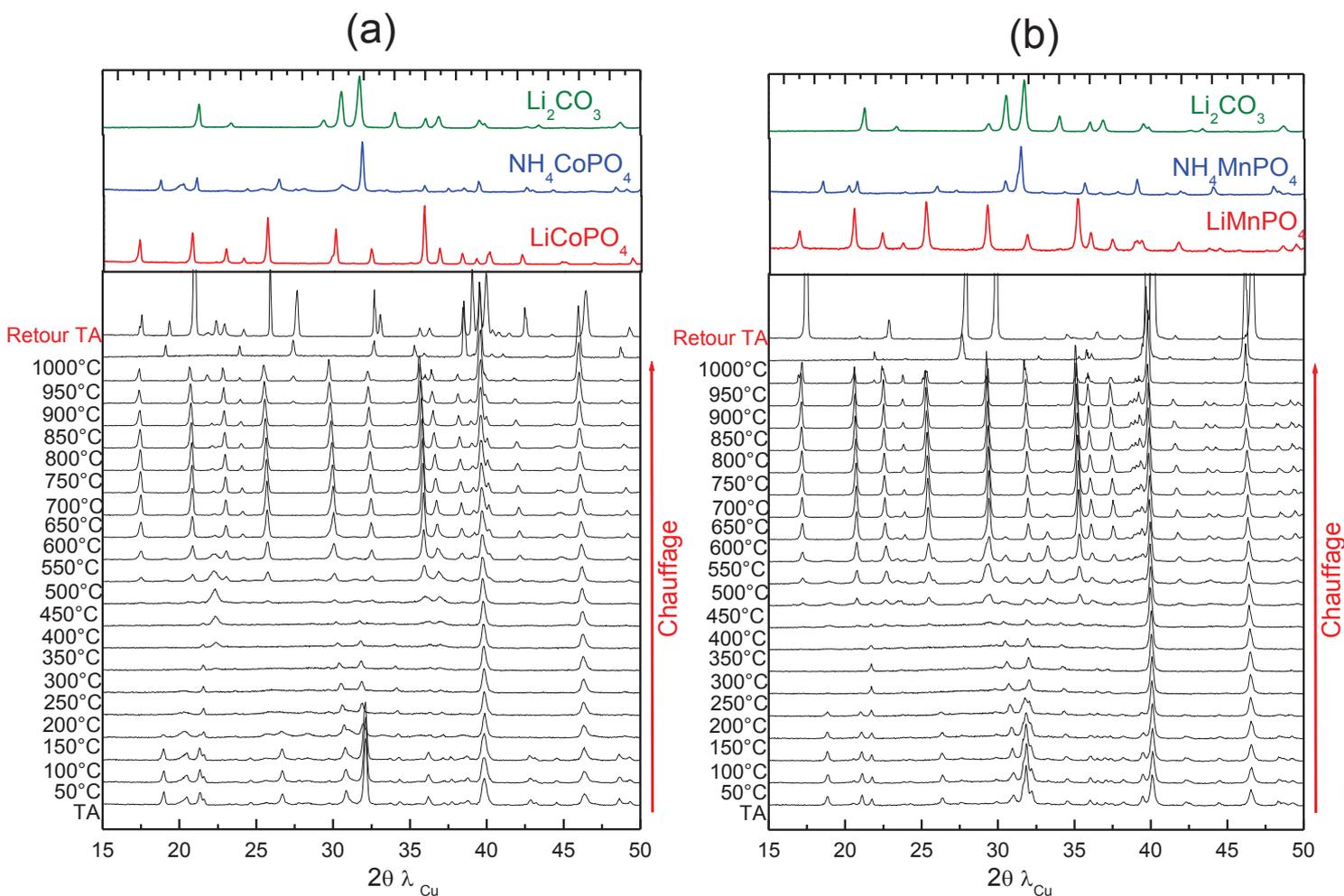
#### III.5.1 Optimisation des conditions de synthèse par diffraction des rayons X *in situ*

La diffraction des rayons X en température permet de suivre *in situ* les différentes étapes de la synthèse et ainsi d'optimiser les paramètres de synthèse. Les conditions d'enregistrement que nous avons utilisées sont rassemblées dans le Tableau 28 .

Pour la synthèse de  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ) (M= Co, Mn), les précurseurs utilisés sont préalablement broyés manuellement dans un mortier en agate, ils sont ensuite dilués dans de l'éthanol afin d'être déposés sur la lame de platine qui sera utilisée comme support d'enregistrement des diffractogrammes. Cette lame sera ensuite chauffée *in situ*, sous air, jusqu'à 1000°C.

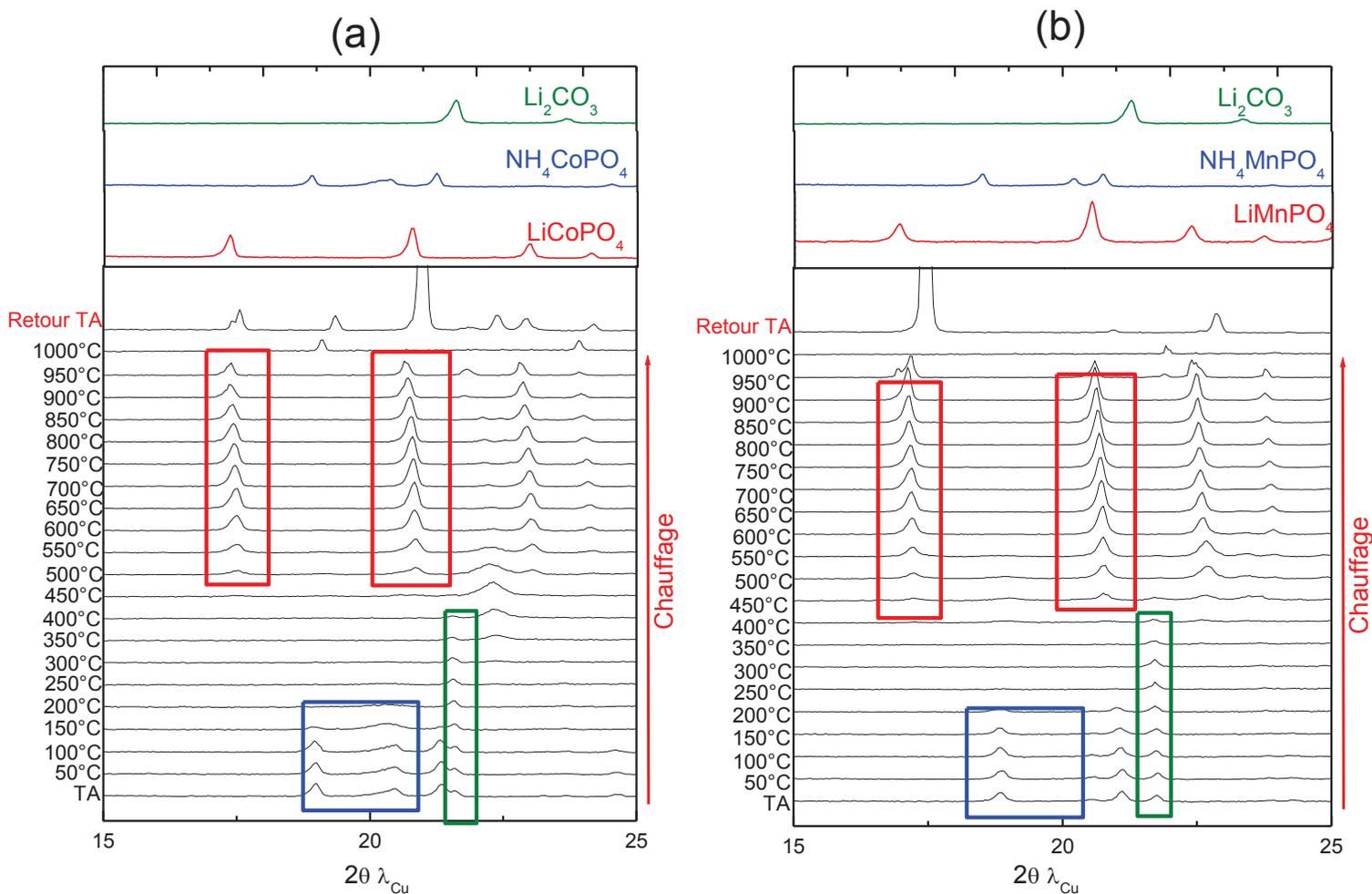
Tableau 28: Conditions d'enregistrement de la synthèse *in situ* en température

<b>Durée de l'ensemble des rampes et paliers</b>	
Température initiale	30°C
Température maximale	1000°C
Vitesse de chauffage	120°C/min
Durée des paliers	0,5h
Nombre de diffractogrammes	22
<b>Durée rampes et paliers</b>	<b>11,27h</b>
<b>Durée d'un diffractogramme</b>	<b>1,9h</b>
Angle initial	15,00° (2 $\theta$ )
Angle final	70,00° (2 $\theta$ )
Pas	0,04° (2 $\theta$ )
Temps de comptage par point	5
Nombre de passages	1
<b>Durée totale de l'expérience</b>	<b>55 h</b>



**Figure 118 : Evolution des diffractogrammes de la synthèse in situ de  $\text{LiCoPO}_4$  (a) et  $\text{LiMnPO}_4$  (b) sous air à partir des précurseurs  $(\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3)$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$ ) ( $15 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ )**

La Figure 118 présente l'évolution des diffractogrammes enregistrés lors du traitement thermique (25-1000 °C) et en fin de refroidissement à température ambiante. Pour détailler les étapes successives de cette synthèse, un domaine angulaire plus réduit a été choisi de 15 à 25° en  $2\theta$  (Figure 119).



**Figure 119: Evolution des diffractogrammes de la synthèse *in situ* de  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Co}$  (a),  $\text{Mn}$ (b)) sous air à partir des précurseurs ( $\text{NH}_4\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ( $15 \leq 2\theta \leq 25^\circ$ )**

La Figure 119 correspond à l'évolution des diffractogrammes de la synthèse *in situ* de  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ) dans un domaine angulaire réduit ( $15\text{-}25^\circ$ ). Les rectangles bleus correspondent aux raies de diffraction des précurseurs  $\text{NH}_4\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  qui diminuent en intensité avec la température et finissent par disparaître à la température de  $200^\circ\text{C}$ . Les rectangles verts correspondant aux raies de diffraction de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  disparaissent autour de  $400^\circ\text{C}$ . A la température de  $400^\circ\text{C}$ , une phase intermédiaire coexiste avec l'apparition des premières raies de diffraction de  $\text{LiMPO}_4$  à  $500^\circ\text{C}$ . Les pics de diffractions de la phase  $\text{LiCoPO}_4$  (rectangles rouges) gagnent en intensité et sont les plus intenses entre  $600$  et  $650^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{LiMnPO}_4$  commence à se former autour de  $450^\circ\text{C}$  et présente une bonne cristallinité à partir de  $600^\circ\text{C}$ . A partir de  $650^\circ\text{C}$ , un glissement des raies de diffraction correspondant à  $\text{LiMPO}_4$  vers les petits angles est attribué à la dilatation thermique du matériau. A la température de  $950^\circ\text{C}$  les deux phases olivine sont dégradées.

Les conditions de traitement thermique (630 °C) ont alors été utilisées avec les précurseurs mixtes  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (UMICORE). Les précurseurs sont pesés avec une précision du dixième de milligramme en quantité stœchiométrique (1 : ½) et broyés manuellement dans un mortier, ceci afin de les mélanger de façon homogène.

Le traitement thermique s'effectue donc sous air à la température de 630 °C, les étapes du traitement thermique sont résumées sur la Figure 120. Une étape de broyage intermédiaire est effectuée pour permettre le mélange intime des précurseurs à la température de 630 °C. Les produits présentent une couleur magenta comme le montre la Figure 121.

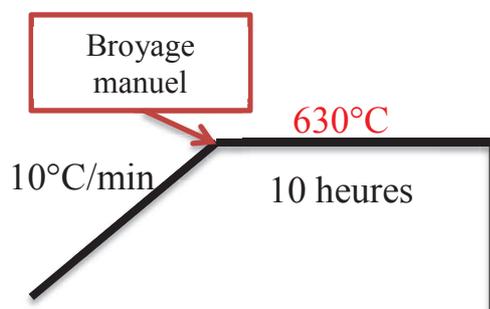


Figure 120 : Etapes du traitement thermique de  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$



Figure 121 : Poudre de  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$

### III.5.2 Caractérisations structurales et texturales

#### III.5.2.1 Diffraction des rayons X

Pour tous les composés l'enregistrement des diffractogrammes des rayons X a été réalisé dans un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$  ( $2\theta$ ).

Les composés synthétisés  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  sont très bien cristallisés avec des raies de diffraction très intenses. Ils ne présentent pas de trace visible d'impuretés cristallisées. Les raies de diffraction ont été identifiées comme appartenant aux phases  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ . La Figure 122 représente l'affinement du profil des raies de diffraction pour la phase  $\text{LiCoPO}_4$  par la méthode Le Bail.

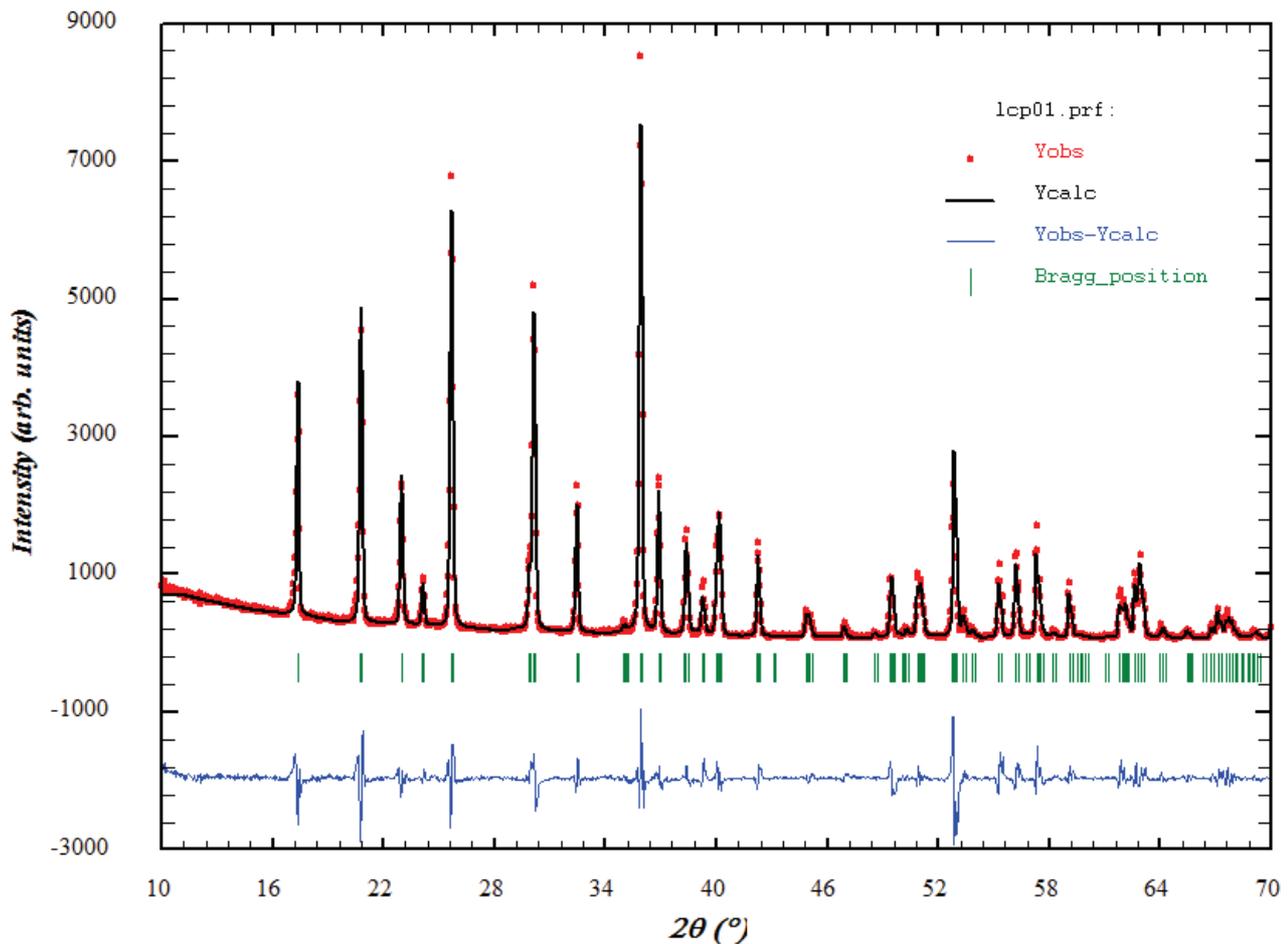


Figure 122 : Affinement de la phase  $\text{LiCoPO}_4$  synthétisée sous air à  $630^\circ\text{C}$

La Figure 123 représente l'ensemble des diffractogrammes obtenus pour la série  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ . La ligne rouge tracée sur les diffractogrammes correspondant au plan d'indice hkl (020) met en évidence un déplacement des raies de diffraction vers les petits angles en accord avec l'existence d'une solution solide entre  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$ .

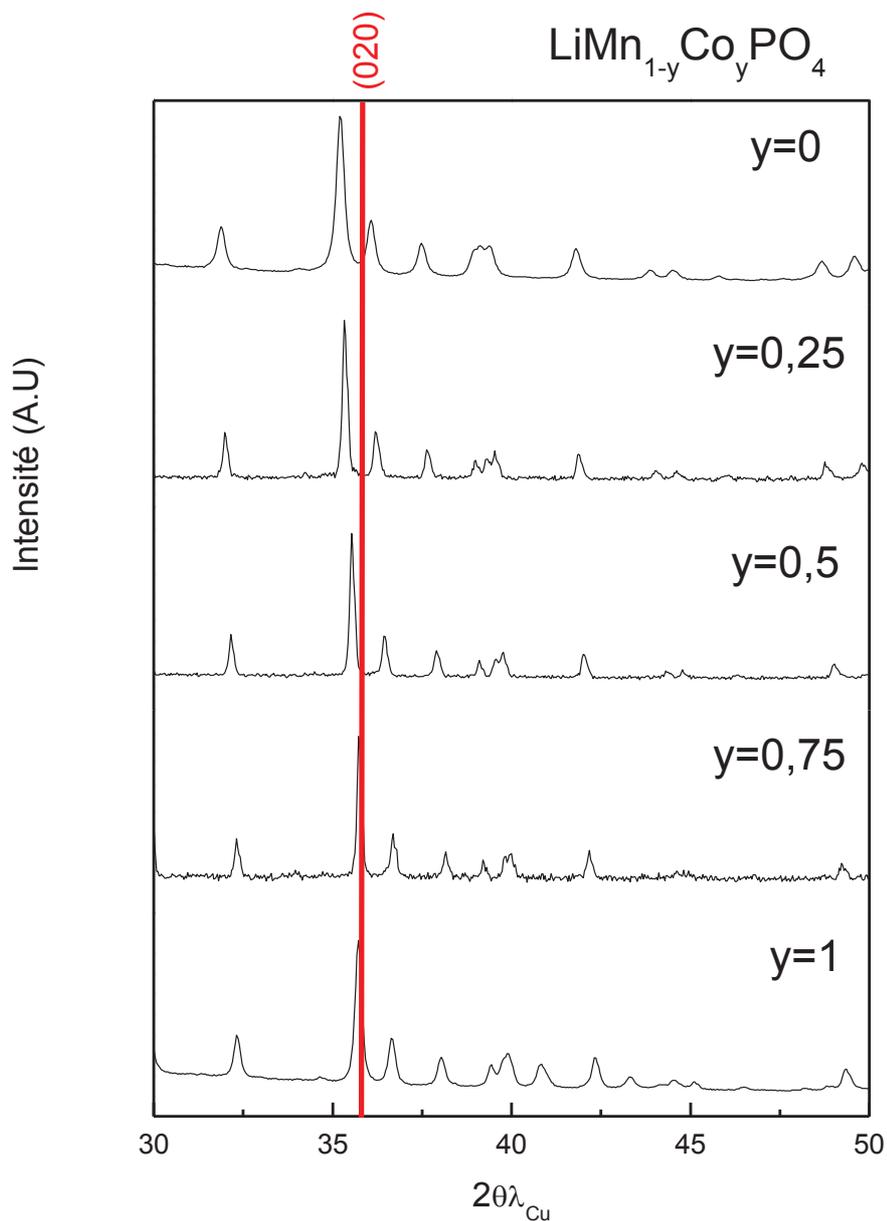


Figure 123 : Diffractogrammes de la série  $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ )

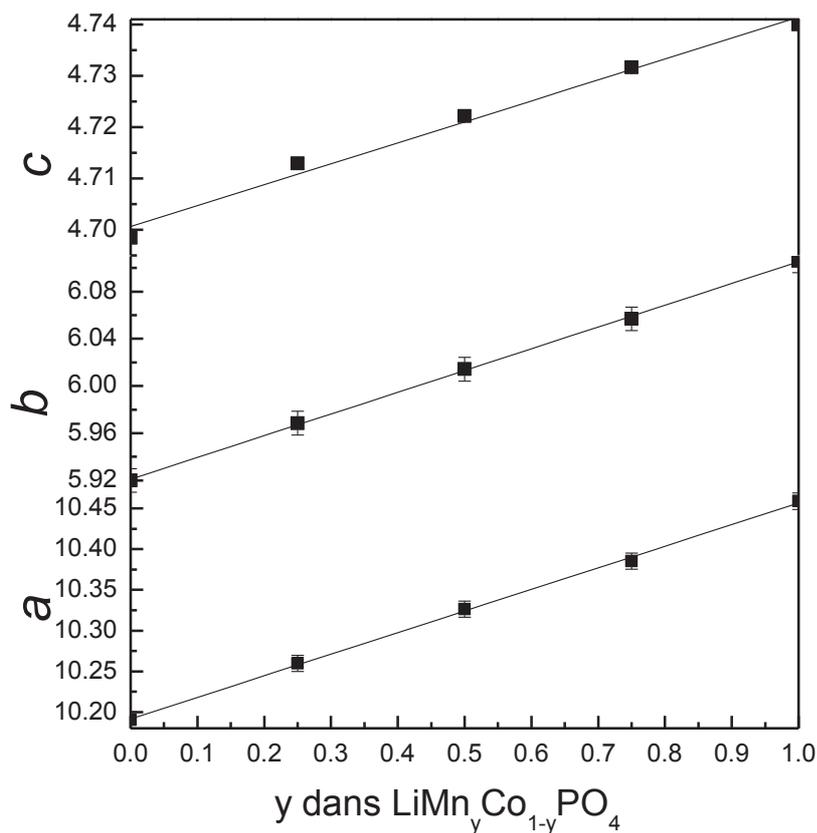


Figure 124 : Evolution des paramètres de maille des phases mixtes  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ )

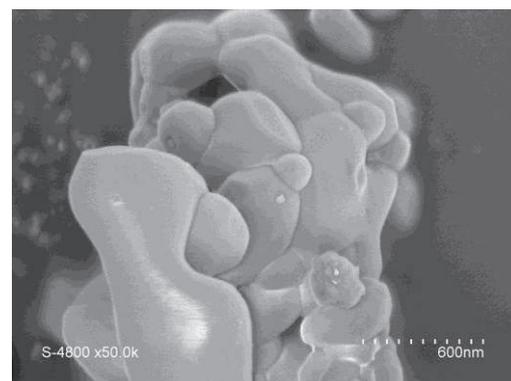
Comme le montre la Figure 124, les paramètres de maille augmentent avec la teneur en manganèse (Tableau 29) selon la loi de Vegard comme les phases substituées étudiées précédemment  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ .

Tableau 29 : Paramètres de maille des différentes compositions  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ )

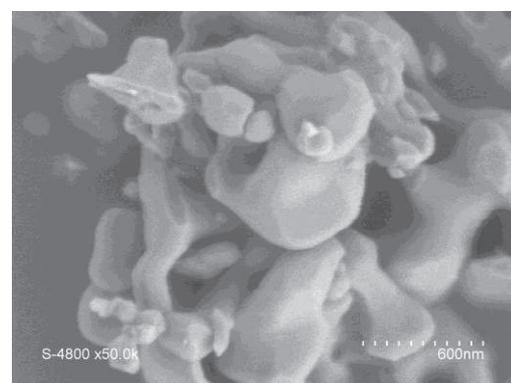
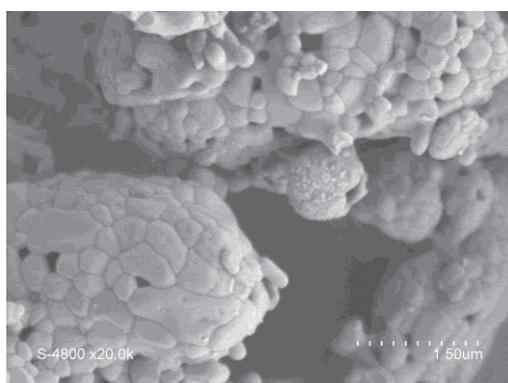
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V(\text{Å}^3)$
<b>LiCoPO<sub>4</sub></b>	10,193(1)	5,921(1)	4,694(1)	283,3
<b>LiMn<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,252(1)	5,962(1)	4,713(1)	288,1
<b>LiMn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,322(1)	6,011(1)	4,724(1)	293,1
<b>LiMn<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>PO<sub>4</sub></b>	10,384(1)	6,050(1)	4,731(1)	297,2
<b>LiMnPO<sub>4</sub> Lithiophilite</b>	10,463(1)	6,103(1)	4,742(1)	302,8

### III.5.2.2 Microscopie électronique à balayage

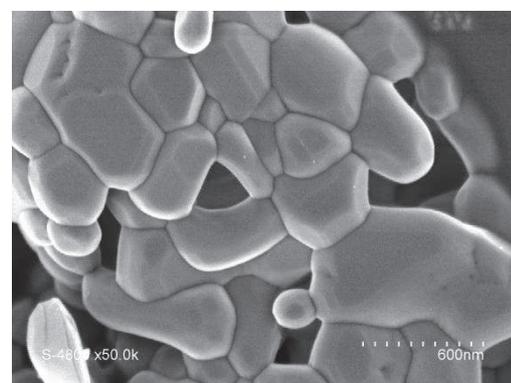
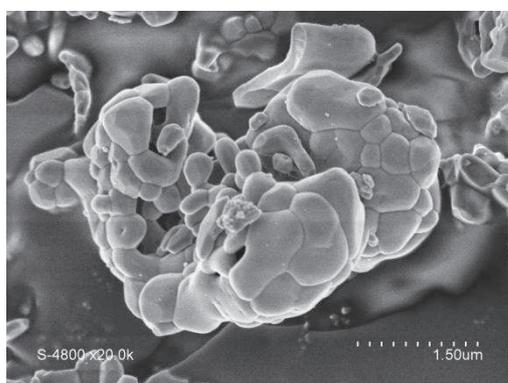
$\text{LiCoPO}_4$



$\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$



$\text{LiMnPO}_4$



**Figure 125: Morphologie des composés  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$  synthétisés par voie céramique**

La microscopie électronique à balayage permet de caractériser la morphologie des composés (Figure 125). Différents grossissements (x20000, x25000, x50000) ont été utilisés. Le plus fort grossissement (x50000) permet d'individualiser des particules agglomérées de forme sphérique.

### III.5.3 Propriétés électrochimiques

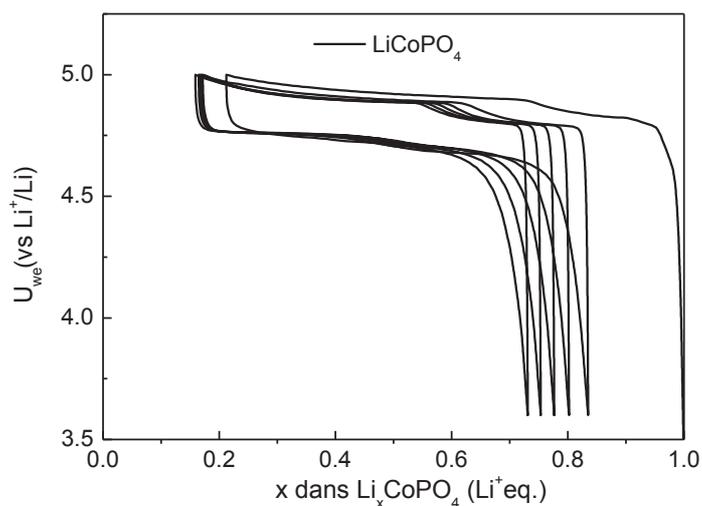


Figure 126 : Courbe galvanostatique de  $\text{LiCoPO}_4$  en régime C/10

La Figure 126 représente les premiers cycles enregistrés en mode galvanostatique de  $\text{LiCoPO}_4$ . La courbe électrochimique de  $\text{LiCoPO}_4$  est constituée de deux « plateaux » en charge. Ce phénomène a été étudié *in situ* par *Bramnik et al.*<sup>128</sup> (Figure 127). Ce second plateau correspond à l'apparition de la phase  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$  (Phase 2 sur la Figure 127) qui ensuite réagit pour former la phase totalement délithiée  $\text{CoPO}_4$  (Phase 3).

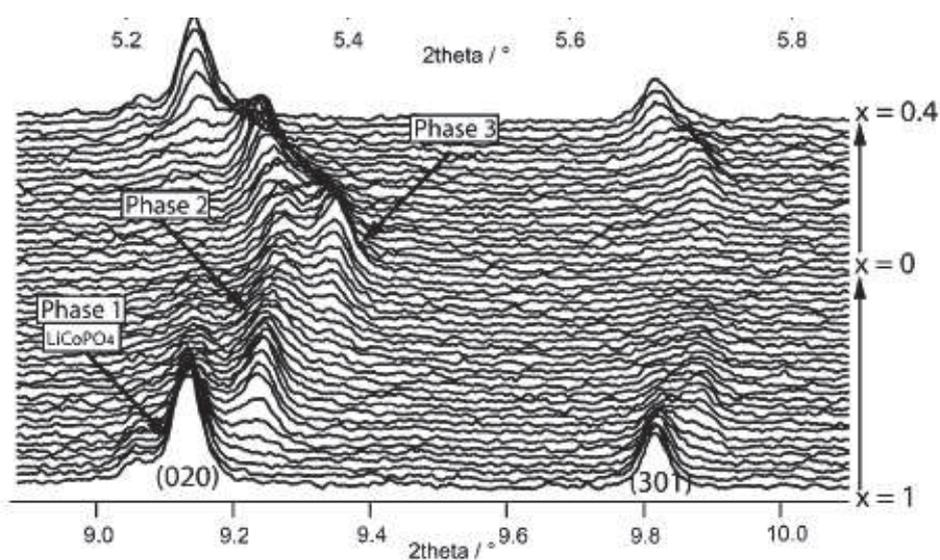


Figure 127 : Diffractogrammes correspondant à la première charge de  $\text{LiCoPO}_4$  obtenus par *Bramnik*<sup>128</sup>

La Figure 128 représente la première charge et la décharge des phases  $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,5; 0,75; 1$ ). Cette représentation permet de rendre compte de l'irréversibilité du premier cycle : elle est de  $31 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour  $\text{LiCoPO}_4$  et  $98 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$ .

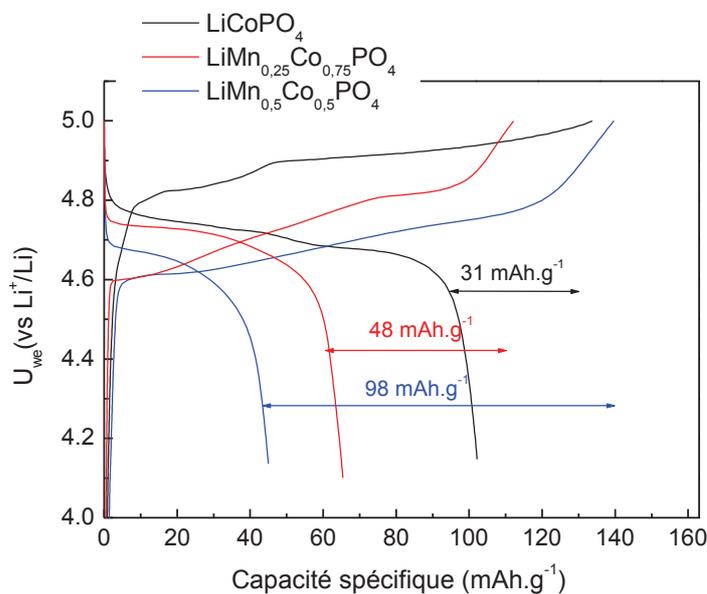


Figure 128 : Premières courbe de charge et décharge de  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $y = 0,5 ; 0,25 ; 0$ ) en fonction de la capacité spécifique en régime C/10

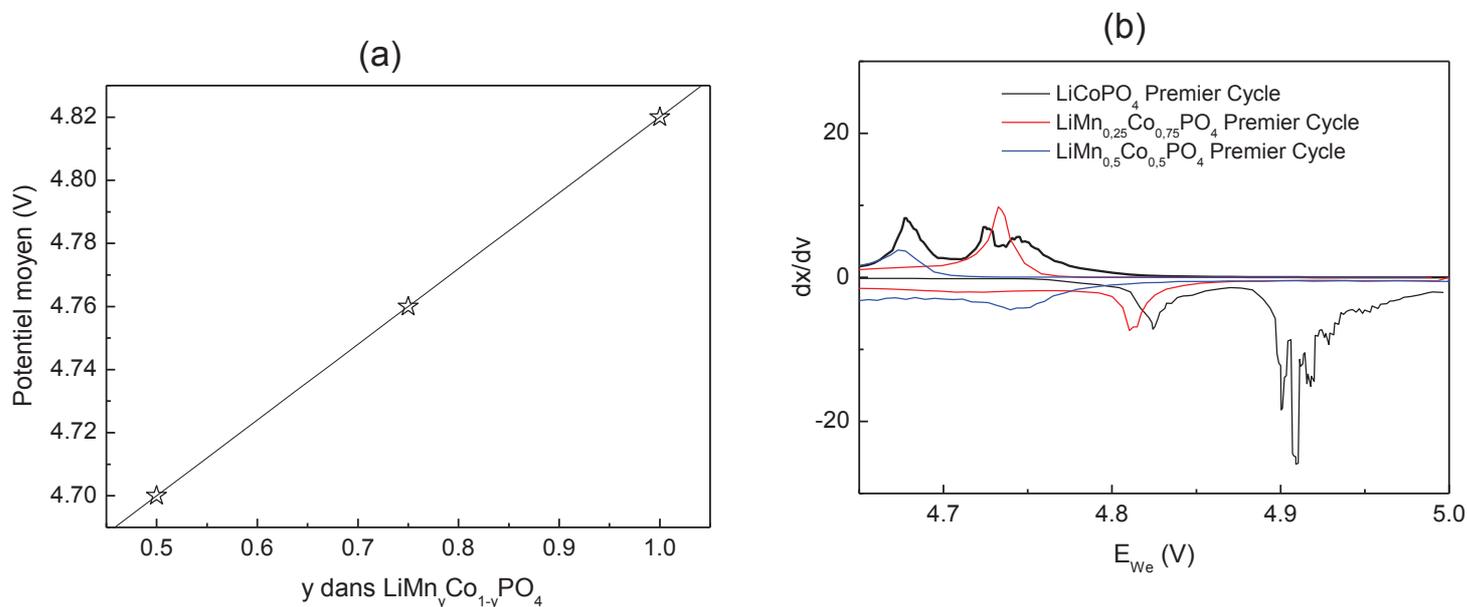


Figure 129 : Evolution du potentiel d'oxydoréduction moyen (a) et dérivées des courbes galvanostatiques (premier cycle) des phases  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $y = 0 ; 0,5 ; 0,25$ ) (b)

Contrairement aux phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}$ ) les courbes galvanostatiques des phases  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  ne présentent pas deux « paliers » liés aux couples redox du manganèse et du cobalt. Les potentiels moyens d'oxydo-réduction calculés à partir des dérivées du premier cycle sont représentés sur la Figure 129. Ce potentiel moyen dépend directement du taux de substitution en cobalt.

L'intérêt de substituer ces phases à base de cobalt par du manganèse est de diminuer le potentiel moyen de fonctionnement et ainsi de limiter les problèmes de fonctionnement de la batterie liés au potentiel élevé.

Les capacités en charge des différents composés ont été calculées pour les premiers cycles. En comparant ces performances, les capacités les plus élevées sont obtenues pour le composé  $\text{LiCoPO}_4$ , cependant sa capacité spécifique décroît rapidement (Figure 130). Une forte irréversibilité au premier cycle est également remarquée pour les phases mixtes  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $y = 0,25; 0,5$ ). Le composé  $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$  présente en revanche des performances intéressantes avec une bonne cyclabilité, la perte de capacité drastique de  $\text{LiCoPO}_4$  n'étant pas retrouvée pour cette phase.

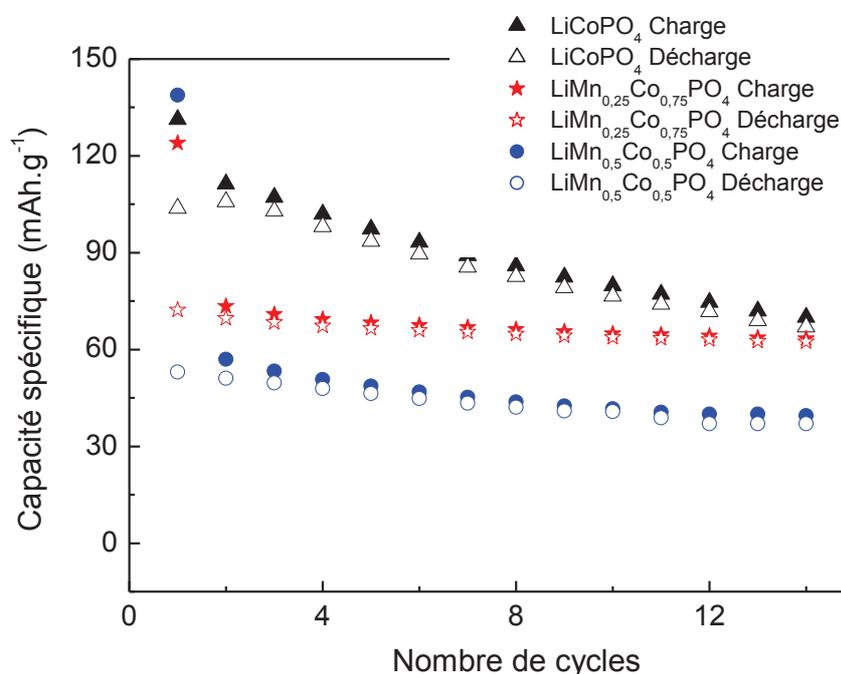
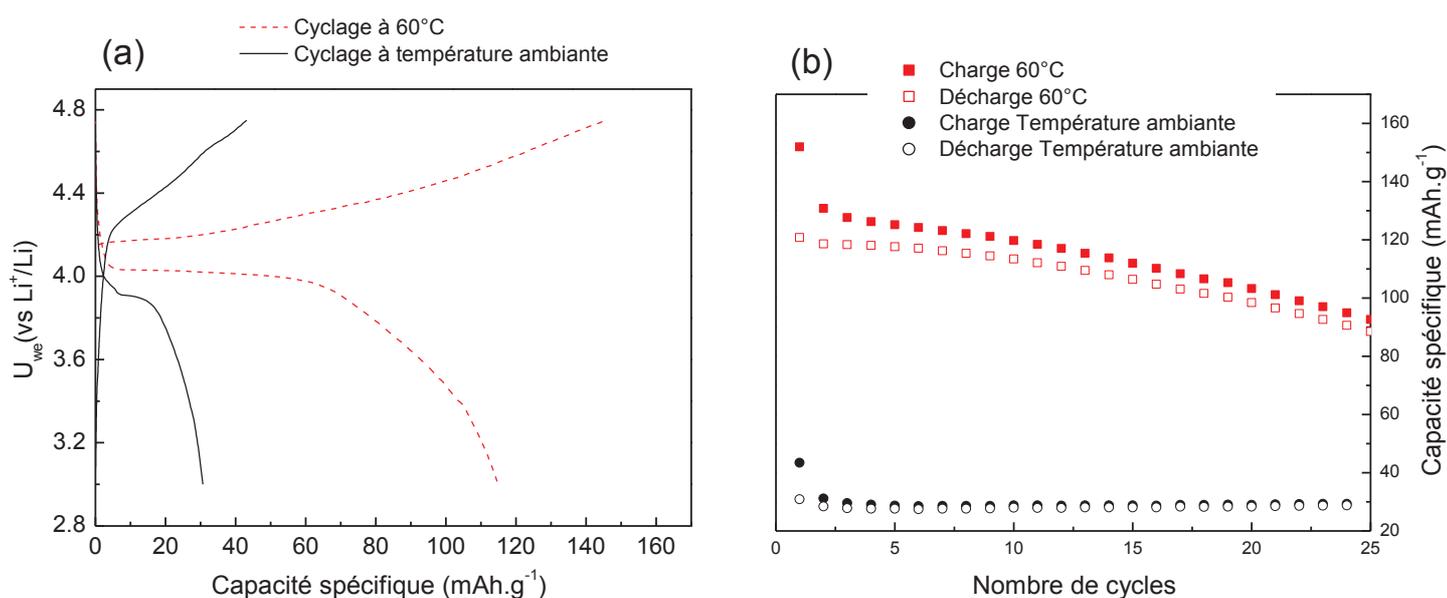


Figure 130 : Capacités spécifiques en charge/décharge de  $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,50 ; 0,75 ; 1$ ) en régime C/10

La phase pure  $\text{LiMnPO}_4$  a également été cyclée (Figure 131) à température ambiante et à  $60^\circ\text{C}$ . Le cyclage de  $\text{LiMnPO}_4$  à température ambiante présente de faibles performances liées à une cinétique lente<sup>152</sup> et à l'effet Jahn-Teller<sup>143</sup>. En effet, la capacité réversible en régime C/10 n'est que de  $30 \text{ mAh.g}^{-1}$ . A la température de  $60^\circ\text{C}$ , les performances sont nettement améliorées, la capacité réversible est de  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$  sur 20 cycles.



**Figure 131 : Premier cycle de  $\text{LiMnPO}_4$  (a) et capacités calculées sur 25 cycles (b) à température ambiante et  $60^\circ\text{C}$  en régime C/10**

*En résumé, la synthèse des précurseurs  $\text{NH}_4\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a permis de synthétiser de nouvelles phases olivine  $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ . Ces phases ont été synthétisées sous air avec un traitement thermique d'une durée de 10 heures à  $630^\circ\text{C}$ . Les tests électrochimiques indiquent que la composition  $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$  semble être la plus intéressante en terme de tenue en cyclage, en effet malgré l'irréversibilité de  $48 \text{ mAh.g}^{-1}$  au premier cycle, la capacité se stabilise au 15<sup>ème</sup> cycle à  $56 \text{ mAh.g}^{-1}$ .*

### III.6 Conclusions

Dans ce chapitre III ont été présentées les caractérisations structurales, morphologiques ainsi que les performances électrochimiques des phases substituées  $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $M=\text{Mn}, \text{Co}$ ). La méthode de synthèse par voie céramique transposée de la méthode utilisée pour  $\text{LiFePO}_4$  a permis d'obtenir des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $M=\text{Mn}, \text{Co}$ ) et composites à des températures de 700 °C et 600 °C en 6 heures. Le gaz de synthèse a dû être optimisé pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ , en effet l'Ar/H<sub>2</sub> (gaz utilisé pour les composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ) a provoqué la formation de phosphure de cobalt  $\text{Co}_2\text{P}$ .

Une impureté de type  $\text{Fe}^{\text{III}}$  non visible par la diffraction à rayons X a été détectée par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  (de 3 à 10 %) pour certains composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ . Les paramètres hyperfins associés à ces espèces ont été comparés à d'autres valeurs de phases contenant du fer issues de la littérature : Ils se situent dans un domaine restreint compris entre 0,42 et 0,50  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le déplacement isomérique et entre 0,54 et 0,66  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'éclatement quadripolaire. Ce domaine exclut la formation de phosphure de fer comme cela a été observé pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , cette zone est proche des paramètres associés à la phase tavorite.

Les solutions solides entre les phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiMPO}_4$  ( $M= \text{Mn}, \text{Co}$ ) ont été mises en évidence par diffraction des rayons X où la variation des paramètres de maille qui s'explique par la dilatation du réseau dûe aux différences des rayons ioniques de  $\text{Mn}^{2+}$  haut spin (0,97Å) ,  $\text{Co}^{2+}$  haut spin (0,885Å) et de  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin (0,92Å) suit la loi de Vegard. Les solutions solides ont également été mises en évidence par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . En effet le déplacement isomérique augmente linéairement pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  avec le taux de manganèse, en accord avec l'augmentation de la distance moyenne Fe-O. Pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  il diminue linéairement avec le taux de cobalt en accord avec la diminution de la distance moyenne Fe-O.

Les phases délithiées chimiquement ont été obtenues avec succès par oxydation des composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ . Les diffractogrammes nous renseignent sur la cristallinité des poudres qui diminue avec la teneur en manganèse. En effet, les raies de diffraction de la phase  $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  (heterosite) sont beaucoup moins intenses et plus élargies que celles correspondant à la phase  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (purpurite), ce phénomène pouvant être expliqué par l'effet Jahn-Teller  $\text{Mn}^{3+}$ . La variation de volume des composés lithiées avec la teneur en manganèse est moins importante que pour les phases lithiées car les rayons ioniques du  $\text{Mn}^{3+}$

et  $Fe^{3+}$  sont égaux  $\sim 0,645 \text{ \AA}$ . Les paramètres hyperfins Mössbauer donnent des valeurs de déplacement isomérique comprises entre 0,412 et 0,421 mm/s caractéristiques d'un  $Fe^{3+}$ . L'éclatement quadripolaire subit une augmentation avec la teneur en manganèse : il est de 1,531 mm/s pour  $FePO_4$  et de 1,65 mm/s pour  $Fe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4$ . Cette augmentation peut s'expliquer par la perturbation de l'environnement du  $Fe^{3+}$  provoquée par l'effet Jahn-Teller du  $Mn^{3+}$ .

La dépendance de la température de Néel avec la teneur en manganèse et cobalt a été caractérisée par magnétométrie SQUID. Ces températures dépendent de la teneur en manganèse et cobalt des échantillons. C'est une technique indirecte pour déterminer la teneur en manganèse et cobalt de ces phases olivine, elle permet également de contrôler la pureté de l'échantillon.

Les spectres Mössbauer de  $^{57}Fe$  à basse température de  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4$  ont permis de remonter aux propriétés du réseau (températures de Debye et facteurs  $f$ ). Les températures de Debye et les facteurs  $f$  diminuent avec la teneur en manganèse. Cette diminution peut être corrélée avec l'augmentation des longueurs des distances interatomiques (Fe,Mn)-O.

Pour les composés  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4/C$  les potentiels moyen des couples redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  augmentent linéairement avec la teneur en manganèse. En effet, le potentiel moyen du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  de 3,45 V vs.  $Li^+/Li^0$  pour  $LiFePO_4/C$  augmente jusqu'à 3,56 V vs.  $Li^+/Li^0$  pour  $LiFe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4/C$ . Ces augmentations d'après Kobayashi et al. sont dues à la covalence ou ionicité des liaisons (Fe,Mn-O) qui est contrôlée par les dimensions du réseau donc par la longueur de ces liaisons. En comparant les valeurs du déplacement isomérique de ces composés avec les potentiels  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , la variation des deux paramètres est très similaire. En effet, il existe une corrélation entre l'effet inductif et la valeur du déplacement isomérique comme cela a été démontré par Ménil. Ce résultat intéressant suggère que le déplacement isomérique des phases  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4/C$  peut indirectement prédire la valeur du potentiel associé au couple redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

Les propriétés électrochimiques des composites  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4/C$ ,  $LiFe_{0,21}Mn_{0,75}Mg_{0,04}PO_4/C$  et  $LiFe_{0,50}Co_{0,50}PO_4/C$  ont été évaluées. Les performances électrochimiques diminuent avec la teneur en manganèse : pour la phase  $LiFe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4/C$  la capacité réversible calculée pour un régime de C/10 est de  $56 \text{ mAh.g}^{-1}$  contre  $125 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour la phase substituée la moins riche en manganèse  $LiFe_{0,75}Mn_{0,25}PO_4/C$ .

L'ajout d'un élément inactif comme le magnésium dans la structure olivine ( $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$ ) a permis un gain de capacité important: pour un régime de C/10 il est de 70 % et de 130 % pour un régime C par rapport à la composition avec le même taux de manganèse  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . Cette composition présente également des meilleures performances que la phase plus riche en fer  $\text{LiFe}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{PO}_4/\text{C}$ .

Le vieillissement de la phase riche en manganèse  $\text{LiFe}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{PO}_4/\text{C}$  sur 115 cycles a donné des éléments de réponse concernant l'irréversibilité du matériau observée dès le premier cycle, elle est attribuée principalement à la réaction électrochimique du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . En effet, le pourcentage de la phase  $\text{Fe}^{\text{III}}$  rémanente (30 %) a pu être corrélé avec la perte de capacité irréversible de  $25 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

La synthèse et les caractérisations de nouveaux précurseurs ( $\text{NH}_4\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ont également été présentées. La synthèse de ces phases s'effectue par voie humide pendant 4 heures à une température de  $60^\circ\text{C}$ . La caractérisation par diffraction des rayons X met en évidence les solutions solides. La microscopie électronique a permis d'observer la morphologie de ces poudres, il s'agit de plaquettes d'épaisseur comprise entre 1 et  $2 \mu\text{m}$ .

Ces précurseurs ont permis de synthétiser de nouvelles phases olivine  $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ . La synthèse *in situ* par diffraction des rayons X a permis d'optimiser les conditions de synthèse, en effet la température de formation des phases  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$  se situe entre  $600^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ . Ces phases ont été synthétisées avec succès sous air avec un traitement thermique d'une durée de 10 heures à  $630^\circ\text{C}$ . Aucune impureté n'a été détectée par diffraction des rayons X.

Les performances électrochimiques de  $\text{LiCoPO}_4$  sont intéressantes, en effet la capacité réversible au premier cycle est de  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$  en régime C/10, cependant elle diminue rapidement sur 15 cycles jusqu'à  $70 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La composition  $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$  semble être la plus intéressante en terme de tenue en cyclage, en effet malgré l'irréversibilité de  $48 \text{ mAh.g}^{-1}$  au premier cycle, la capacité se stabilise au 15<sup>ème</sup> cycle à  $56 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Au lieu de deux valeurs de potentiels associées aux couples redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ , les courbes galvanostatiques présentent un potentiels moyen d'oxydo-réduction qui augmente de  $4,70 \text{ V}$  et  $4,82 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  pour la composition la plus riche en cobalt. L'origine de l'irréversibilité pour ces composés n'a pas été clairement établie, d'autres investigations seraient nécessaires pour en déterminer l'origine.



## **IV Mécanismes réactionnels**



## IV.1 Introduction

La diffraction des rayons X est une technique importante pour donner des informations structurales<sup>153</sup>. La réaction chimique d'oxydo-réduction produite dans les batteries s'accompagne de changements structuraux. L'insertion du lithium dans un réseau hôte implique des transitions de phase, une formation de solution solide ou des réactions de conversion<sup>1</sup>. Dans le but de comprendre le comportement des batteries Li-ion et de développer de nouveaux matériaux, il est très important d'analyser les changements structuraux qui se produisent au niveau de l'électrode. L'étude *ex situ* n'est pas toujours adaptée dans le sens où le matériau peut évoluer entre la coupure électrochimique et son analyse. Des problèmes de reproductibilité peuvent se produire et des contacts avec l'air peuvent dégrader les échantillons. L'utilisation des techniques *in situ* peut donner des informations plus fiables. Lors de la dernière décennie, beaucoup d'études *in situ* par diffraction des rayons X ont été publiées<sup>154, 155</sup>. La première étude *in situ* par diffraction des rayons X remonte à 1978<sup>156</sup> pour l'étude du système Li-TiS<sub>2</sub>. Les travaux de Dahn<sup>157</sup> au début des années 80 ont contribué à développer cette approche.

La spectrométrie Mössbauer est sensible à la structure électronique locale de l'atome Mössbauer mis en jeu dans le processus électrochimique. La première caractérisation *in situ* par la spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup>Fe remonte à 1975 par Geronov *et al.*<sup>158</sup> pour l'étude d'une électrode de fer cyclant dans une solution alcaline. Son utilisation dans le domaine de la recherche des batteries Li-ion remonte à 1990 pour des études *ex situ*<sup>159</sup> et à 1998 pour la première étude *in situ* par Mao *et al.*<sup>160</sup> concernant le mécanisme électrochimique de FeSn<sub>2</sub> en tant que matériau d'anode (la cellule électrochimique utilisée par Mao *et al.* est représentée sur la Figure 132).

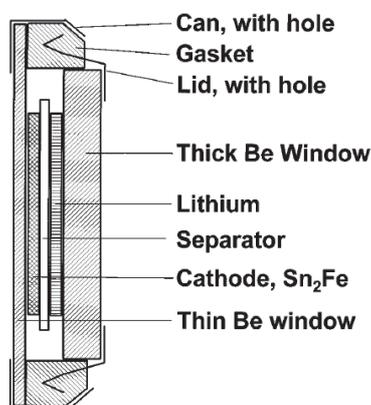


Figure 132 : Cellule électrochimique utilisée pour les mesures *in situ* par Mao<sup>160</sup> en 1998

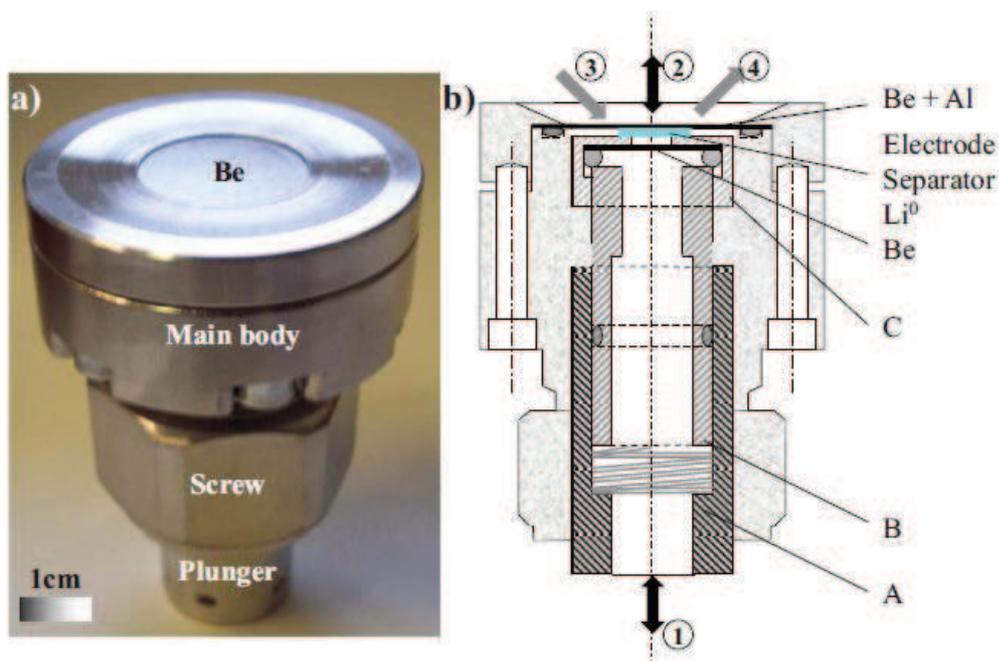
L'utilisation combinée de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer pour suivre les changements structuraux et les modifications de structure électronique locales est donc particulièrement adaptée pour étudier les mécanismes réactionnels aux électrodes dans les batteries Li-ion.

*Dans ce chapitre IV sera présentée la cellule électrochimique utilisée pour l'étude des mécanismes ainsi que les études in situ sur les mécanismes de désintercalation/ intercalation du lithium des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  en mode operando (l'acquisition des données s'effectue in situ sur une batterie en cours de fonctionnement).*

*La diffraction des rayons X operando sera présentée pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ ) et la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  operando pour les compositions riches en fer ( $y = 0; 0,25; 0,5$ ). En effet, ce mode d'acquisition nécessite un taux de fer minimum pour une statique suffisante des spectres (enregistrés chaque deux heures) afin de traiter correctement les données. Ainsi, cette étude permettra d'identifier l'influence de la substitution du fer par du manganèse sur le mécanisme déjà bien connu de  $\text{LiFePO}_4$ . Les études détaillées de la première charge seront discutées ainsi que de la première charge (dans le cas où le mécanisme électrochimique est différent de la première charge). Les mécanismes seront présentés dans l'ordre suivant : du composé le plus riche en fer ( $\text{LiFePO}_4$ ) jusqu'à la phase la plus riche en manganèse ( $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$ ).*

## IV.2 Méthodologie

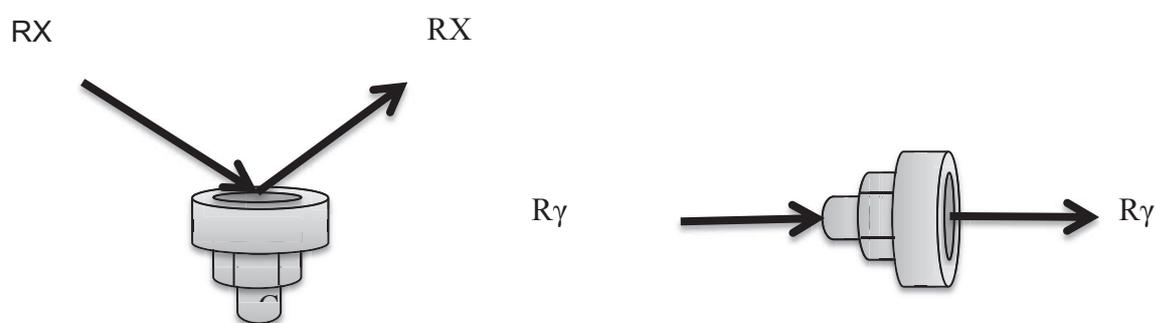
La cellule *in situ* utilisée pour le cyclage électrochimique et l'enregistrement des données est représentée sur la Figure 133. Cette cellule a été mise au point par *Leriche et al.*<sup>161</sup> en 2009 pour des études en réflexion (DRX) et transmission (Mössbauer, EXAFS). Elle a ensuite été adaptée pour la spectrométrie Mössbauer au cours de l'école thématique du réseau ALISTORE « *In situ characterisation of materials* » (Amiens 5-9 Avril 2009).



La partie haute de la cellule (utilisée comme côté « positif ») est constituée d'un anneau d'acier où vient se placer la fenêtre de Be (200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 4 cm de diamètre). Le matériau d'électrode (poudre ou film polymère) se place directement derrière la fenêtre de Be qui joue le rôle de collecteur de courant et qui est transparente aux rayons X<sup>161</sup>. Quand le matériau d'électrode positive fonctionne à un potentiel élevé supérieur à 3,5 V (comme la série  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  où le potentiel en fin de charge se situe à 4,6 V), un film fin d'aluminium (2  $\mu\text{m}$  ; Goodfellow<sup>TM</sup>) est utilisé pour protéger la fenêtre de Be de l'oxydation. Cette partie de la cellule est reliée au corps par un joint en contact avec la fenêtre de Be et est assemblée par 6 vis.

La seconde partie importante de la cellule (surtout pour le mode en transmission) est le plongeur tubulaire (parties A, B, et C sur la Figure 133) qui constitue la partie « négative » de la cellule électrochimique. Comme pour la partie « positive », le plongeur a été conçu pour un changement facile de la fenêtre de Be (200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 2 cm de diamètre)<sup>161</sup>. Dans la géométrie en transmission, les photons  $\gamma$  (dans le cas de la spectrométrie Mössbauer) entrent par le côté A du plongeur (2 cm de diamètre) et traversent le tube (1 cm de diamètre), arrivent au niveau de la fenêtre de Be et traversent la cellule (Li/séparateur/électrode positive).

Les deux configurations utilisées dans ce chapitre pour la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  sont représentées schématiquement sur la Figure 134 :



**Figure 134 : Configurations (verticale et horizontale) de la cellule électrochimique *in situ***

Le montage expérimental sur un diffractomètre XPert PRO  $\omega - \theta$  de PANalytical est reporté sur la Figure 135. Sur ce type de diffractomètre l'échantillon est fixe alors que la source des rayons X et le compteur de détection du rayonnement sont mobiles. Cette géométrie permettant d'échanger plusieurs types de support comme le support de diffraction standard, le support pour diffraction en capillaires ou le support pour études en température, il a été possible d'adapter un support pour les nouvelles cellules *in situ operando* (Figure 135). Le support permet les études de diffraction X avec la possibilité d'échanger très aisément des cellules par une simple manipulation. Ce support étant en plexiglas, aucun court-circuit du au contact avec le diffractomètre n'est possible.



**Figure 135 : Montage expérimental du diffractomètre X pour les études *in situ operando***

Le montage expérimental du spectromètre Mössbauer est reporté sur la Figure 136. Il s'agit d'un spectromètre Mössbauer en géométrie verticale. Le rayonnement  $\gamma$  est émis par une source qui se trouve en dessous du plan d'appui de la cellule. Cette dernière est soutenue par un anneau en téflon centré sur le faisceau. Un détecteur à distance variable centré sur le faisceau  $\gamma$  (en haut dans la figure), permet d'échanger facilement le type de cellules ainsi que de raccourcir la distance cible-détecteur pour optimiser la quantité de rayonnement transmise. La liaison au potentiostat permet l'étude électrochimique. Une grande attention a été accordée au blindage du câble permettant cette liaison, l'instrument étant très sensible à de petites interférences électromagnétiques. L'utilisation de cette cellule de type Swagelok™ en mode transmission pour la spectrométrie Mössbauer, constitue donc une première.



**Figure 136 : Montage expérimental du spectromètre Mössbauer pour les études *in situ operando***

### IV.3 Etude *operando* du premier cycle de $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$

#### IV.3.1 Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$

Après avoir analysé le domaine de solution solide en début de charge dans le sous- chapitre II.1.5.2, l'étude du premier cycle en mode *operando* a été effectuée. Cette étude sert également de référence pour l'étude des mécanismes électrochimiques des compositions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ .

La Figure 137 représente l'évolution des diffractogrammes lors du processus électrochimique (première charge et décharge) qui caractérise le système  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  avec les courbes galvanostatiques associées aux diffractogrammes. Les raies correspondant aux plans de diffraction (hkl) des phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  ont été indexées par des lignes respectivement vertes et rouges. Lors de la première charge les raies de diffraction correspondant à la phase  $\text{LiFePO}_4$  diminuent en intensité au profit de celles correspondant à  $\text{FePO}_4$ , le processus inverse est observé lors de la décharge.

Les diffractogrammes ont permis de déterminer les valeurs des paramètres de maille des phases mises en jeu dans le processus électrochimique par la méthode Le Bail. La Figure 138 représente l'évolution des paramètres de maille avec la teneur en lithium de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ . Les paramètres de maille initiaux des phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  correspondant à la première charge sont représentés avec des lignes respectivement vertes et rouges sur la Figure 138 ((a) et (b)). Ces lignes permettent de se rendre compte que les paramètres de maille calculés pour  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  lors de la désintercalation du lithium sont légèrement différents par rapport aux paramètres initiaux pour la charge et la décharge.

Les résultats obtenus par l'étude *operando* en diffraction des rayons X confirment les résultats de Yamada *et al.*<sup>113</sup> qui propose que la désintercalation du lithium à partir de  $\text{LiFePO}_4$  se fait selon une solution-solide en tout début et fin de charge (confirmé par l'étude du sous-chapitre II.1.5.2) : en effet, les paramètres de maille initiaux devraient être égaux à ceux des deux phases présentes lors de la réaction électrochimique.

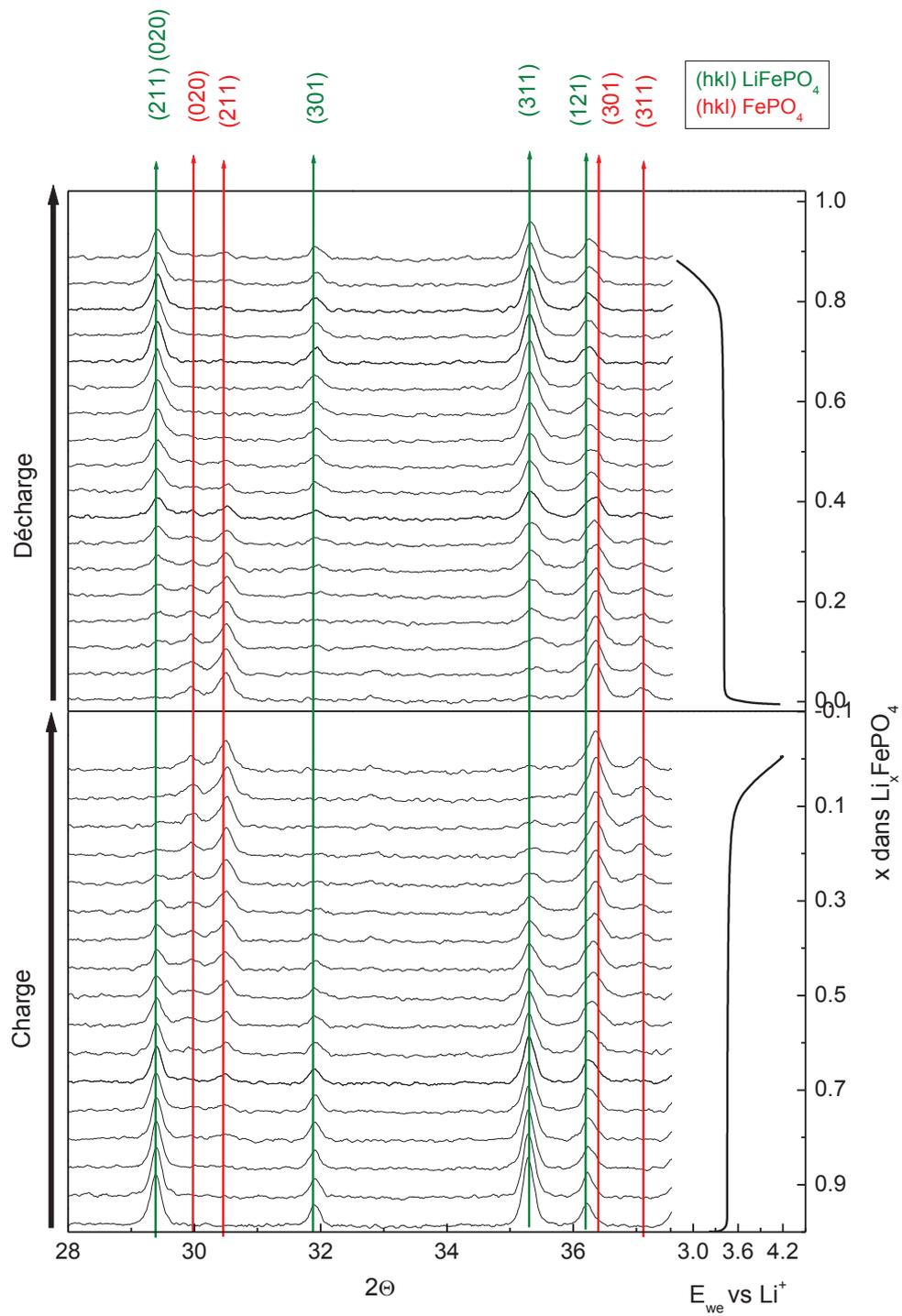


Figure 137 : Diffractogrammes et courbes galvanostatiques (première charge et décharge) de la mesure *operando* de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  par diffraction des rayons X

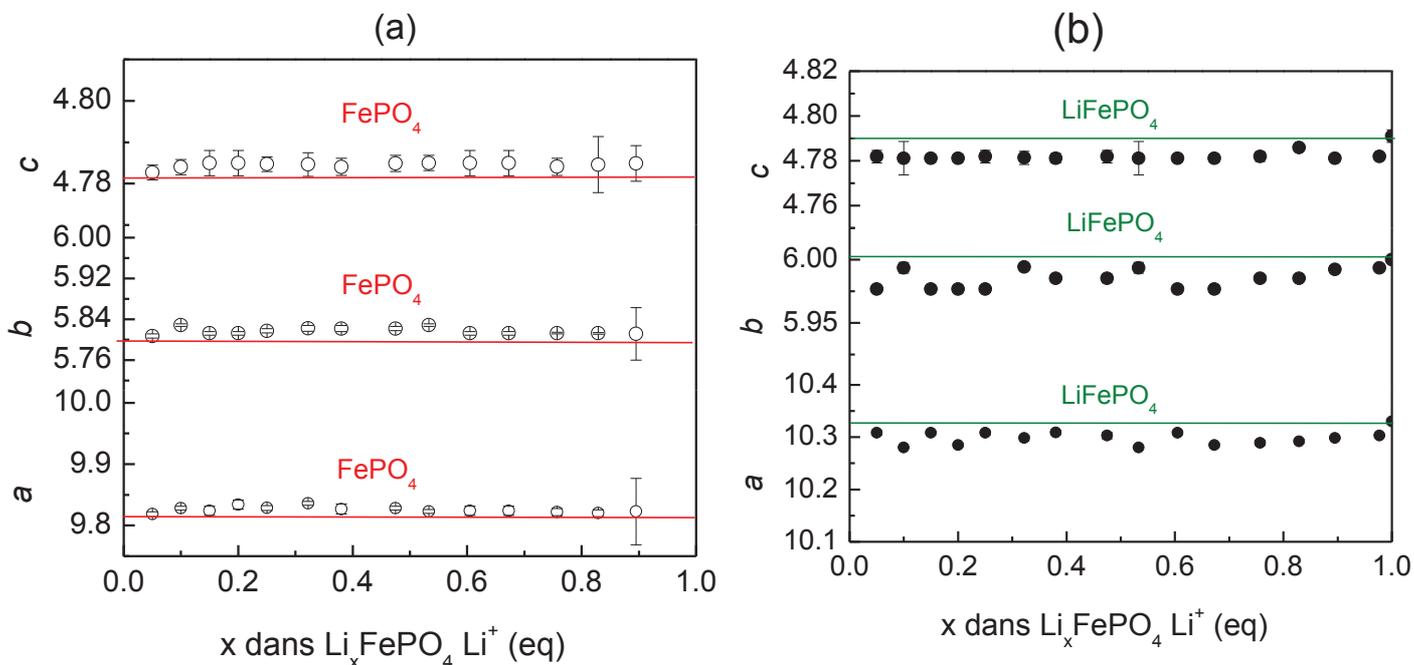


Figure 138 : Paramètres de mailles des phases  $\text{FePO}_4$  (a) et  $\text{LiFePO}_4$  (b) de la mesure *operando* de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  par diffraction des rayons X correspondant à la première charge

Le mécanisme électrochimique de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  a été suivi par spectrométrie Mössbauer *in situ* de  $^{57}\text{Fe}$ . Cette étude est nécessaire pour évaluer s'il y a fluctuation des paramètres Mössbauer lors de ce processus essentiellement biphasé et ainsi le comparer à des mécanismes plus complexes avec les phases substituées au manganèse. Il n'existe pas à ce jour de références bibliographiques sur une étude *in situ operando* par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . Cependant Andersson<sup>66</sup> a publié en 2000 une étude du mécanisme par voie chimique et non électrochimique.

La courbe du potentiel en fonction de la teneur en lithium est représentée sur la Figure 139. Le mécanisme a été étudié à un régime lent (C/40), ce qui a permis d'enregistrer les spectres avec une statistique suffisante pour le traitement des données en mode *operando*.

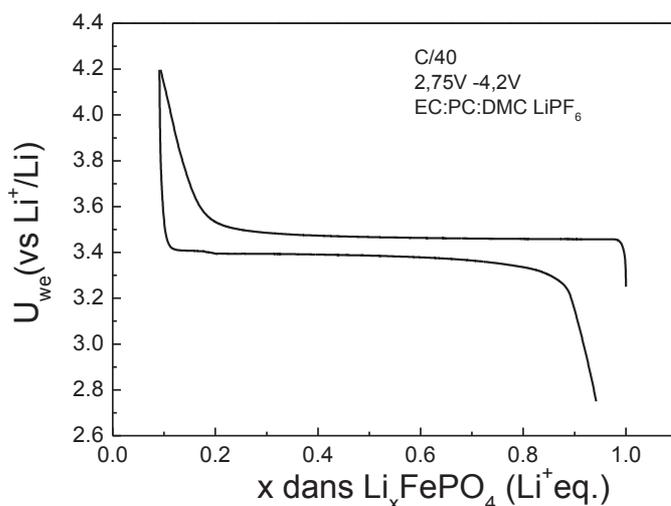


Figure 139 : Courbe galvanostatique de  $\text{LiFePO}_4$  enregistrée lors de l'acquisition *operando*

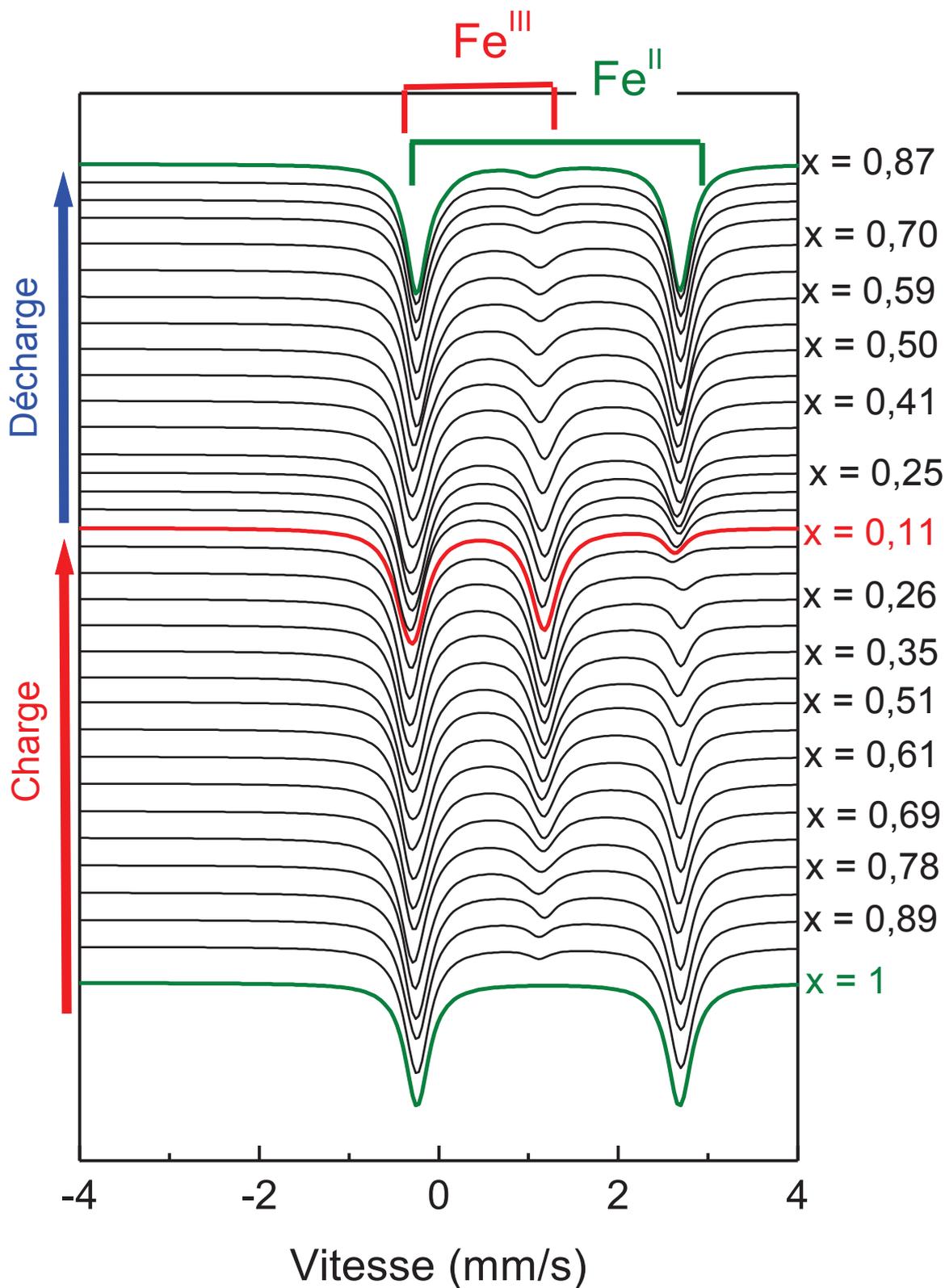


Figure 140 : Evolution des spectres lors de la première charge et décharge de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$

Les spectres sont traités avec deux composantes : une associée au doublet de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en vert et une autre pour le doublet de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en rouge (Figure 140). Lors de cette première charge, la contribution de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  diminue au profit d'un fer trivalent. L'augmentation de ce fer trivalent avec la désintercalation du lithium à partir de  $\text{LiFePO}_4$  est en bon accord avec le mécanisme biphasé déjà observé par diffraction des rayons X. L'acquisition des spectres se fait tous les  $\sim 0,05$  Li, il n'est donc pas possible dans ces conditions de visualiser le domaine de solution solide déterminé dans le sous-chapitre II.1.5.2 par diffraction des rayons X.

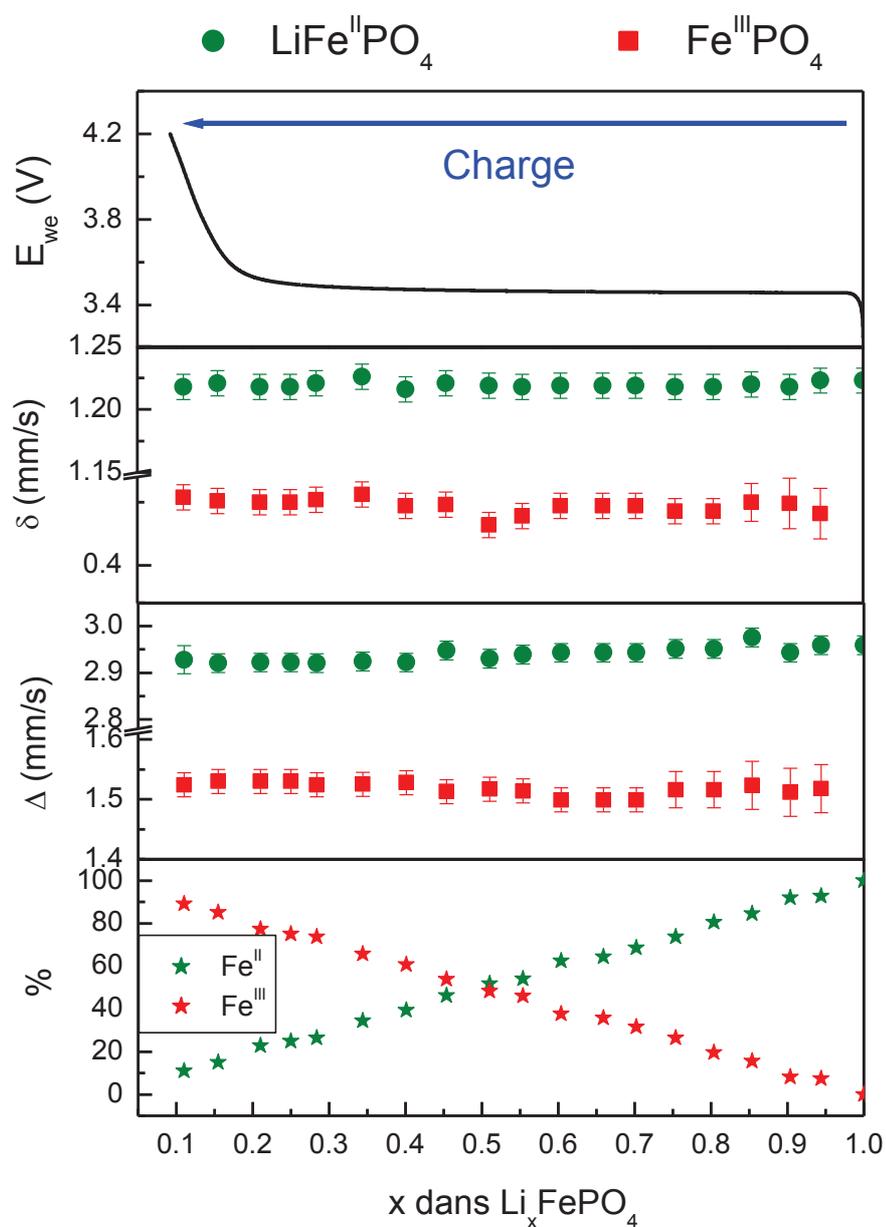


Figure 141 : Courbe galvanostatique, évolution des paramètres hyperfins et proportions  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  au cours de la première charge de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$

Les paramètres hyperfins calculés pour les différents taux de lithiation sont représentés sur la Figure 141. Il y a peu d'évolution au niveau des paramètres hyperfins des deux espèces lors de ce premier cycle. Les proportions  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  représentés sur la Figure 141 sont corrigées par les valeurs des facteurs  $f$  précédemment calculées (sous-chapitre II.1.4.3) et le détail de la correction des valeurs des aires sera présenté dans la suite de cette étude.

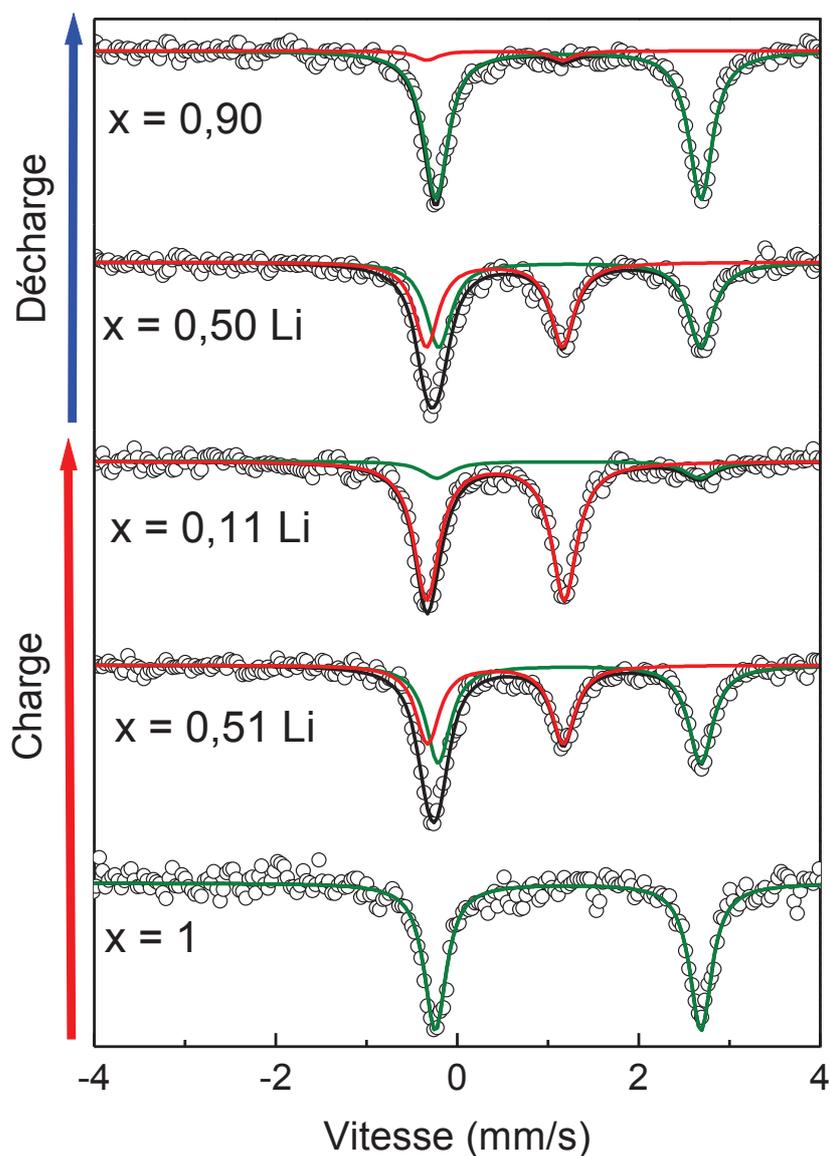


Figure 142 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  significatifs lors de la première charge et décharge de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$

La Figure 142 représente le détail de l'analyse des spectres *operando* aux points clés (phase initiale, phase intermédiaire de la première charge, phase en fin de charge, phase intermédiaire de la décharge et phase en fin de décharge). Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le Tableau 30. Les valeurs des paramètres hyperfins caractérisant les espèces Fe<sup>II</sup> et Fe<sup>III</sup> sont très voisines de celles déterminées précédemment pour les phases LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub>. Les petites différences sont probablement la conséquence d'une moins bonne statistique pour les spectres *in situ operando*.

**Tableau 30 : Paramètres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe aux points « clés » de l'étude *in situ operando* de Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> et paramètres de référence de LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub> : déplacement isomérique (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (Γ)**

	xLi <sup>+</sup>		δ (mm/s)	Δ(mm/s)	Γ (mm/s)
<b>Décharge</b> ↑ ↑ ↑	0,90	Fe <sup>II</sup>	1,225(2)	2,951(3)	0,298(0)
		Fe <sup>III</sup>	0,430(3)	1,523(1)	0,298(0)
	0,50	Fe <sup>II</sup>	1,228(1)	2,943(2)	0,298(0)
		Fe <sup>III</sup>	0,431(2)	1,524(3)	0,298(0)
<b>Charge</b> ↑ ↑ ↑	0,11	Fe <sup>II</sup>	1,223(3)	2,925(4)	0,298(0)
		Fe <sup>III</sup>	0,438(1)	1,530(2)	0,298(0)
	0,51	Fe <sup>II</sup>	1,216 (2)	2,922(2)	0,302(0)
		Fe <sup>III</sup>	0,428(4)	1,528(2)	0,298(0)
Paramètres de références (sous-chapitre II.1.3.2)		<b>LiFePO<sub>4</sub></b>	<b>1,223(2)</b>	<b>2,960(3)</b>	<b>0,269(2)</b>
		<b>FePO<sub>4</sub></b>	<b>0,437(4)</b>	<b>1,531(2)</b>	<b>0,266(1)</b>

Les proportions Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> déduites des sous-spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe doivent être corrigées par les facteurs *f* calculées dans le sous-chapitre II.1.4.3.

Le facteur *f* représente la probabilité pour qu'un atome engagé dans un solide puisse émettre (ou absorber) le rayonnement γ sans recul de noyau. Il est directement lié à l'amplitude de l'absorption proportionnelle au produit *n*\**f* (*n* étant le nombre d'atomes Mössbauer).

$$\text{on peut écrire } f \cong \frac{A}{n}$$

$$\text{soit } \frac{A_1}{A_2} = \frac{f_1}{f_2} * \frac{n_1}{n_2}$$

A : aire du pic de résonance

Pour illustrer la méthode de calcul, un spectre correspondant à l'étude *operando* de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( Figure 143) à un taux de lithiation  $\sim 0,401$  a été choisi.

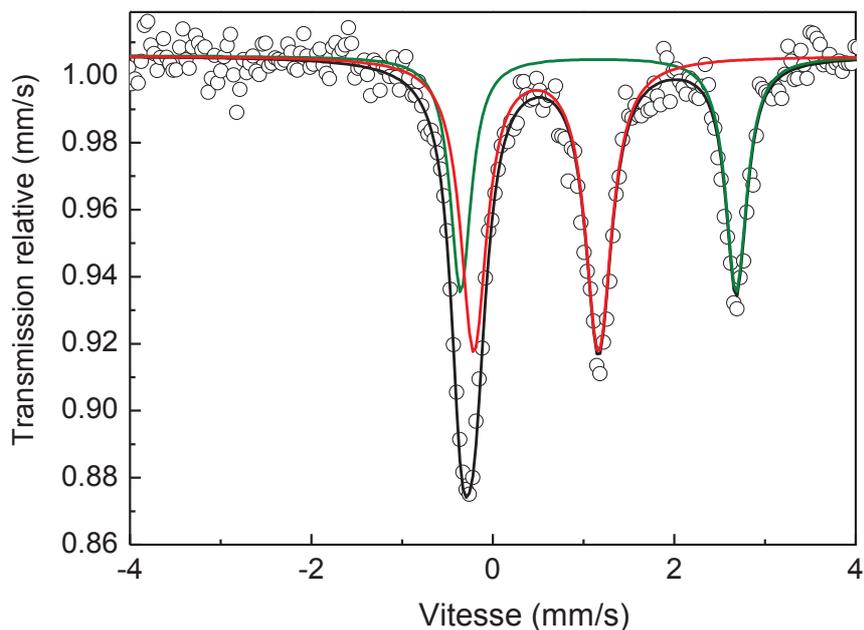


Figure 143 : Spectre Mössbauer de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  enregistré en mode *operando* pour un taux de lithium  $\sim 0,401$  Li

Les données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 31 et sur la Figure 143, les valeurs des facteurs  $f$  sont rassemblées dans le Tableau 10. Pour déduire les valeurs de  $n$  dans les relations suivantes les valeurs expérimentales  $A_1$  et  $A_2$  du Tableau 31 ( $A_1$  :  $\text{LiFePO}_4$  et  $A_2$  :  $\text{FePO}_4$ ) sont introduites :

$$A_1 = n_1 f_1 \quad \text{et} \quad A_2 = n_2 f_2$$

Les valeurs de  $n_1$  et  $n_2$  sont donc déduites :

$$n_1 = \frac{A_1}{f_1} = \frac{0,394}{0,769} = 0,512$$

$$n_2 = \frac{A_2}{f_2} = \frac{0,606}{0,788} = 0,769$$

Ces valeurs conduisent aux proportions de  $\text{LiFePO}_4$  corrigées :

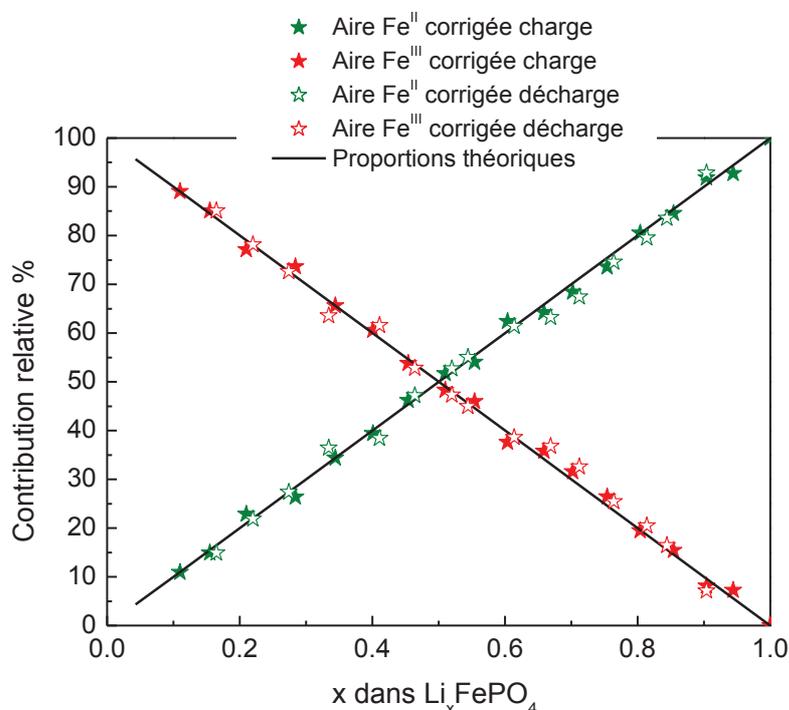
$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0,512}{1,281} = 39,96\%$$

**Tableau 31 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  à un taux de lithium  $x \sim 0,401$  : déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)**

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)
$\text{LiFePO}_4$	1,221(5)	2,921(3)	0,298(0)	39,4
$\text{FePO}_4$	0,436(2)	1,524(4)	0,298(0)	60,6

La courbe galvanostatique indique un taux de lithiation de  $\sim 0,401$  ce qui correspond à un mélange de 40,1 % de  $\text{LiFePO}_4$  et 59,9% de  $\text{FePO}_4$ . Les aires calculées directement à partir des sous-spectres donnent comme composition : 39,40 % de  $\text{LiFePO}_4$  et 60,60 % de  $\text{FePO}_4$  (Tableau 31). Après correction des contributions relatives avec les facteurs  $f$  de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ , le mélange estimé est de 39,96 % pour  $\text{LiFePO}_4$  et 60,04% pour  $\text{FePO}_4$ . Ces valeurs corrigées se rapprochent donc de la composition du mélange déduit du taux de lithium donné par la courbe électrochimique.

La correction des aires des contributions relatives améliore donc la corrélation entre le taux de lithium donné par la courbe galvanostatique et les pourcentages  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  déduits des sous-spectres Mössbauer en charge et décharge, comme le montre la Figure 144.



**Figure 144 : Contributions relatives (de la première charge et décharge) déduites des sous spectres Mössbauer corrigées avec les facteurs  $f$  de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$**

Les aires des contributions relatives des phases  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  calculées pour la première charge et décharge rendent compte de la bonne réversibilité du processus électrochimique.

En conclusion l'utilisation combinée de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  ont permis de confirmer les mécanismes établis par Yamada et al. . Le mécanisme est essentiellement biphasé entre une phase riche en lithium ( $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ ) et une phase pauvre en lithium ( $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ) comme le montre la Figure 145. Il existe également deux domaines de solution solide en début et fin de charge (sous-chapitre II.1.5.2). L'acquisition en mode operando par spectrométrie Mössbauer a permis de quantifier les proportions  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  (corrigées avec les facteurs  $f$  calculés dans le sous-chapitre II.1.4.3) au cours du premier cycle.

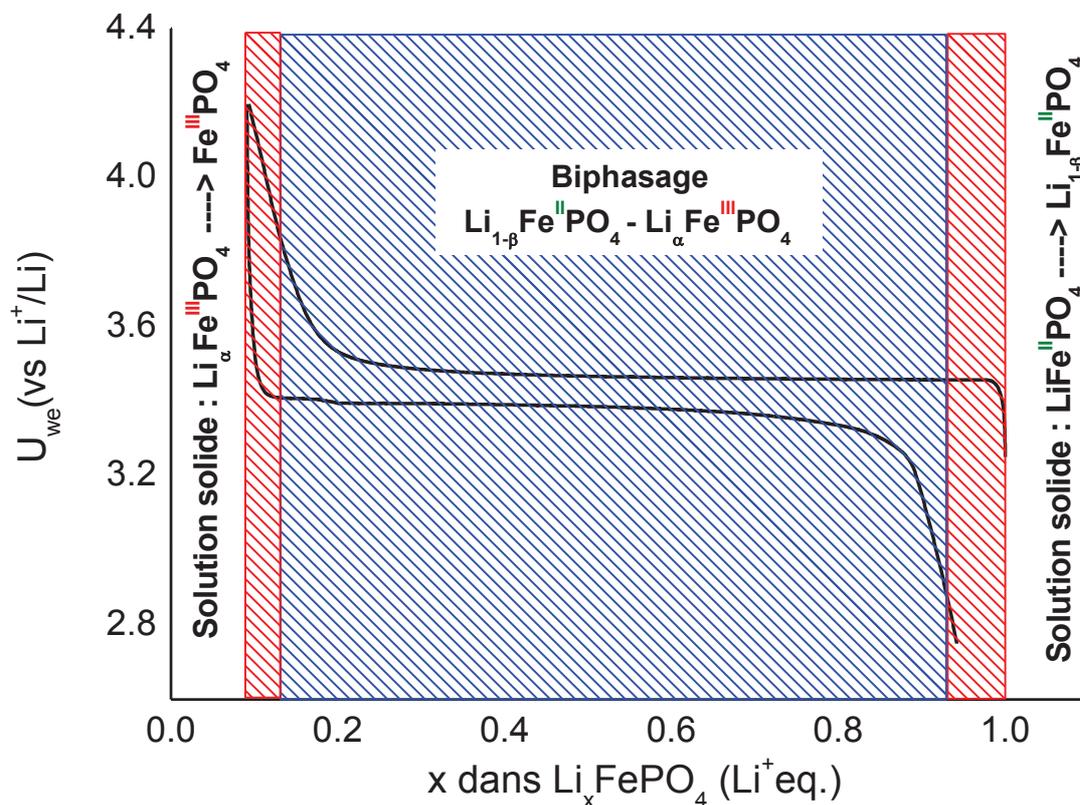


Figure 145 : Bilan du mécanisme électrochimique de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  sur le premier cycle

### IV.3.2 Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$

Les diffractogrammes et les courbes galvanostatiques correspondant au premier cycle de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  sont représentés sur la Figure 146. Pour plus de clarté, dans la visualisation des diffractogrammes, seuls deux domaines sont représentés ( $16^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  et  $29 \leq 2\theta \leq 31^\circ$ ). Les différents domaines correspondant aux différents mécanismes sont délimités par des couleurs. Dans la composition  $0,95 \leq x < 1$ , les spectres Mössbauer (Figure 148) et les diffractogrammes DRX (Figure 146) sont similaires à ceux obtenus pour les phases de départ. Cette similarité des paramètres structuraux n'exclut pas un domaine de solution solide en tout début de charge comme cela a été vu dans le sous-chapitre II.1.5.2 pour la phase  $\text{LiFePO}_4$ .

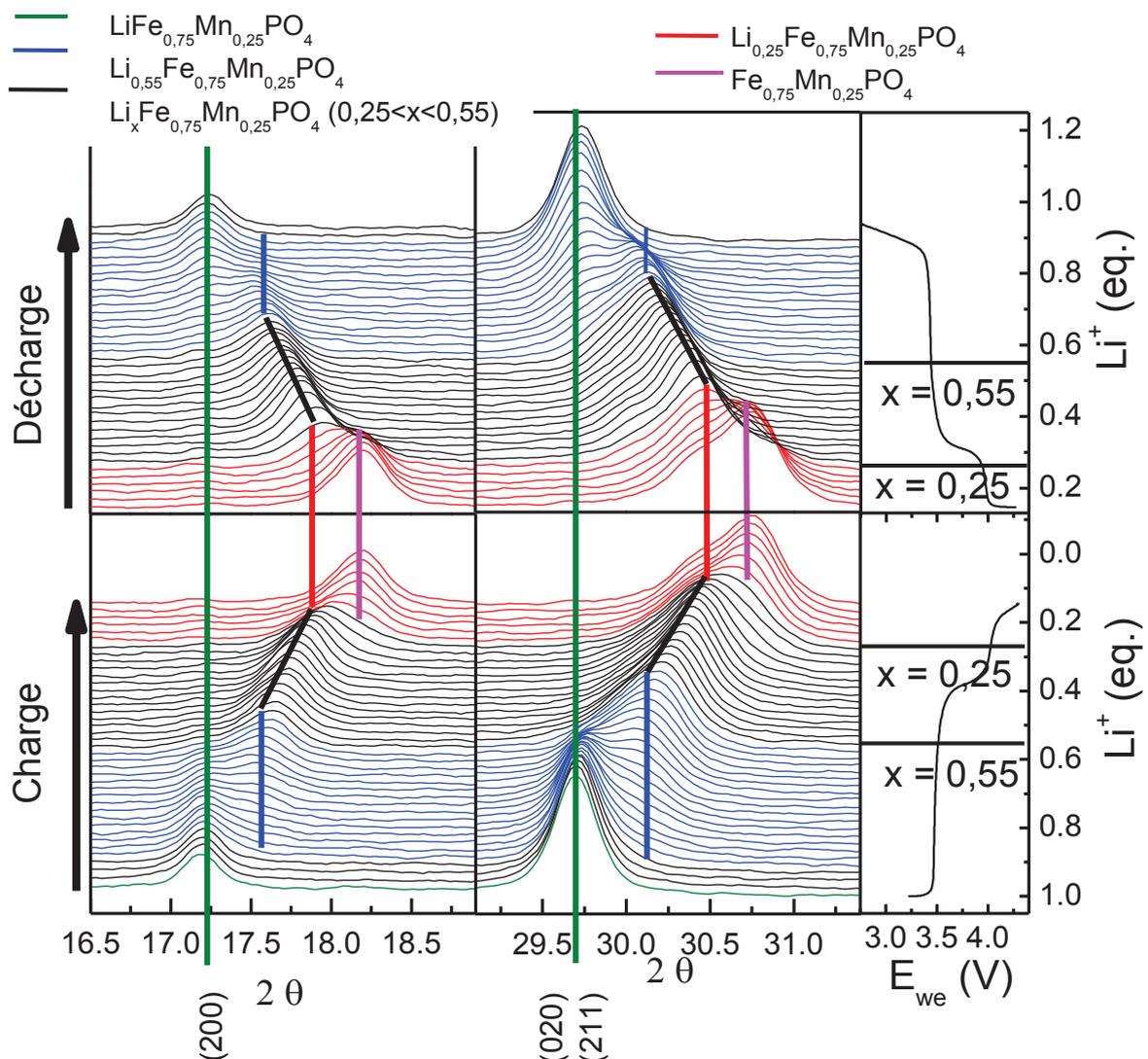
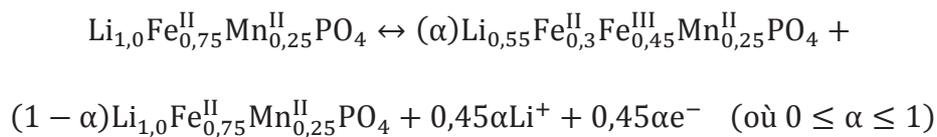


Figure 146: Représentation des diffractogrammes correspondant à la première charge et décharge de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  (les courbes galvanostatiques correspondant à la charge et décharge sont représentées sur la partie droite du graphe)

Les premiers changements significatifs apparaissent dans le domaine représenté en bleu sur la Figure 146 ( $0,55 \leq x < 0,90$ ) et confirment la coexistence de deux phases : la phase initiale et une phase partiellement délithiée, en effet à partir de  $x = 0,9$ , le diffractogramme présente des nouveaux pics d'une phase de type olivine. A  $x = 0,55$  le pic de diffraction (020) de la phase  $\text{LiFe}_{0,75}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  disparaît progressivement du diffractogramme. A partir de ces observations, le mécanisme semble biphasé dans ce domaine pour la charge et la décharge avec la coexistence des phases  $\text{LiFe}_{0,75}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et  $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{0,75}^{\text{II,III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$ .

Le plateau de la première région correspondant à la réaction d'oxydation  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  a été clairement mis en évidence par les spectres Mössbauer (Figure 147). En supplément du doublet caractérisant la phase olivine initiale, un deuxième doublet apparaît ( $\delta = 0,42$  mm/s et  $\Delta = 1,10$  mm/s) et est attribué à une espèce  $\text{Fe}^{3+}$  (représenté en rouge sur la Figure 147). A partir de  $x = 0,9$ , un troisième doublet attribué à la formation d'une nouvelle phase est observé ( $\delta = 1,28$  mm/s et  $\Delta = 2,75$  mm/s). Ce troisième doublet est représenté en bleu sur la Figure 147 correspondant au détail du traitement des spectres dans la région ( $0,55 \leq x < 1$ ). L'observation des diffractogrammes suggère la composition suivante :  $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{0,75}^{\text{II,III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$ . La spectrométrie Mössbauer a permis d'évaluer la composition de cette phase mixte  $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{0,3}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,45}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$ . Les contributions des deux composantes varient inversement jusqu'à  $x = 0,55$ .

La réaction électrochimique peut s'écrire :



La seconde région représentée en noir sur la Figure 146 ( $0,25 \leq x \leq 0,55$ ) est caractérisée par une augmentation du potentiel jusqu'à 4,05 V. Un déplacement de la raie de diffraction correspondant au pic (020) à  $2\theta \sim 30,15^\circ$  de la phase  $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{0,3}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,45}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  suggère la formation d'une solution solide dans ce domaine pour la charge et également pour la décharge.

Dans cette région, l'éclatement quadripolaire de  $\text{Fe}^{3+}$  augmente graduellement (22%) avec l'oxydation du fer, indiquant un changement significatif dans le réseau, ce qui est confirmé par la diffraction des rayons X. En effet, le  $\text{Fe}^{3+}$  est plus sensible à une distorsion du réseau que le  $\text{Fe}^{2+}$  même si cette distorsion est due aux seconds voisins. Ce résultat est corroboré par la caractérisation des phases délithiées  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (sous-chapitre III.1.3.2) où une augmentation de l'éclatement quadripolaire est observée en fonction de la teneur en  $\text{Mn}^{3+}$ . Dans ce domaine, l'équation électrochimique peut être écrite comme :



(où  $0 \leq \alpha \leq 0,3$ )

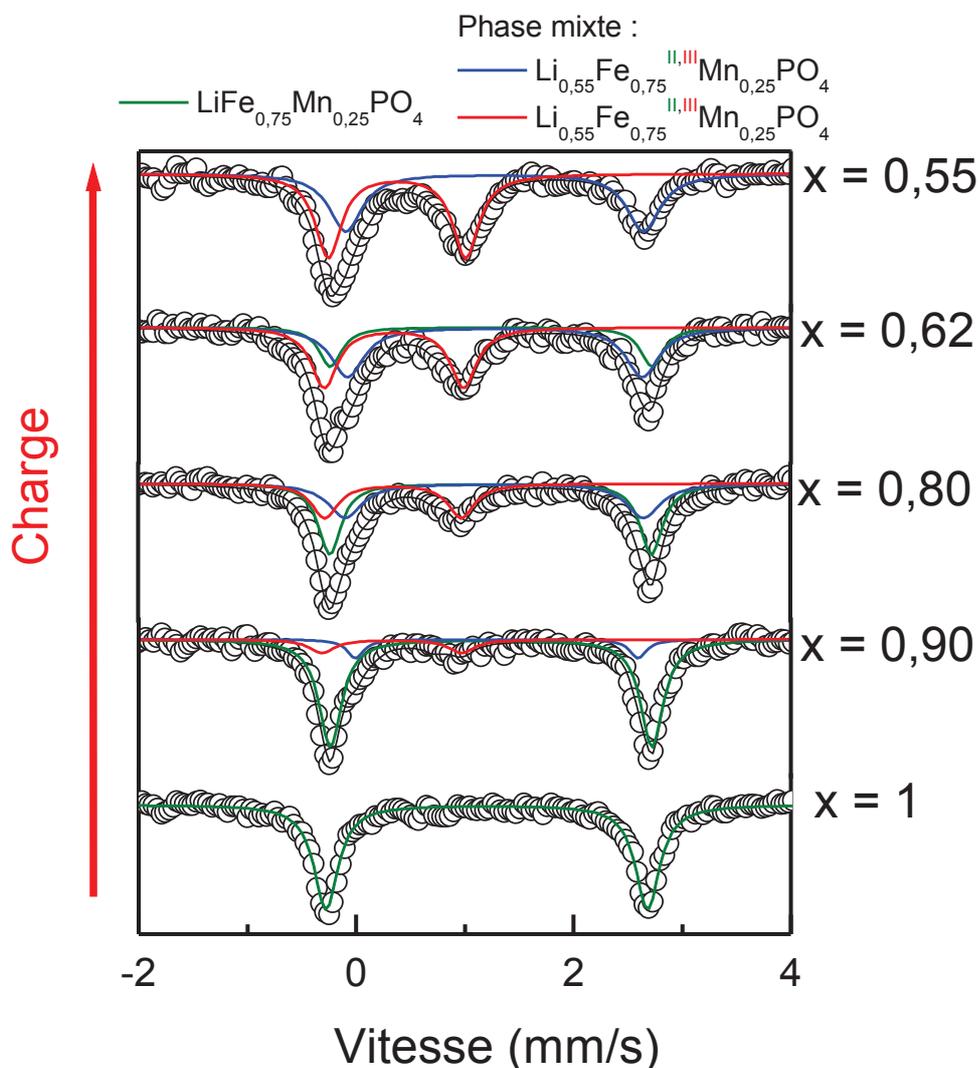


Figure 147 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  correspondant au domaine ( $0,55 \leq x < 1$ )

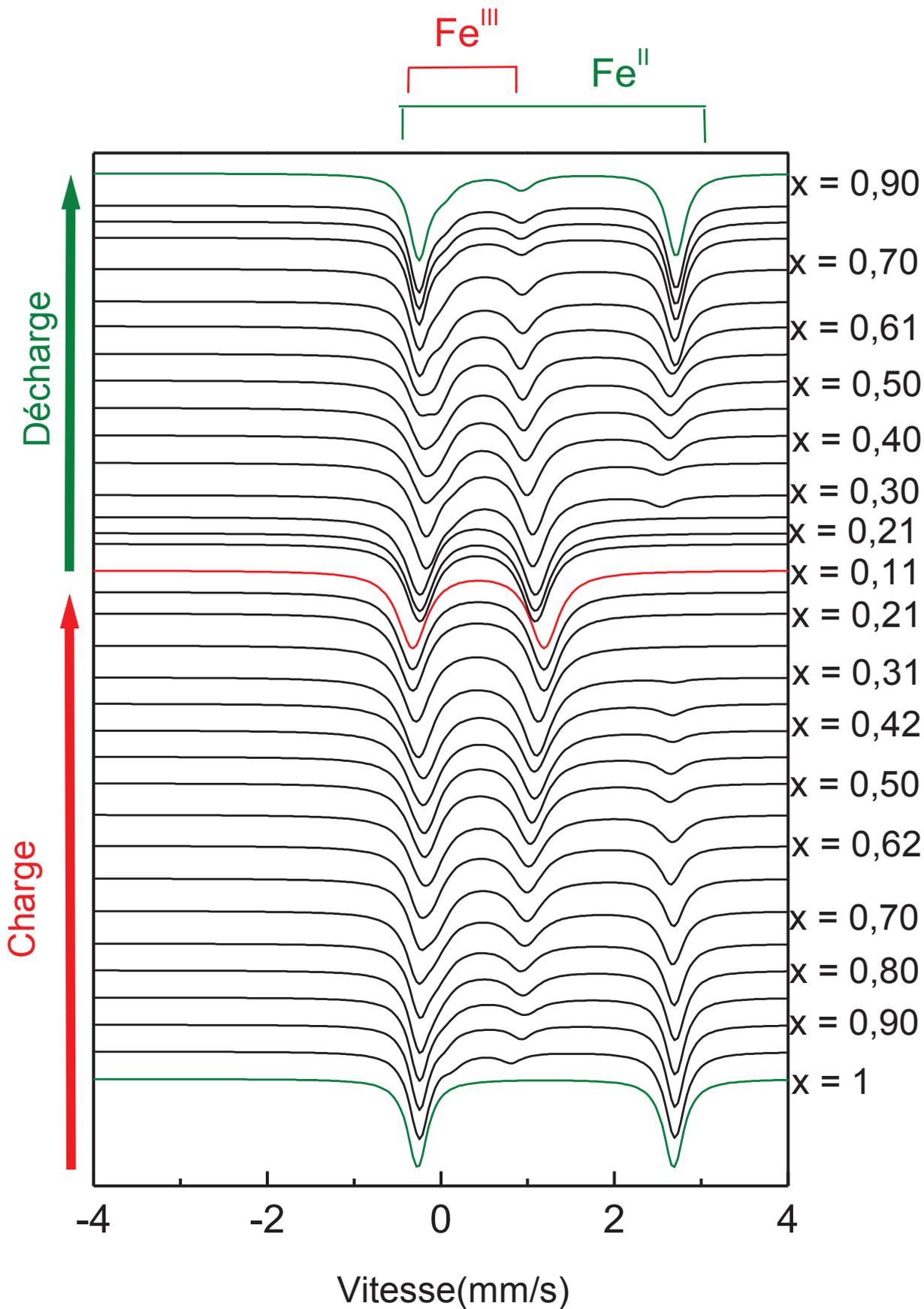


Figure 148 : Spectres Mössbauer correspondant à la première charge et décharge de l'étude électrochimique *operando* de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$

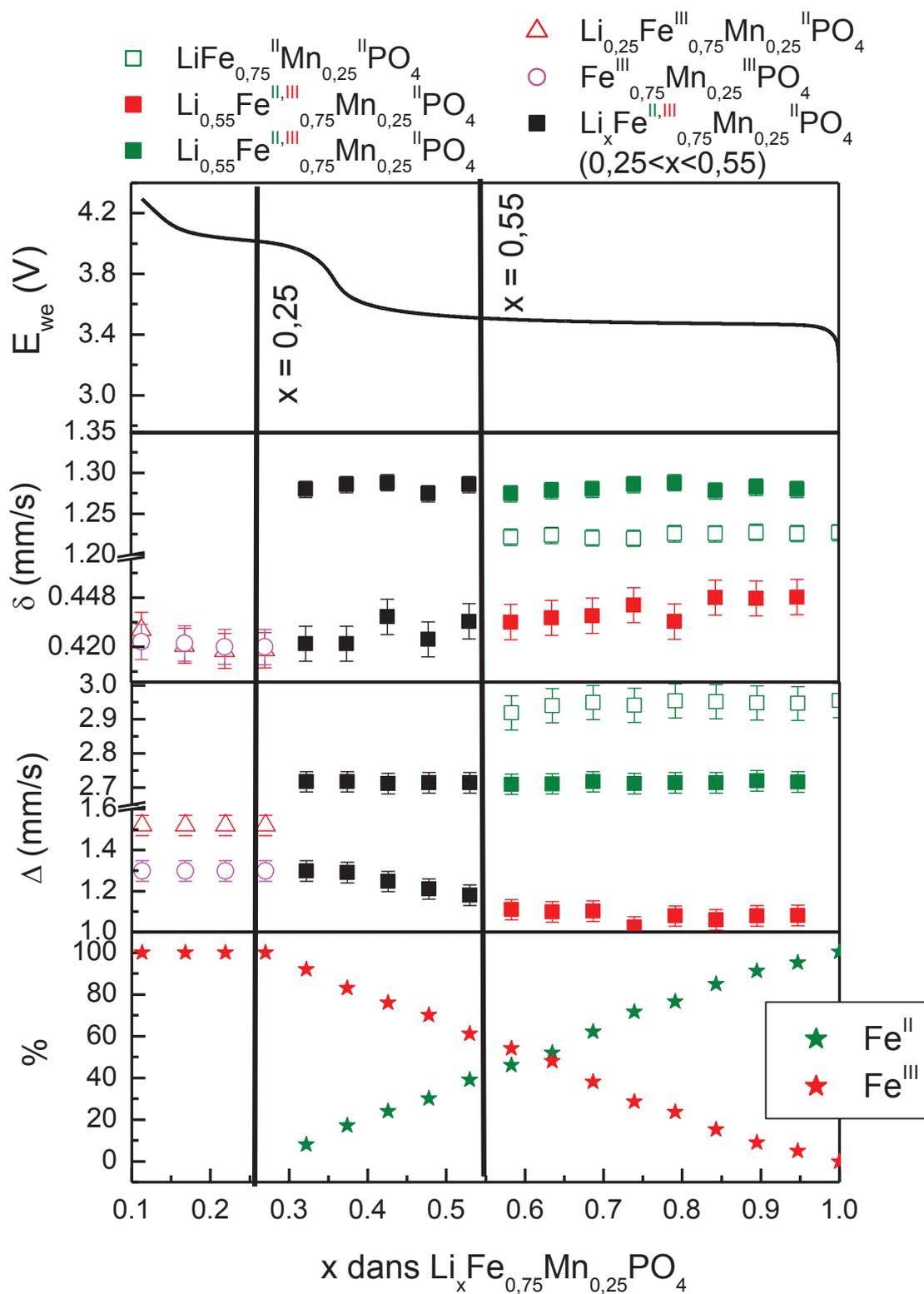
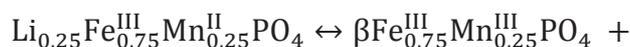


Figure 149 : Courbe galvanostatique, évolution des paramètres hyperfins et proportions  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  au cours de la première charge de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$

La troisième région représentée en rouge sur les diffractogrammes ( $0,11 \leq x < 0,25$ ) correspond à l'oxydation du  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  qui se produit sur le court « plateau » autour de 4,05 V. La coexistence de la phase  $Li_{0,25}Fe_{0,75}^{III}Mn_{0,25}^{II}PO_4$  avec la phase totalement délithiée indique un domaine biphasé (Figure 146).



Le  $Fe^{2+}$  a été oxydé au début du « plateau » en  $Fe^{3+}$ , cependant les spectres Mössbauer continuent à évoluer (Figure 150) indiquant que l'environnement du fer est affecté par l'oxydation du  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$ . A partir de  $x \leq 0,25$  les spectres ne peuvent plus être affinés avec un seul doublet  $Fe^{3+}$ . Des meilleurs résultats dans l'affinement sont obtenus avec un doublet supplémentaire (représenté en magenta sur la Figure 150) dont l'éclatement quadripolaire est plus élevé de 1,55 mm/s indiquant que la sonde Mössbauer est aussi sensible indirectement à l'oxydation du manganèse.

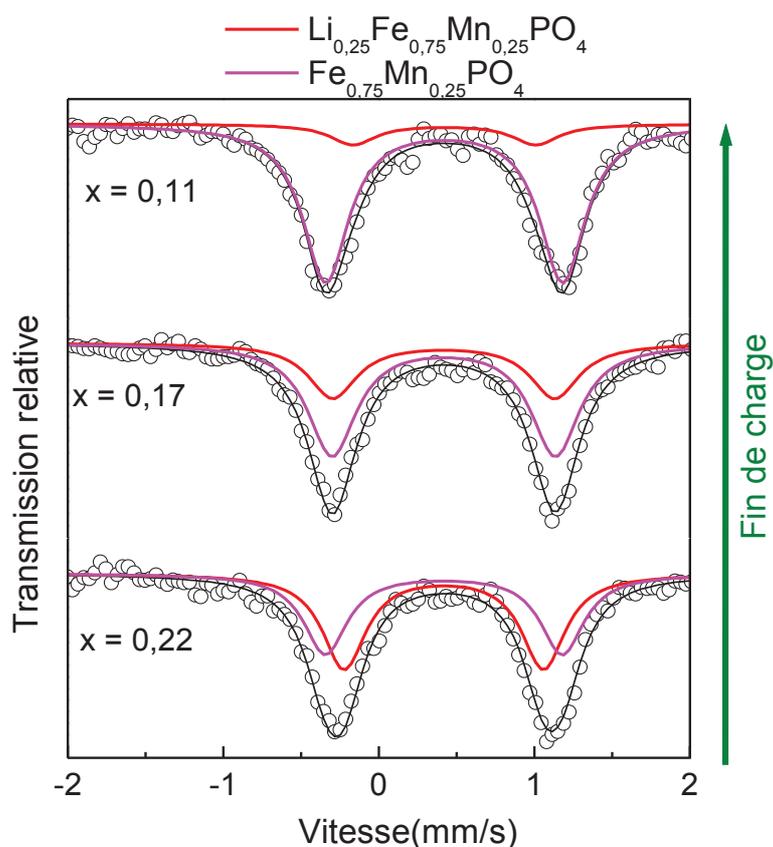


Figure 150 : Spectres Mössbauer correspondant aux phases  $Fe^{3+}$  enregistrés dans le domaine  $0,11 \leq x < 0,22$

Il est intéressant de voir que la valeur de l'éclatement quadripolaire de ce second doublet  $\text{Fe}^{3+}$  est proche de celui de  $\text{FePO}_4$ . Ce phénomène peut s'expliquer d'une part, par le fait que la proportion de manganèse est relativement faible (25%), l'effet de la distorsion Jahn-Teller reste donc limité, et d'autre part, par la similarité des rayons ioniques du  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  comme cela a été vu dans le sous-chapitre III.1.3.1 concernant l'étude des phases délithiées  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ . Lors de la décharge, le processus est réversible, le second doublet  $\text{Fe}^{3+}$  correspondant à la phase  $\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{III}}\text{PO}_4$  diminue en intensité au profit de la phase  $\text{Li}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$ .

Les paramètres de maille relatifs aux phases mises en jeu dans le mécanisme électrochimique de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$  sont représentés sur la Figure 151. La variation des paramètres pour les phases  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  et  $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  est limitée à 0,73 % , 1,31 % et 1,57% pour respectivement *a*, *b*, et *c*. La seconde région correspondant au domaine de solution solide est caractérisée par une diminution du paramètre *a* et une augmentation des deux paramètres *b*, et *c*. La variation de volume entre la phase  $\text{Li}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  dans le troisième domaine est de l'ordre de 2,7 %.

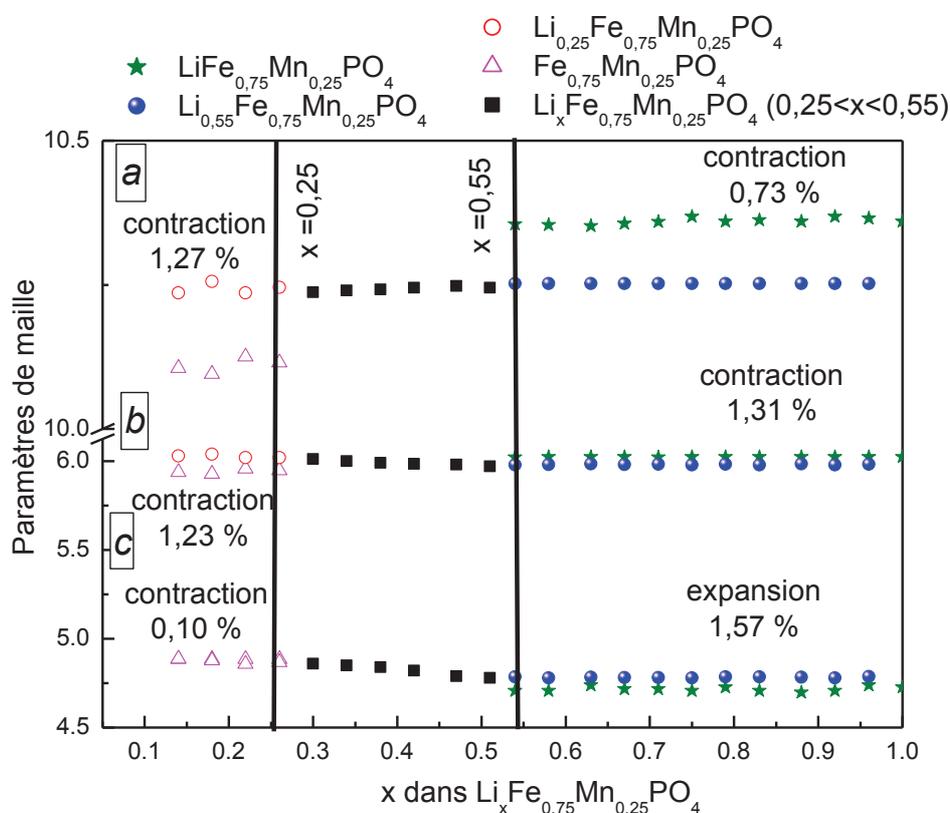


Figure 151 : Représentation des paramètres de maille calculés pour les phases mises en jeu dans le mécanisme électrochimique de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$

En résumé le mécanisme de la composition  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  a pu être identifié : dans un premier domaine (Figure 152) le mécanisme est biphasé avec jusqu'à  $x = 0,55$  avec la coexistence des deux phases  $\text{LiFe}_{0,75}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et  $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{0,3}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,45}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$ . Le second domaine est caractérisé par l'existence d'une solution solide où la phase  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,3}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,45}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  évolue et s'oxyde (se réduit en décharge) jusqu'à  $x = 0,25$ . Le troisième domaine correspond à l'oxydation (réduction en décharge) du  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  où les deux phases  $\text{Li}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  coexistent. Le processus électrochimique en charge est identique à celui de la charge.

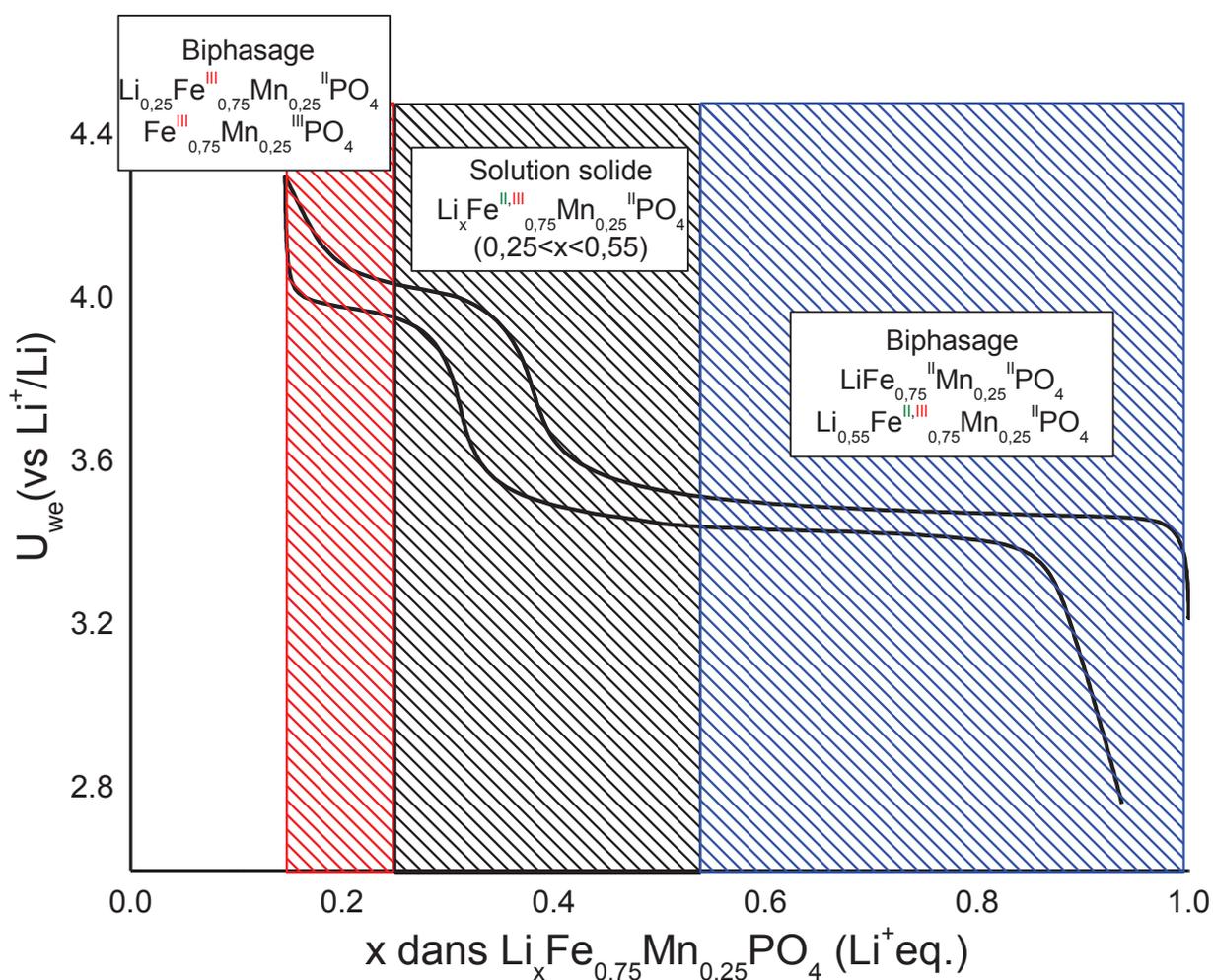


Figure 152 : Mécanisme électrochimique global de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$

### IV.3.3 Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4/\text{C}$

Les diffractogrammes correspondant au premier cycle de la phase  $\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  sont représentés sur la Figure 153. Les spectres Mössbauer correspondant au premier cycle et les paramètres associés à la première charge sont représentés respectivement sur la Figure 154 et Figure 155. Au début de la première charge, lors de la désintercalation dans le domaine représenté en bleu ( $0,70 \leq x < 0,95$ ) une nouvelle phase apparaît jusqu'à  $x = 0,70$  qui coexiste avec  $\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$ . A partir de ces observations le mécanisme est biphasé avec la coexistence des phases  $\text{LiFe}_{0,50}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et  $\text{Li}_{0,70}\text{Fe}_{0,50}^{\text{II,III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$  pour la charge et la décharge.

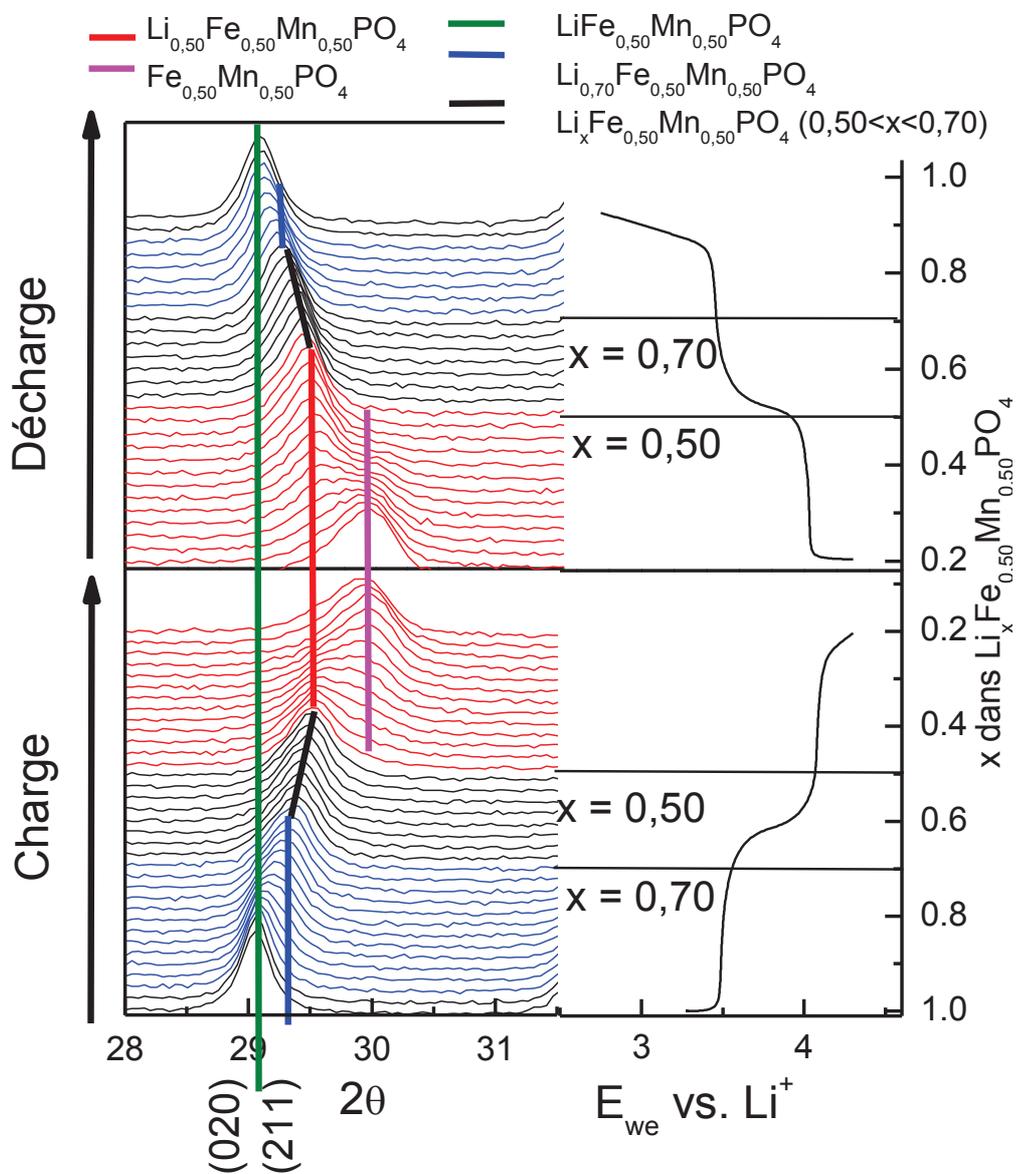


Figure 153 : Représentation des diffractogrammes correspondant à la première charge et décharge de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  (les courbes galvanostatiques correspondant à la charge et décharge sont représentées sur la partie droite du graphe)

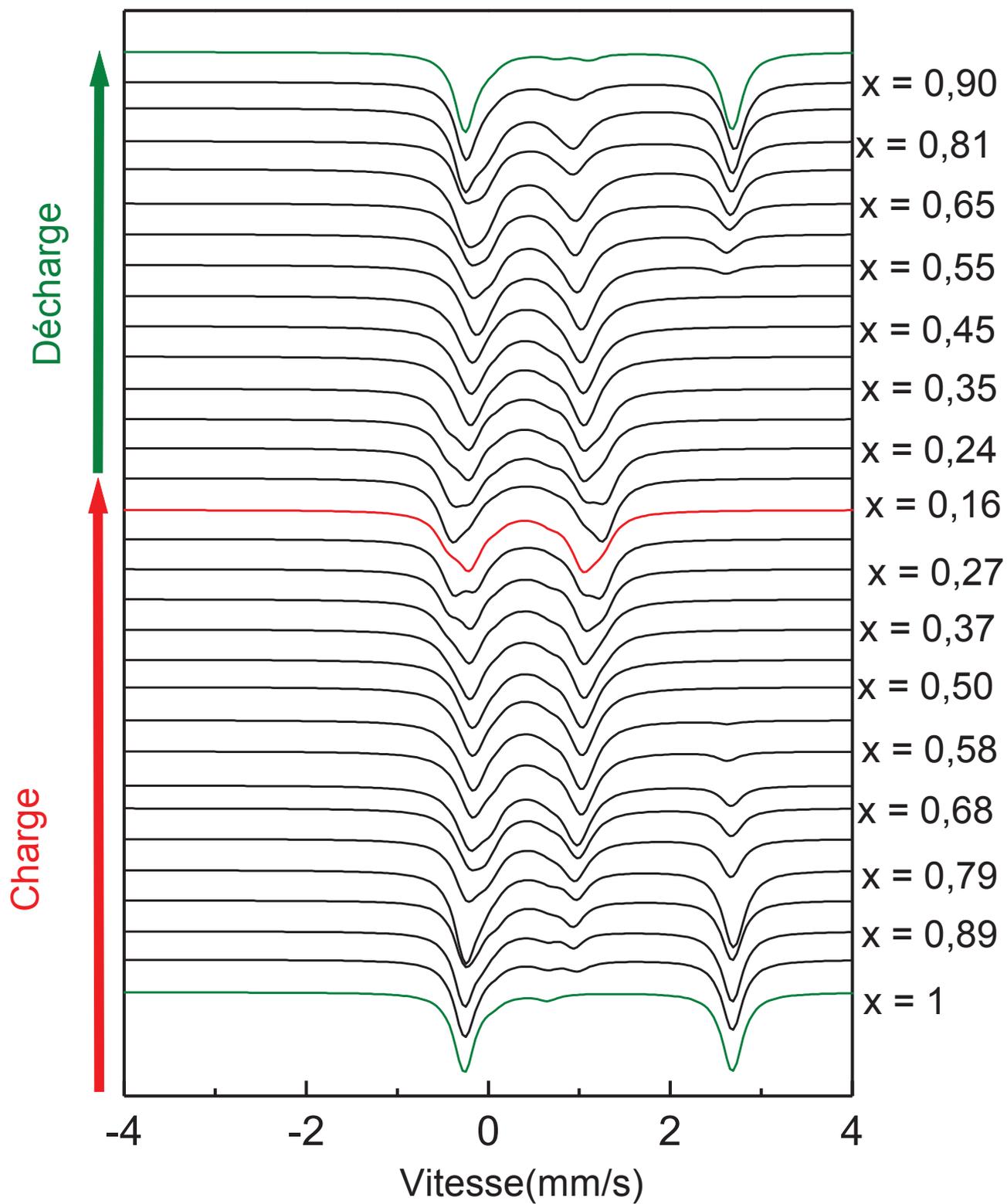


Figure 154: Spectres Mössbauer correspondant à la première charge et décharge de l'étude électrochimique *operando* de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$

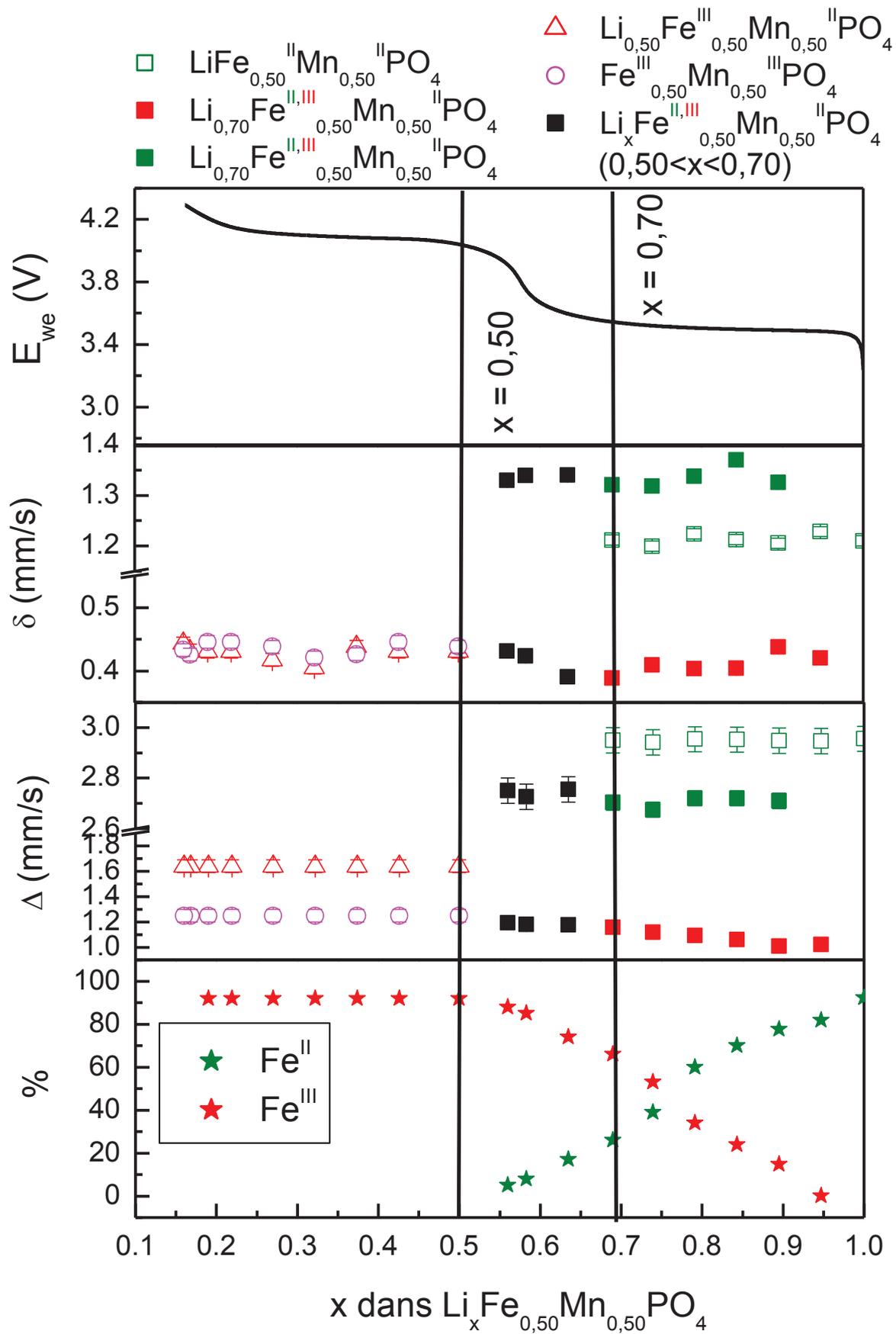


Figure 155 : Courbe galvanostatique, évolution des paramètres hyperfins et proportions  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  au cours de la première charge de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$

Les spectres Mössbauer correspondant à cette région ont également été affinés avec deux composantes supplémentaires (Figure 156) : la première est associée au  $\text{Fe}^{3+}$  avec les paramètres ( $\delta = 0,42 \text{ mm/s}$  et  $\Delta = 1,12 \text{ mm/s}$ ) représentée en rouge et une composante associée au  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\delta = 1,26 \text{ mm/s}$  et  $\Delta = 2,72 \text{ mm/s}$ ) représentée en bleu. La spectrométrie Mössbauer permet de déterminer la composition de la phase mixte suivante :  $\text{Li}_{0,70}\text{Fe}_{0,20}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,30}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$ .

La réaction électrochimique peut s'écrire :

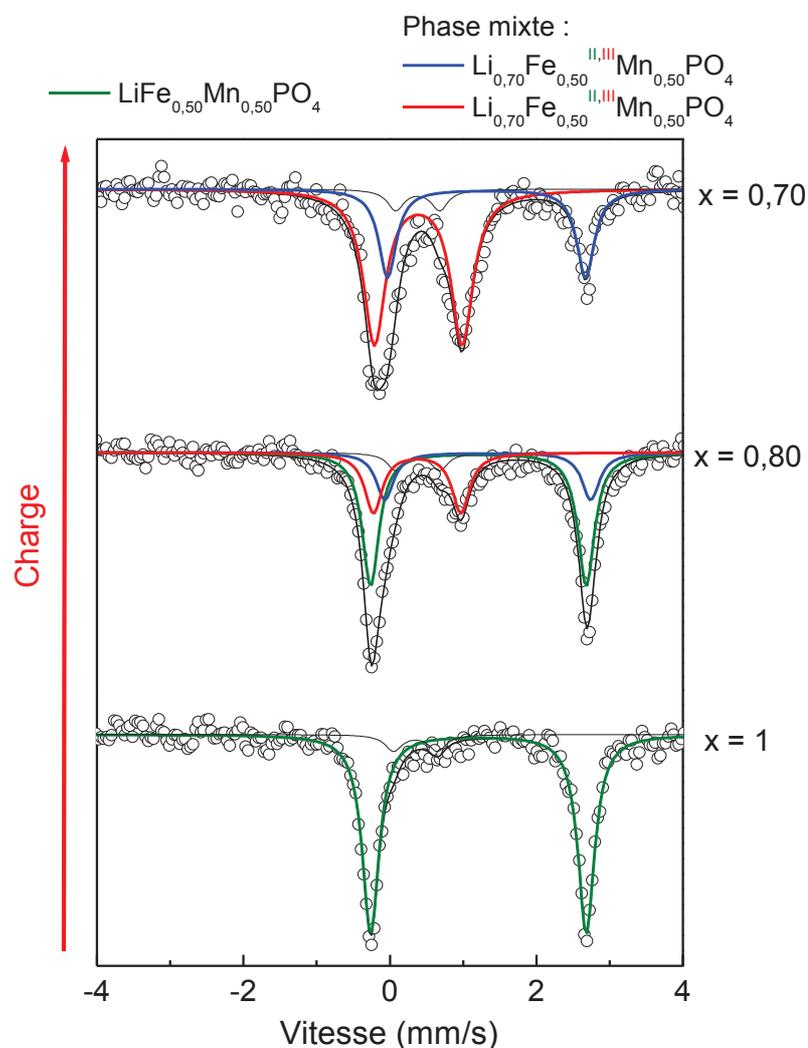
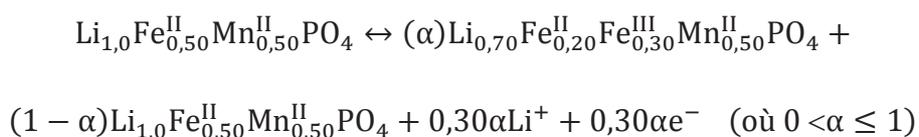


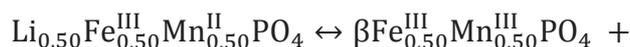
Figure 156 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  correspondant au domaine ( $0,70 \leq x < 1$ )

Dans la seconde région représentée en noir sur la Figure 153 ( $0,50 \leq x \leq 0,70$ ), les raies de diffraction correspondant à la phase  $\text{Li}_{0,70}\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  se décalent vers les angles plus élevés, ce qui laisse supposer l'existence d'un domaine de solution solide en charge et décharge. Dans cette région, l'éclatement quadripolaire du  $\text{Fe}^{3+}$  augmente graduellement (21 %) comme pour la phase  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  avec l'oxydation du fer. Dans ce domaine l'équation électrochimique peut être écrite comme suit:



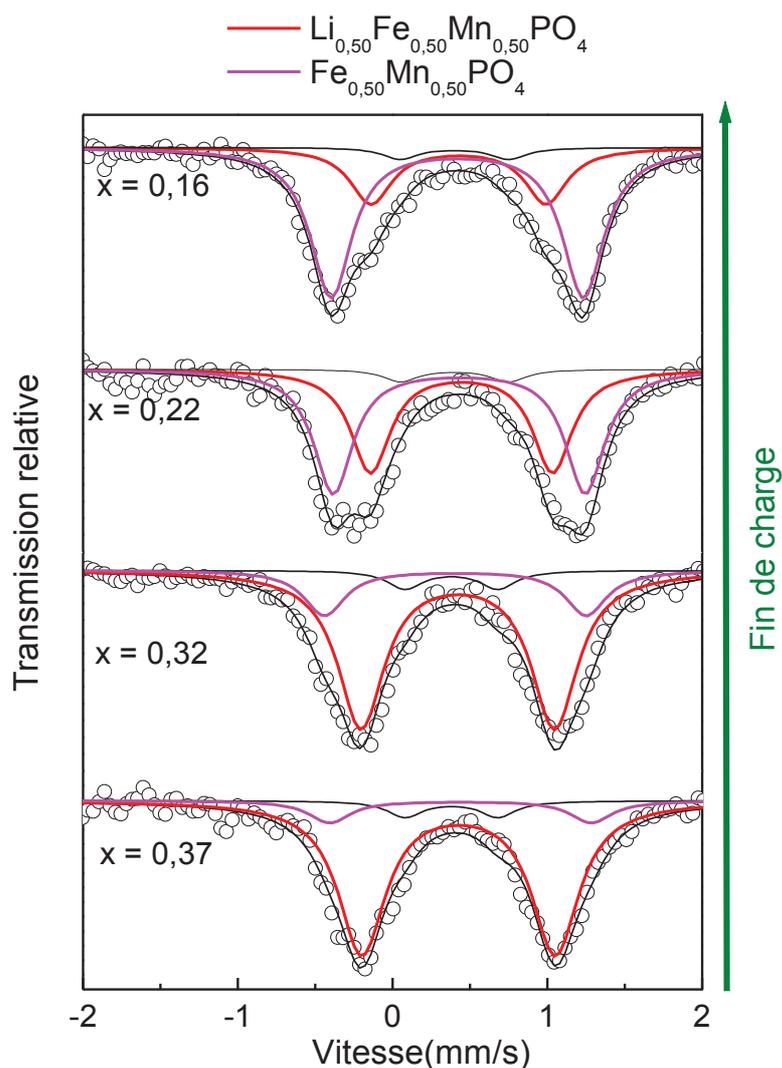
(où  $0 \leq \alpha \leq 0,2$ )

Dans la troisième région représentée en rouge ( $\sim 0,16 \leq x < 0,5$ ) le caractère biphasé est plus évident. Une nouvelle phase apparaît à partir de  $x = 0,50$  ( $\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$ ) avec des pics de diffraction se situant aux angles plus élevés que la phase initiale (Figure 153)



$(1 - \beta)\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4 + 0,50\beta\text{Li}^+ + 0,50\beta\text{e}^-$  (où  $0 < \beta \leq 1$ )

Le  $\text{Fe}^{2+}$  a été oxydé au début du « plateau » en  $\text{Fe}^{3+}$ , cependant les spectres Mössbauer continuent à évoluer comme pour la phase  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  (Figure 157) indiquant que l'environnement du fer est affecté par l'oxydation du  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ . A partir de  $x \leq 0,50$  les spectres sont affinés avec un nouveau doublet  $\text{Fe}^{3+}$  représenté en magenta. L'éclatement quadripolaire de la nouvelle composante  $\text{Fe}^{3+}$  correspondant à la phase  $\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{III}}\text{PO}_4$  est de 1,65 mm/s, il est plus élevé que celui de la phase  $\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{III}}\text{PO}_4$  qui est de 1,55 mm/s, cela confirme encore que le  $\text{Fe}^{3+}$  est bien affecté par le  $\text{Mn}^{3+}$ . Lors de la décharge (réduction du  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ ) comme pour la composition précédente la contribution de la phase  $\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{III}}\text{PO}_4$  diminue au profit de la composition  $\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$ .



**Figure 157 : Spectres Mössbauer correspondant aux phases  $\text{Fe}^{3+}$  enregistrés dans le domaine  $0,16 \leq x < 0,37$**

Les paramètres de maille des différentes phases mises en jeu dans le mécanisme électrochimique ont pu être calculés (Figure 158). Les paramètres structuraux ( $a$  et  $b$ ) de la phase  $\text{Li}_{0,70}\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  diminuent de 0,95 % et 0,99 % respectivement alors que l'axe  $c$  présente une elongation de 1,27 %. La variation de volume entre la phase initiale et cette nouvelle phase est de 2 %. Pour les phases  $\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  on note une variation de volume plus importante de l'ordre de 6% due à la diminution des trois paramètres structuraux avec une diminution plus prononcée du paramètre  $a$  de l'ordre de 4,24 % . Selon *Yamada et al*<sup>162</sup>, cette déformation anisotrope est due à l'effet Jahn-Teller du  $\text{Mn}^{3+}$  dans  $\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  .

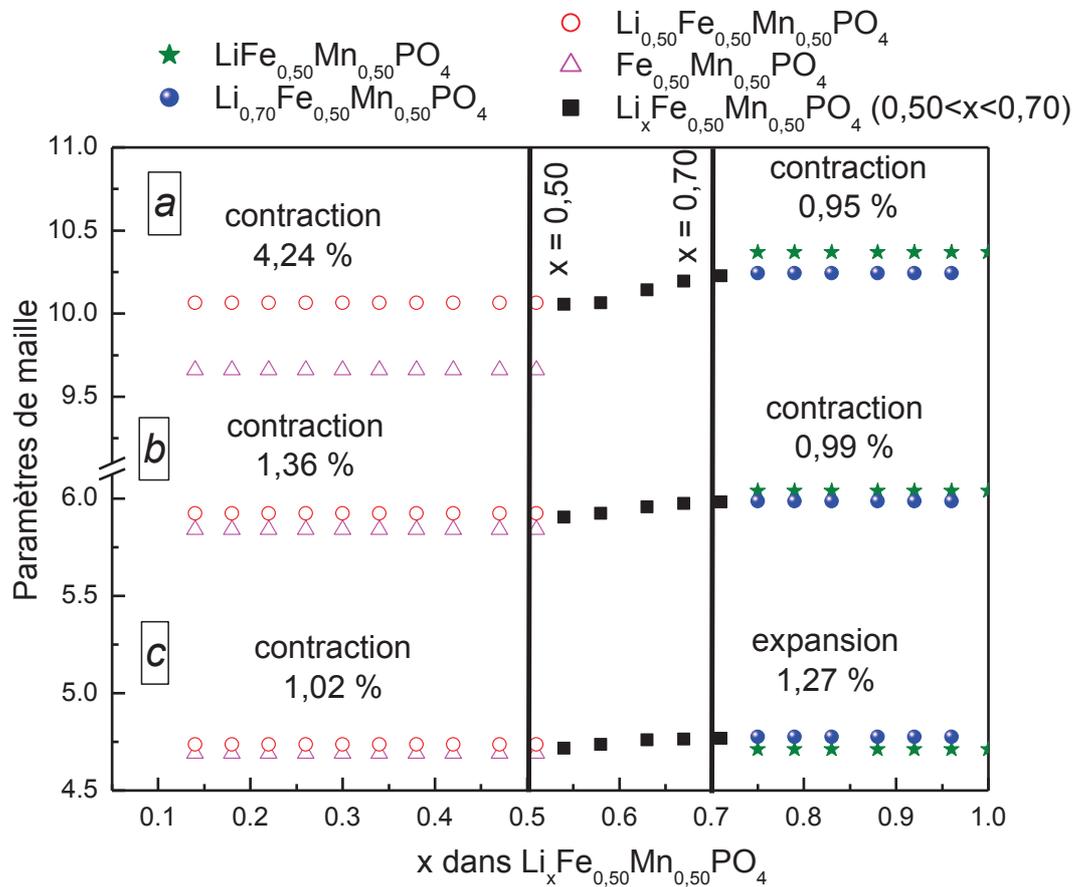


Figure 158 : Représentation des paramètres de maille calculés pour les phases mises en jeu dans le mécanisme électrochimique de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  lors de la première charge

Le mécanisme électrochimique de  $\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4/\text{C}$  de la charge et décharge se fait en trois étapes (pour la charge et décharge) comme pour le mécanisme de la composition  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$ . Les trois étapes sont représentées sur la Figure 159 : dans un premier temps le mécanisme est biphasé, avec la présence de la phase initiale  $\text{LiFe}_{0,50}^{\text{II}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et d'une composition mixte  $\text{Li}_{0,70}\text{Fe}_{0,20}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,30}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$  jusqu'à  $x = 0,50$ . A partir de  $x = 0,50$ , le second domaine correspond à une solution solide où la phase  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,20}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,30}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$  s'oxyde en charge jusqu'à  $x = 0,70$ . Le dernier domaine correspond à un biphasage entre les compositions  $\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$ .

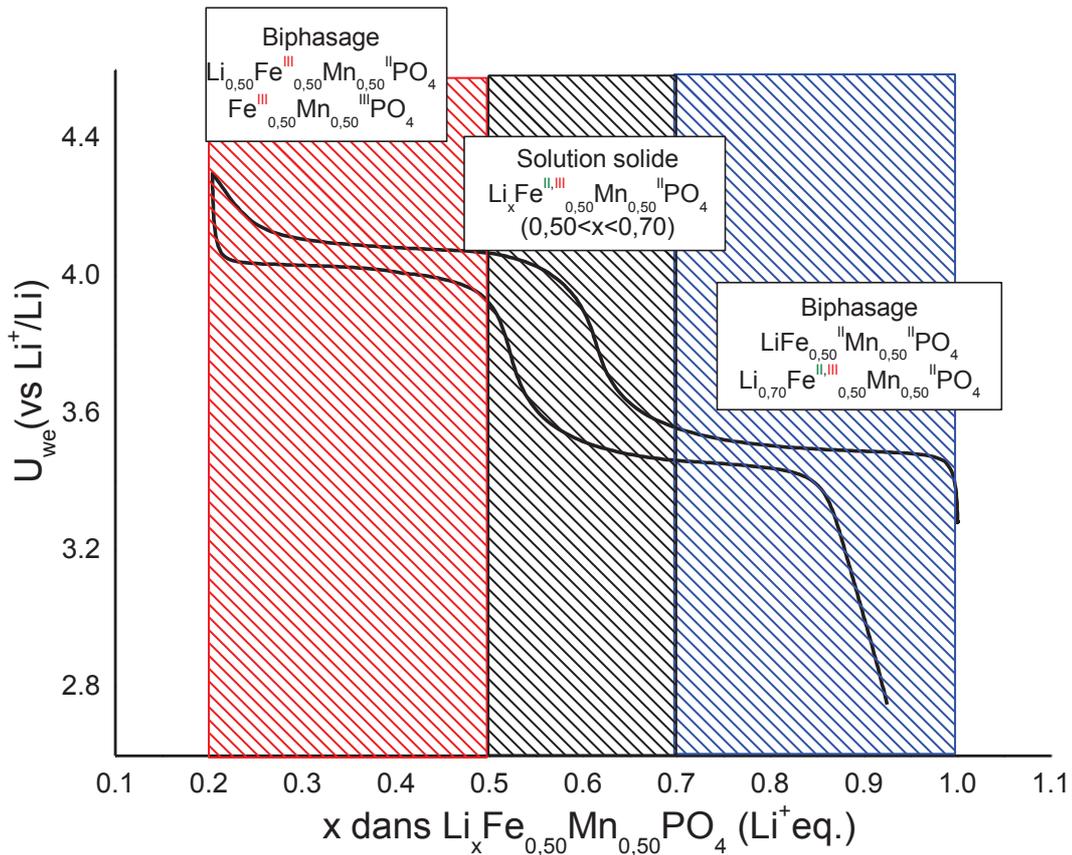


Figure 159 : Mécanisme électrochimique global de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4/\text{C}$

#### IV.3.4 Mécanisme électrochimique de la phase $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$

Le troisième mécanisme électrochimique correspondant à la phase substituée la plus riche en manganèse est celui de  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . Les diffractogrammes correspondant au premier cycle avec les courbes galvanostatiques sont représentés sur la Figure 160. Les deux spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  (Figure 161) ne correspondent pas au mode *operando*, en effet la faible teneur en fer de cette phase n'aurait pas permis d'avoir une qualité suffisante pour le traitement des données. Ils ont été cependant enregistrés en mode *in situ* avec la batterie en pause à des points clés.

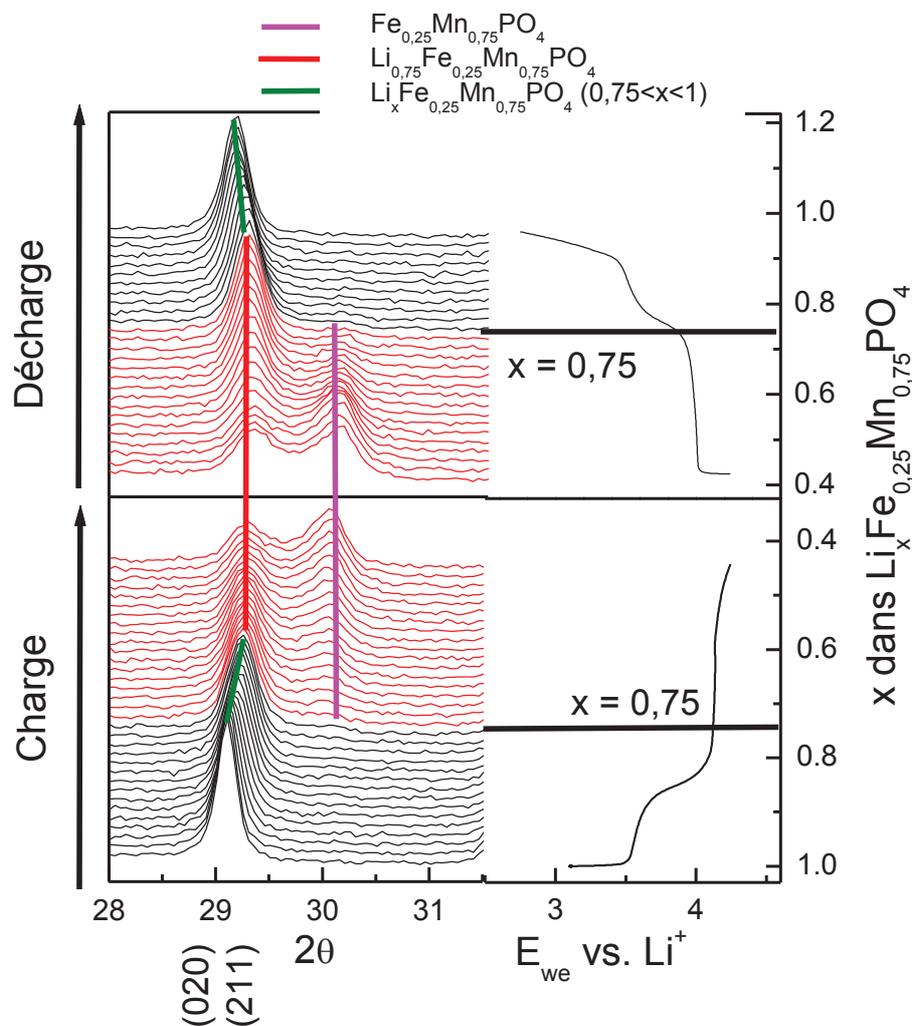
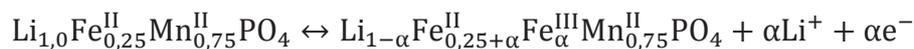


Figure 160 : Représentation des diffractogrammes correspondant à la première charge et décharge de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (les courbes galvanostatiques correspondant à la charge et décharge sont représentées sur la partie droite du graphe)

A partir de  $x = 0,95$  la raie de diffraction correspondant au plan (020) de la phase  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$  (à  $29,2^\circ$  en  $2\theta$ ) glisse vers des angles plus élevés jusqu'à  $x = 0,75$  (domaine noir). La réaction correspondant à l'oxydation du fer est donc monophasée dans ce domaine ( $0,75 \leq x < 0,95$ ) pour la charge et décharge:



(où  $0 < \alpha \leq 0,25$ )

A partir de  $x = 0,75$ , le potentiel se trouve à 4,15 V, une phase de type olivine fait son apparition, un pic de diffraction correspondant à cette nouvelle phase est représenté à une valeur de  $2\theta \sim 30,2^\circ$  (Figure 160). La coexistence de deux phases en charge et décharge est donc établie pour la réaction d'oxydo-réduction du  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  dans le domaine représenté en rouge. La réaction électrochimique dans le domaine ( $0,45 \leq x < 0,75$ ) peut s'écrire :

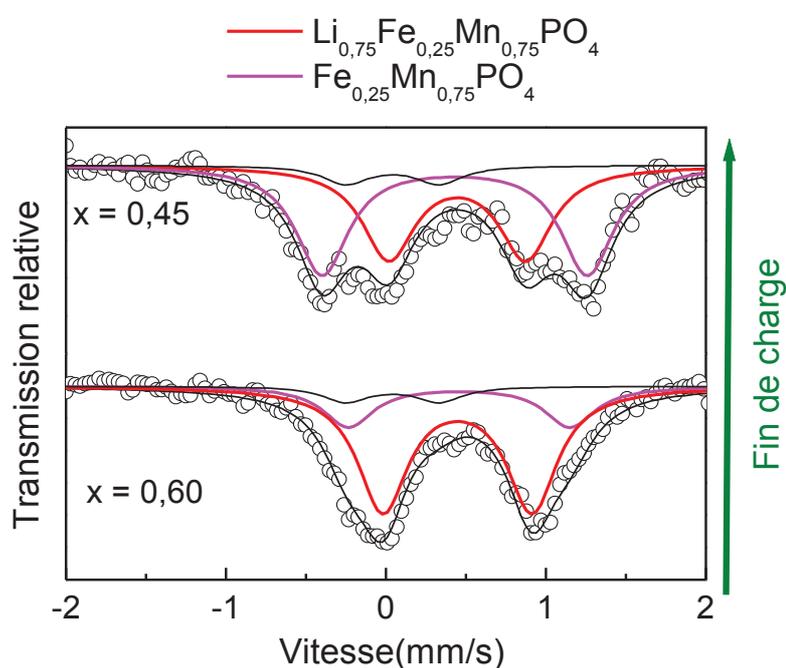
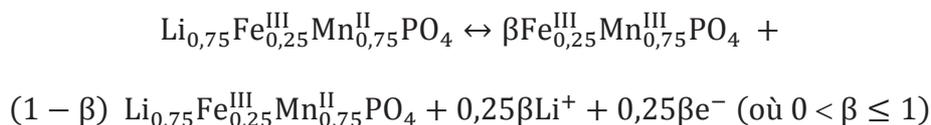


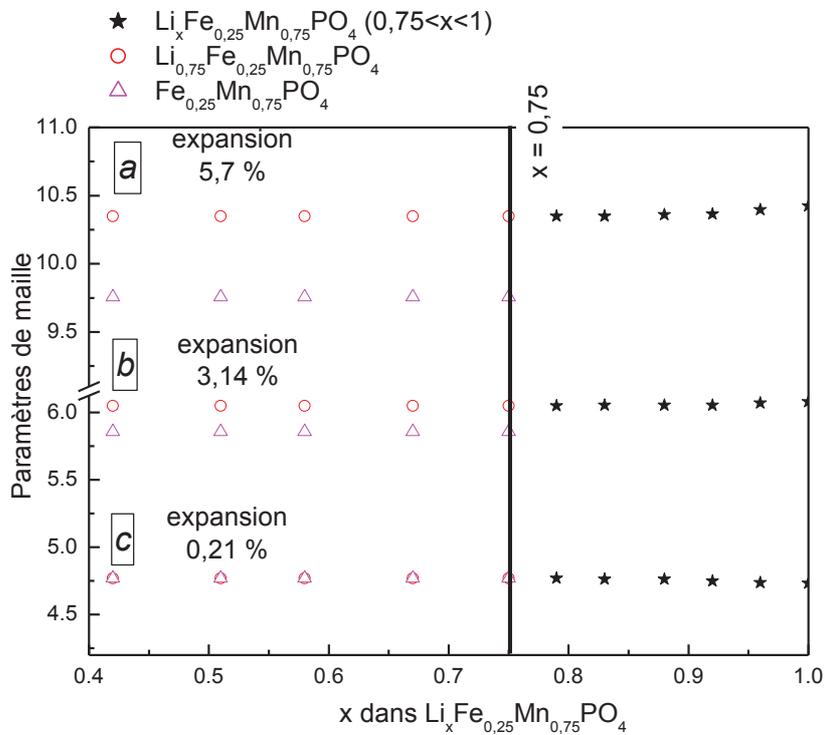
Figure 161 : Spectres Mössbauer correspondant à la phase  $Fe^{3+}$  enregistrés à  $x \sim 0,60$  et  $x \sim 0,45$

Les spectres Mössbauer représentés sur la Figure 161 correspondent aux spectres de  $Fe^{3+}$  sur le « plateau » d'oxydo-réduction du  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ . En effet, il était intéressant de voir l'effet indirect du  $Mn^{3+}$  sur l'environnement du  $Fe^{3+}$  comme pour les phases précédentes étudiées moins riches en manganèse. Les spectres ne peuvent pas être affinés avec une seule composante dans ce domaine, il faut donc rajouter un second doublet pour obtenir un affinement correct. Les paramètres Mössbauer correspondant aux deux composantes  $Fe^{3+}$  ( $Li_{0,75}Fe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4$  et  $Fe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4$ ) sont rassemblés dans le Tableau 32. La composante  $Fe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4$  est caractérisée par un éclatement quadripolaire élevé de 1,705 mm/s proche de celui obtenu par voie chimique dans le chapitre III.

**Tableau 32 : Paramètres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à température ambiante des phases  $\text{Li}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  : déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ), largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), contribution relative (C.)**

	x	Composition	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C.(%)
<b>Charge</b> ↑	0,45	$\text{Li}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	0,456(1)	0,856(1)	0,307(3)	41
		$\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	0,430(3)	1,705(3)	0,342(3)	50
		Phase impure	0,460(0)	0,545(0)	0,295(0)	9
	0,6	$\text{Li}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	0,458(2)	0,903(1)	0,325(5)	70
		$\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	0,438(3)	1,708(4)	0,339(1)	21
		Phase impure	0,460(0)	0,545(0)	0,295(0)	9

La Figure 162 représente l'évolution des paramètres de maille avec la teneur en lithium. La réaction électrochimique associée au couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  monophasée se caractérise par l'évolution des trois paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ . L'expansion du paramètre  $a$  est de 5,7 %, c'est la plus importante observée. Les expansions des paramètres  $b$  et  $c$  de respectivement 3,24 % et 0,21 % restent également importantes. La variation de volume entre les phases  $\text{Li}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  est de 9 %. Ces « fortes » variations de paramètres confortent les résultats Mössbauer où une variation importante de l'éclatement quadripolaire du  $\text{Fe}^{3+}$  est observée.



**Figure 162 : Représentation des paramètres de maille calculés pour les phases mises en jeu dans le mécanisme électrochimique de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  lors de la première charge**

En conclusion, le mécanisme électrochimique de la phase  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$  diffère des deux compositions précédemment étudiées (Figure 163). La première partie correspondant au domaine ( $0,75 \leq x < 0,95$ ) est monophasée pour la charge et décharge, la phase  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  évolue jusqu'à la composition  $\text{Li}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  contrairement aux mécanismes des deux compositions  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$  et  $\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  ou une partie de la réaction  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est biphasée. Le second domaine ( $0,45 \leq x < 0,75$ ) qui se situe au niveau du « plateau » de la réaction  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  est lui biphasé entre les deux compositions  $\text{Li}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  pour la charge et décharge.

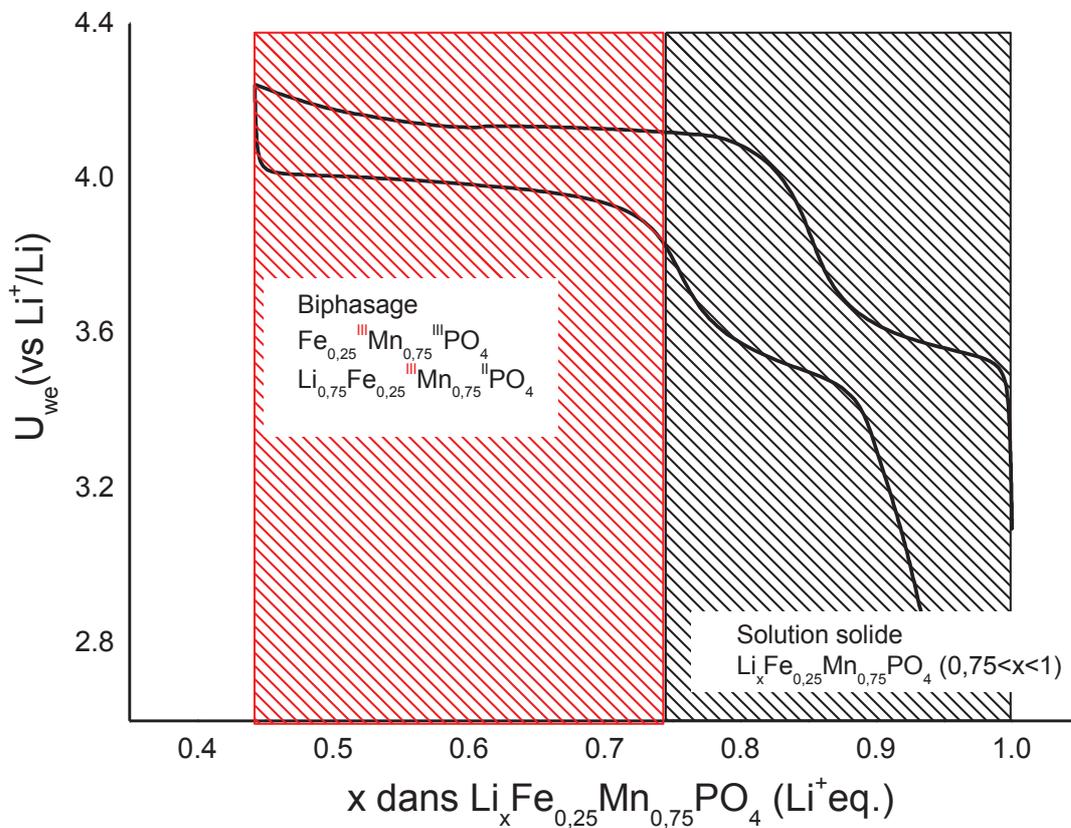


Figure 163 : Mécanisme électrochimique global de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$

#### IV.4 Bilan sur les mécanismes réactionnels $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$

L'ensemble des mécanismes observés pour ces phases substituées  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  en charge et décharge sont représentés respectivement sur la Figure 164 et Figure 165. D'autres compositions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,4 ; 0,6 ; 0,67$ ) préparées dans les mêmes conditions que les phases décrites dans ce chapitre ont fait également l'objet d'une étude *operando* par diffraction des rayons X (diffractogrammes représentés dans la partie Annexe). Ces nouvelles compositions permettent de compléter les graphes des Figure 164 et Figure 165. Les régions correspondant aux différents types de mécanisme sont représentées en fonction de la teneur en lithium.

- Le début de la charge correspondant à la réaction  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  est biphasée pour toutes les compositions, excepté  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$  où la réaction est de type monophasée
- Un domaine de solution solide est observé également pour toutes les compositions, excepté  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$  entre les deux « plateaux » correspondant aux deux réactions d'oxydo-réduction, il diminue avec la teneur en manganèse
- La fin de la charge où le potentiel se trouve autour de 4,2 V est biphasée, la phase totalement délithiée subit les effets liés au  $\text{Mn}^{3+}$

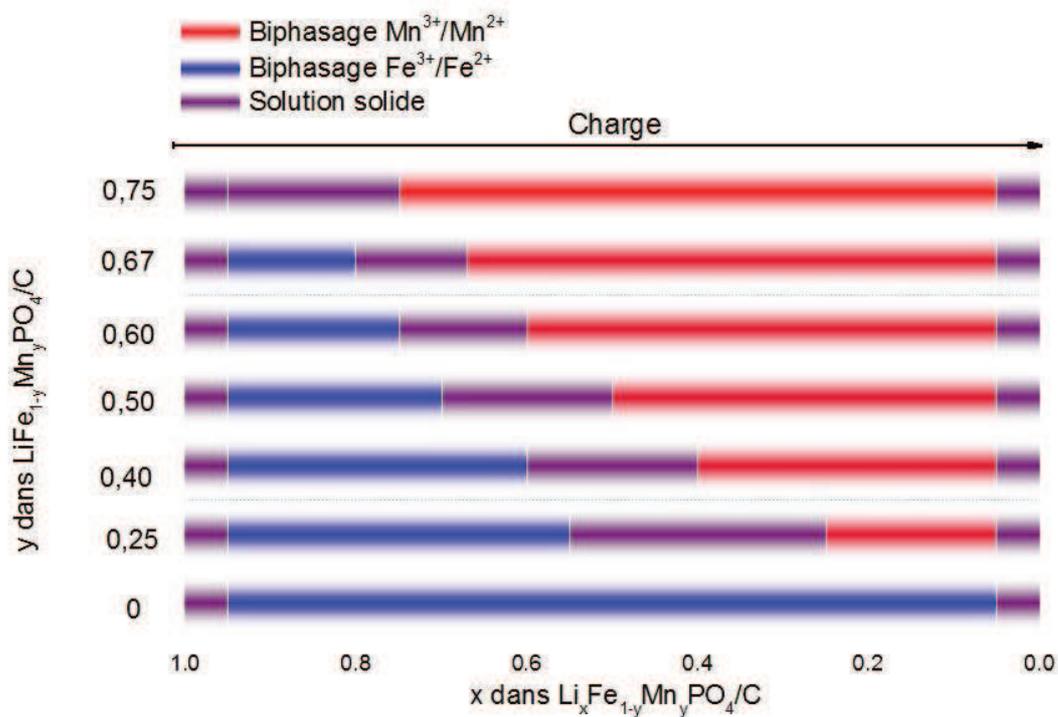


Figure 164 : Mécanismes électrochimiques des différentes substitutions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  représentés en fonction de la teneur en lithium lors de la première charge

Les domaines de solution solide du début en fin de charge caractérisés pour  $\text{LiFePO}_4$  dans le chapitre I sont également représentés à titre indicatif, une étude fine comme cela a été fait pour  $\text{LiFePO}_4$  à régime lent serait nécessaire pour en déterminer précisément les compositions.

Les mécanismes de la décharge sont décrits sur la Figure 165 et diffèrent légèrement de la première charge pour certaines compositions :

- Le début de la décharge où le  $\text{Mn}^{3+}$  se réduit en  $\text{Mn}^{2+}$  est biphasé pour toutes les phases substituées au manganèse (comme pour la charge)
- Un domaine de solution solide est observé entre les deux « plateaux » pour toutes les compositions correspondant aux deux réactions d'oxydo-réduction
- Le mécanisme correspondant à la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  est de type biphasé pour les compositions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,40 ; 0,50$ ) et contrairement à ce qui a été observé pour la charge il est monphasé pour les compositions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,60 ; 0,67$ )

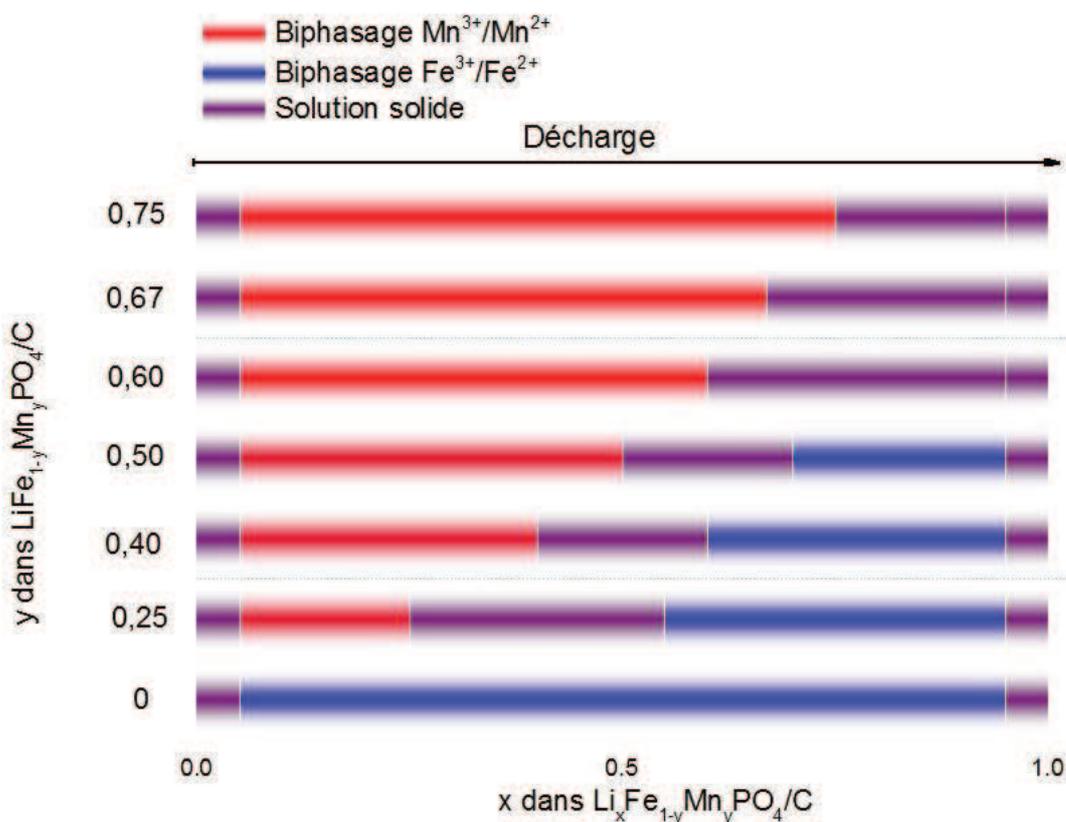


Figure 165 : Mécanismes électrochimiques des différentes substitutions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  représentés en fonction de la teneur en lithium lors de la première décharge

## IV.5 Conclusions

Ce chapitre IV a permis d'identifier et de comparer les mécanismes des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  (environnement local) pour certaines compositions.

Le caractère biphasé du mécanisme électrochimique de  $\text{LiFePO}_4$  a été confirmé avec l'existence des deux domaines de solution solide en fin de charge (sous-chapitre II.1.5.2) et du mécanisme est essentiellement biphasé entre une phase riche en lithium ( $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ ) et une phase pauvre en lithium ( $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ). Les facteurs  $f$  de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  ont permis de corriger l'aire des sous spectres et ainsi d'améliorer la corrélation entre la composition donnée par l'électrochimie et les spectres Mössbauer.

Les mécanismes plus complexes des phases substituées au manganèse ont été identifiés. Un mécanisme en trois étapes en charge a été identifié pour les compositions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,25 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,67$ ) et en deux étapes pour la composition  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . Les mécanismes en décharge sont différents pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,60 ; 0,67$ ) et se font en deux étapes. Les domaines des solutions solides intermédiaires sont dépendants de la teneur en manganèse.

La spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a permis dans un premier temps de quantifier les proportions  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  tout au long du processus électrochimique, de déterminer certaines des compositions intermédiaires mixtes  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le cas des mécanismes de  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,25 ; 0,50$ ) qui sont respectivement  $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{0,75}^{\text{II,III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et  $\text{Li}_{0,70}\text{Fe}_{0,20}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,30}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$ .

Des changements lors de l'oxydo-réduction du couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  ont été observés. En effet, après l'oxydation du fer, les paramètres Mössbauer de  $\text{Fe}^{3+}$  ont continué d'évoluer sur le « plateau » correspondant à la réaction  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ . Les éclatements quadripolaires des phases totalement délithiées  $\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,25}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,50}^{\text{III}}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,25}^{\text{III}}\text{Mn}_{0,75}^{\text{III}}\text{PO}_4$  sont de respectivement 1,55 mm/s, 1,65 mm/s et 1,70 mm/s, ils augmentent donc avec la teneur en manganèse laissant supposer des changements importants au niveau de l'octaèdre du fer comme cela a été observé pour les phases délithiées chimiquement dans le sous-chapitre III.1.3.2.

*La diffraction des rayons X operando a donné des informations sur la nature des mécanismes électrochimiques et a aidé à l'identification des compositions intermédiaires mises en jeu dans les mécanismes ainsi qu'à la délimitation des différents domaines.*

*La variation des paramètres de maille ont permis de calculer les volumes et d'ainsi se rendre compte de variations importantes de volume lors de la réaction  $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ . Pour la composition  $LiFe_{0,75}Mn_{0,25}PO_4$  la variation de volume entre les phases  $Li_{0,25}Fe_{0,75}Mn_{0,25}PO_4$  et  $Fe_{0,75}Mn_{0,25}PO_4$  est de 2,7 %, contre 9 % pour les phases  $Li_{0,75}Fe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4$  et  $Fe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4$  mises en jeu lors de la réaction  $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$  dans le mécanisme de  $LiFe_{0,25}Mn_{0,75}PO_4$ . Ces variations de volume et les déformations anisotropes observées à partir de la variation des paramètres de maille en fonction de la teneur en lithium peuvent être à l'origine de la diminution des performances avec la teneur en manganèse des phases  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4/C$ . Cependant dans le sous-chapitre III.2.1 l'amélioration des performances a été mise en évidence lors des tests en étuve à la température de 60 °C, il serait intéressant de comprendre l'amélioration des performances avec la température en effectuant des études operando en température.*



# V Conclusion générale

*L'étude développée dans ce manuscrit concerne la recherche des phosphates de structure olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) comme matériau actif d'électrode positive d'accumulateurs Li-ion. Elle a été soutenue par un cofinancement entre le département recherche de la SAFT Bordeaux et le CNRS.*

*La voie céramique utilisée pour les synthèses de  $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $M=\text{Mn}, \text{Co}$ ) et des composites a permis d'obtenir les phases désirées entre 600 °C et 700 °C en 6 heures sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  et  $\text{Ar}$  (pour les phases substituées au cobalt). L'oxydation chimique des composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) a permis l'obtention aisée des phases riches en manganèse (Purpurite) et en fer (Hétérosite). Les solutions solides entre les phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiMPO}_4$  ( $M= \text{Mn}, \text{Co}$ ) ont été mises en évidence. Les différences des rayons ioniques de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  rendent compte de la variation des paramètres de maille. Le déplacement isomérique augmente linéairement pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  avec le taux de manganèse, en accord avec l'augmentation de la distance moyenne Fe-O. Pour les phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  il diminue linéairement avec le taux de cobalt en accord avec la diminution de la distance moyenne Fe-O. Une diminution de la cristallinité des poudres a été observée par diffraction des rayons X pour les phases délithiées chimiquement les plus riches en manganèse. L'analyse des spectres Mössbauer a mis en évidence une augmentation de l'éclatement quadripolaire avec la teneur en manganèse de l'ordre de 7,3 % entre la phase  $\text{FePO}_4$  et  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  ce qui prouve que le  $\text{Fe}^{3+}$  est sensible à son environnement comme cela a été observé pour les études operando des mécanismes dans le chapitre IV. La synthèse et les caractérisations de nouveaux précurseurs ( $\text{NH}_4\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a permis de préparer de nouvelles phases olivine  $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  dont les conditions de synthèse ont pu être établies par diffraction des rayons X en température. Ces phases ont été obtenues avec succès sous air avec un traitement thermique d'une durée de 10 heures à 630°C.*

*Les phases non carbonées ont été utilisées pour étudier les propriétés dynamiques de  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) et  $\text{FePO}_4$  par des mesures à basse température par Spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . L'augmentation des températures de Debye et des facteurs  $f$  avec la teneur en manganèse peut être corrélée avec l'augmentation des longueurs des distances interatomiques (Fe,Mn)-O. Les valeurs des facteurs  $f$  de  $\text{LiFePO}_4$  (0,77) et  $\text{FePO}_4$  (0,79) ont permis de corriger les absorptions relatives. Une amélioration de la corrélation*

entre la composition donnée par l'électrochimie et les spectres Mössbauer a ainsi été apportée.

Pour les composés  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  les potentiels moyens des couples redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  augmentent linéairement avec la teneur en manganèse. En effet, le potentiel moyen du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  de 3,45 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  pour  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  augmente de  $\sim 3\%$  pour  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . Les propriétés électrochimiques des composites  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ ),  $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,04}\text{PO}_4/\text{C}$  et  $\text{LiFe}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{PO}_4/\text{C}$  ont été évaluées. A température ambiante et en régime C/10, les capacités sont de  $148 \text{ mAh.g}^{-1}$  et  $140 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -1%  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Industriel respectivement. Cependant le rôle du  $\text{ZrO}_2$  dans l'amélioration des performances électrochimiques de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  n'est pas encore clairement défini. Les phases substituées  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  présentent une diminution de capacité réversible avec la teneur en manganèse : pour la phase  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$  la capacité réversible calculée pour un régime de C/10 est de  $56 \text{ mAh.g}^{-1}$  contre  $125 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour la phase substituée la moins riche en manganèse  $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$ . L'ajout d'un élément inactif comme le magnésium dans la structure olivine ( $\text{LiFe}_{0,21}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ ) a permis un gain de capacité important: il est de 70% à un régime de C/10 et de 130% pour un régime C par rapport à  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4/\text{C}$ . Les performances électrochimiques de  $\text{LiCoPO}_4$  présentent une capacité réversible au premier cycle est de  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$  en régime C/10, mais diminue rapidement sur 15 cycles jusqu'à  $70 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La composition  $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$  semble être la plus intéressante en terme de tenue en cyclage, en effet malgré l'irréversibilité de  $48 \text{ mAh.g}^{-1}$  au premier cycle, la capacité se stabilise au 15<sup>ème</sup> cycle à  $56 \text{ mAh.g}^{-1}$ . L'origine de l'irréversibilité observée au premier cycle pour ces composés n'a pas été clairement établie, d'autres investigations seraient donc nécessaires.

Le vieillissement du matériau vis-à-vis de l'humidité a également été évalué.  $\text{LiFePO}_4$  et le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ont été immergés dans un réacteur partiellement rempli d'eau distillée sous un barbotage à une température de  $90^\circ\text{C}$ . La spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a permis de détecter une espèce de type  $\text{Fe}^{\text{III}}$  amorphe dont les paramètres hyperfins sont proches de ceux de la tavorite  $\text{Li}_x\text{FePO}_4(\text{OH})_x$ . La proportion de cette espèce est plus importante dans le cas des composés carbonés. Les composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sont donc beaucoup plus sensibles à l'humidité que les composés non carbonés. Cela peut s'expliquer en partie par la taille des particules des composites  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , car l'adjonction de carbone dans les réactifs limite la croissance des particules lors de la synthèse. La taille des domaines

cohérents déterminée par diffraction des rayons X pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  est de 54 nm contre 230 nm pour  $\text{LiFePO}_4$  non carboné. D'autre part le séchage des produits dans un four sous vide à 120°C n'a pas permis de régénérer le matériau mais au contraire d'augmenter la proportion de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  amorphe (14 % et 10 % pour  $\text{LiFePO}_4$  et 10 % pour  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ).

Le vieillissement de  $\text{LiFePO}_4$ -Industriel en pile bouton et de la phase riche en manganèse  $\text{LiFe}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{PO}_4/\text{C}$  sur 115 cycles a été étudié. L'analyse des électrodes cyclées en pile bouton par la Saft a permis de confirmer la bonne stabilité structurale de  $\text{LiFePO}_4$  sur 750 cycles. Les cyclages en température ont mis en évidence un vieillissement plus important que pour des cyclages à température ambiante. Cela peut donc être un facteur limitant sur des cyclages de longue durée. Le vieillissement  $\text{LiFe}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{PO}_4/\text{C}$  a donné des éléments de réponse concernant l'irréversibilité du matériau observée dès le premier cycle, elle est attribuée principalement à la réaction électrochimique du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . En effet, le pourcentage de la phase  $\text{Fe}^{\text{III}}$  rémanente (30%) a pu être corrélé avec la perte de capacité irréversible de 25  $\text{mAh.g}^{-1}$ , cependant la dérivée des courbes galvanostatiques suggère une réaction limitée sur le « plateau » du manganèse. Ces résultats semblent indiquer un échange électronique entre le  $\text{Mn}^{3+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$  conduisant à une proportion plus grande de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Dans le chapitre IV, les mécanismes des phases  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) par diffraction des rayons X (ordre à longue distance) et spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  (environnement local) pour certaines compositions ont pu être identifiés. Le caractère biphasé entre une phase riche en lithium ( $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ ) et une phase pauvre en lithium ( $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ) du mécanisme électrochimique de  $\text{LiFePO}_4$  a été confirmé avec l'existence des deux domaines de solution solide en fin de charge et décharge. Les valeurs de ces coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont proches de celles estimées par Yamada et al. pour des particules de 40 nm (contre 54 nm pour le composite  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ). La spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a permis de déterminer certaines des compositions intermédiaires mixtes  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le cas des mécanismes de  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0,25 ; 0,50$ ) et de sonder indirectement des changements lors de l'oxydo-réduction du couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ . En effet, après l'oxydation du fer, les paramètres Mössbauer de  $\text{Fe}^{3+}$  ont continué d'évoluer sur le « plateau » correspondant à la réaction  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ . La diminution du volume de la maille avec le taux de substitution présente des variations plus importantes entre les phases lithiées et délithiées.



## **VI Annexes**



## VI.1 Données complémentaires

### VI.1.1 Chapitre II

Tableau 33 : Paramètres hyperfins Mössbauer de  $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$  dans le domaine de température  $77\text{K} \leq 0 \leq 300\text{K}$

Température (K)	$\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$		Température (K)	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$	
	$\delta$	$\Delta$		$\delta$	$\Delta$
	mm/s	mm/s		mm/s	mm/s
77	1,331	3,063		-	-
120	1,316	3,047	130	0,519	1,525
165	1,295	3,031	150	0,518	1,524
210	1,271	3,016	200	0,492	1,523
255	1,247	2,998	250	0,470	1,520
300	1,223	2,960	300	0,447	1,531

-

## VI.1.2 Chapitre III

**Tableau 34 : Paramètres hyperfins Mössbauer de  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) dans le domaine de température  $77\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$**

Température (K)	$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$		$\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$		$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	
	$\delta$	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$
	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s
77	1,357	3,064	1,344	3,061	1,339	3,054
120	1,320	3,040	1,318	3,052	1,323	3,048
165	1,304	3,030	1,303	3,031	1,298	3,032
210	1,285	3,005	1,278	3,008	1,274	3,010
255	1,264	2,985	1,254	2,983	1,250	2,987
300	1,240	2,942	1,235	2,947	1,227	2,958

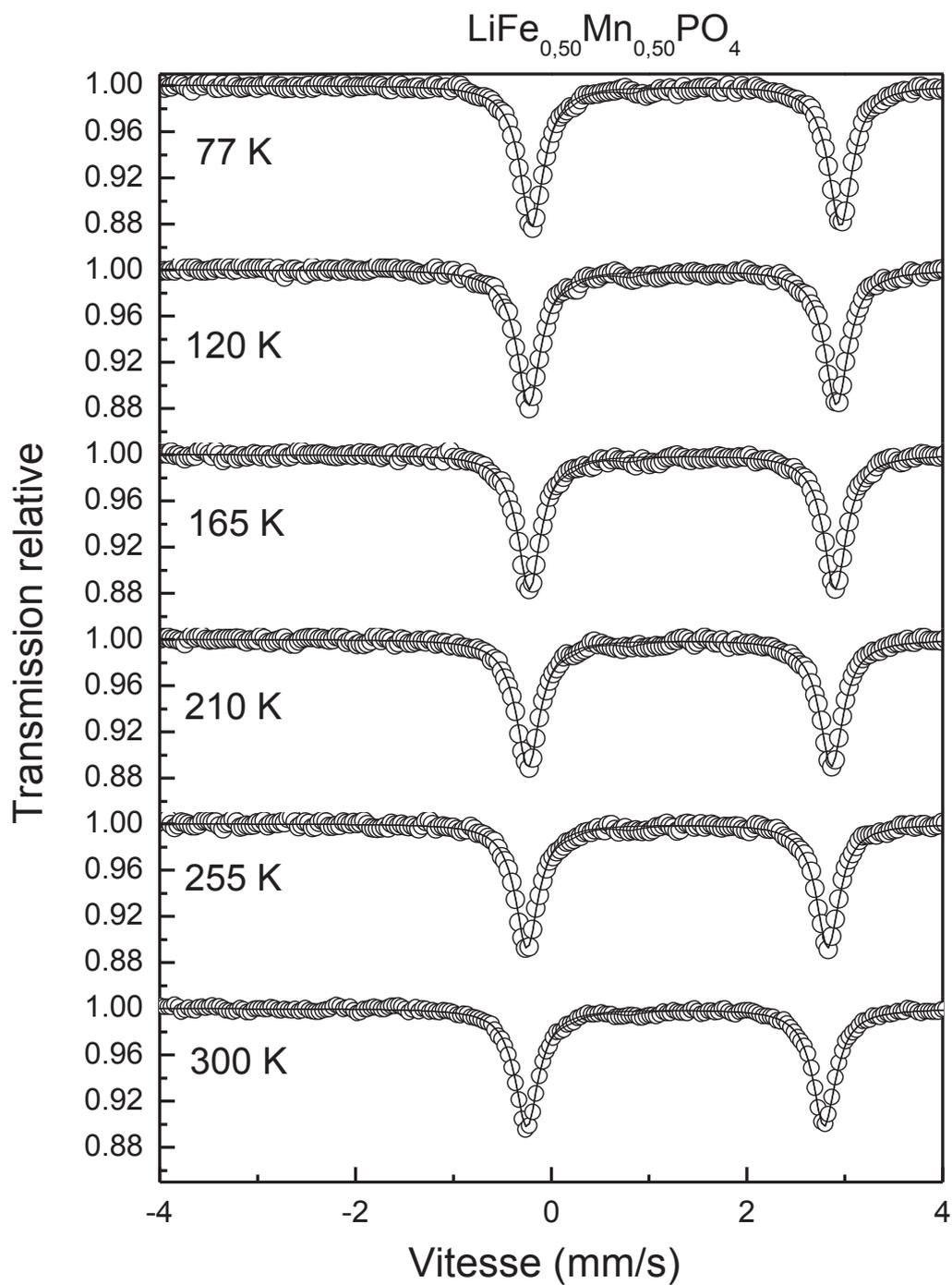


Figure 166 : Evolution des spectres Mössbauer avec la température pour le composé  $\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$

### VI.1.3 Chapitre IV

**Tableau 35 : Paramètres hyperfins Mössbauer de l'étude *operando* de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  en fonction de la teneur en lithium**

$x(\text{Li}^+)$	$\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$			$\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$		
	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%
1	1,223	2,959	100	-	-	0
0,94	1,223	2,959	92,75	0,425	1,518	7,25
0,89	1,218	2,943	91,89	0,421	1,512	8,11
0,85	1,220	2,976	84,54	0,429	1,523	15,46
0,78	1,218	2,951	80,55	0,43	1,516	19,45
0,75	1,219	2,943	73,55	0,423	1,499	26,45
0,69	1,218	2,939	68,40	0,427	1,514	31,60
0,65	1,219	2,930	64,20	0,419	1,517	35,80
0,61	1,218	2,940	62,40	0,412	1,495	38,60
0,55	1,221	2,948	54,02	0,427	1,513	45,98
0,51	1,216	2,922	51,68	0,428	1,528	48,32
0,45	1,226	2,924	46,21	0,427	1,525	53,79
0,40	1,221	2,921	39,96	0,436	1,524	60,04
0,35	1,218	2,922	34,41	0,432	1,530	65,59
0,30	1,221	2,921	26,38	0,43	1,530	73,62
0,26	1,222	2,925	24,02	0,431	1,524	75,98
0,21	1,218	2,928	22,8	0,431	1,524	77,15
0,15	1,224	2,919	14,89	0,434	1,528	85,11
0,11	1,223	2,925	10,92	0,438	1,530	89,08

**Tableau 36 : Paramètres hyperfins Mössbauer de l'étude *operando* de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  en fonction de la teneur en lithium**

$x(\text{Li}^+)$	$\text{LiMn}_{0,25}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,75}^{\text{II}}\text{PO}_4$			$\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,75}^{\text{II}}\text{PO}_4$			$\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{PO}_4$		
	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%
1,00	1,227	2,96	100	-	-	-	-	-	-
0,95	1,226	2,95	95	-	-	-	0,448	1,08	5
0,90	1,227	2,95	80	1,283	2,72	10	0,448	1,08	10
0,84	1,226	2,95	66	1,278	2,71	18	0,448	1,06	16
0,80	1,226	2,95	47	1,288	2,71	29	0,435	1,08	24
0,75	1,220	2,94	38	1,286	2,71	33	0,444	1,02	29
0,70	1,221	2,95	23	1,280	2,72	38	0,438	1,10	39
0,62	1,224	2,94	12	1,279	2,71	41	0,437	1,10	47
0,55	1,221	2,92	2	1,275	2,71	44	0,434	1,11	54
0,50	-	-	-	1,286	2,71	39	0,435	1,18	61
0,45	-	-	-	1,275	2,71	25	0,434	1,21	75
0,42	-	-	-	1,288	2,71	24	0,437	1,25	76
0,35	-	-	-	1,286	2,72	17	0,442	1,29	83
0,31	-	-	-	1,280	2,71	18	0,442	1,30	82

$x(\text{Li}^+)$	$\text{Mn}_{0,25}^{\text{III}}\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{PO}_4$			$\text{Li}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,75}^{\text{III}}\text{PO}_4$		
	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%
0,25	0,410	1,52	39	0,418	1,30	51
0,21	0,410	1,52	59	0,418	1,30	41
0,16	0,412	1,52	82	0,421	1,30	18
0,10	0,413	1,52	89	0,430	1,30	11

**Tableau 37 : Paramètres hyperfins Mössbauer de l'étude *operando* de  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$  en fonction de la teneur en lithium**

$x(\text{Li}^+)$	$\text{LiMn}_{0,50}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$			$\text{Li}_{0,65}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,50}^{\text{II}}\text{PO}_4$			$\text{Li}_{0,65}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{PO}_4$		
	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%
1	1,227	2,95	97	-	-	-	-	-	-
0,94	1,228	2,94	90	-	-	-	0,437	1,02	7
0,89	1,205	2,94	77	1,325	2,71	7	0,437	1,02	13
0,84	1,212	2,95	56	1,370	2,72	16	0,404	1,01	26
0,79	1,224	2,95	50	1,337	2,72	23	0,403	1,06	24
0,73	1,199	2,94	16	1,318	2,69	29	0,410	1,09	52
0,68	1,220	2,95	10	1,320	2,70	21	0,389	1,11	66
0,63	-	-	-	1,340	2,75	9	0,390	1,156	88
0,58	-	-	-	1,334	2,73	5	0,424	1,178	92
0,56	-	-	-	1,320	2,70	2	0,406	1,179	95

$x(\text{Li}^+)$	$\text{Mn}_{0,50}^{\text{III}}\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{PO}_4$			$\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,50}^{\text{III}}\text{PO}_4$		
	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	%
0,5	0,438	1,64	5	0,430	1,25	92
0,42	0,445	1,64	10	0,430	1,25	87
0,37	0,426	1,64	19	0,438	1,25	78
0,32	0,421	1,64	32	0,409	1,25	65
0,27	0,438	1,64	52	0,417	1,25	45
0,22	0,445	1,64	65	0,430	1,25	32
0,19	0,445	1,64	70	0,430	1,25	27
0,16	0,425	1,64	75	0,432	1,25	22

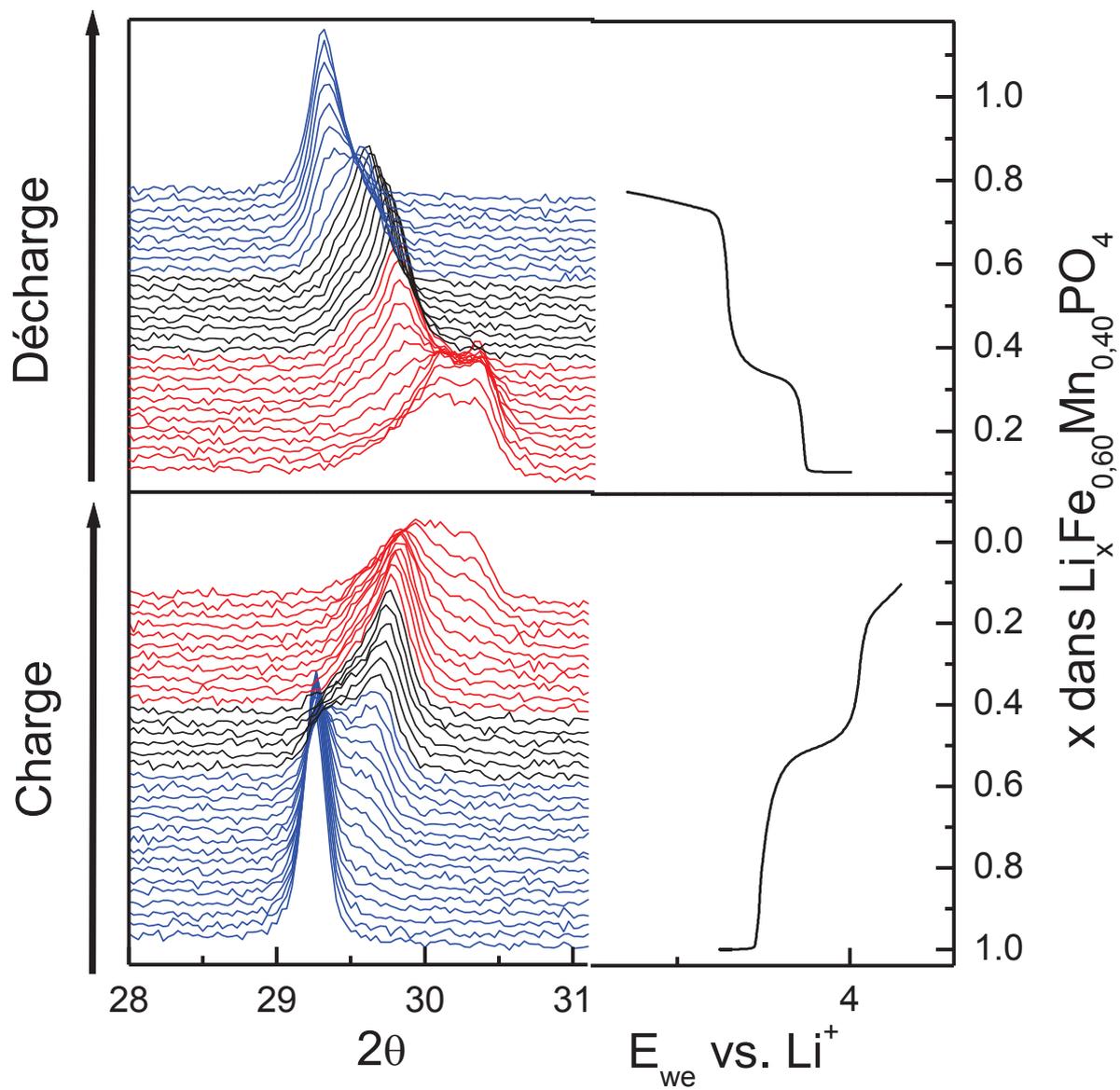


Figure 167 : Représentation des diffractogrammes correspondant à la première charge et décharge de  $Li_xFe_{0.60}Mn_{0.40}PO_4$  (les courbes galvanostatiques correspondant à la charge sont représentées sur la partie droite du graphe)

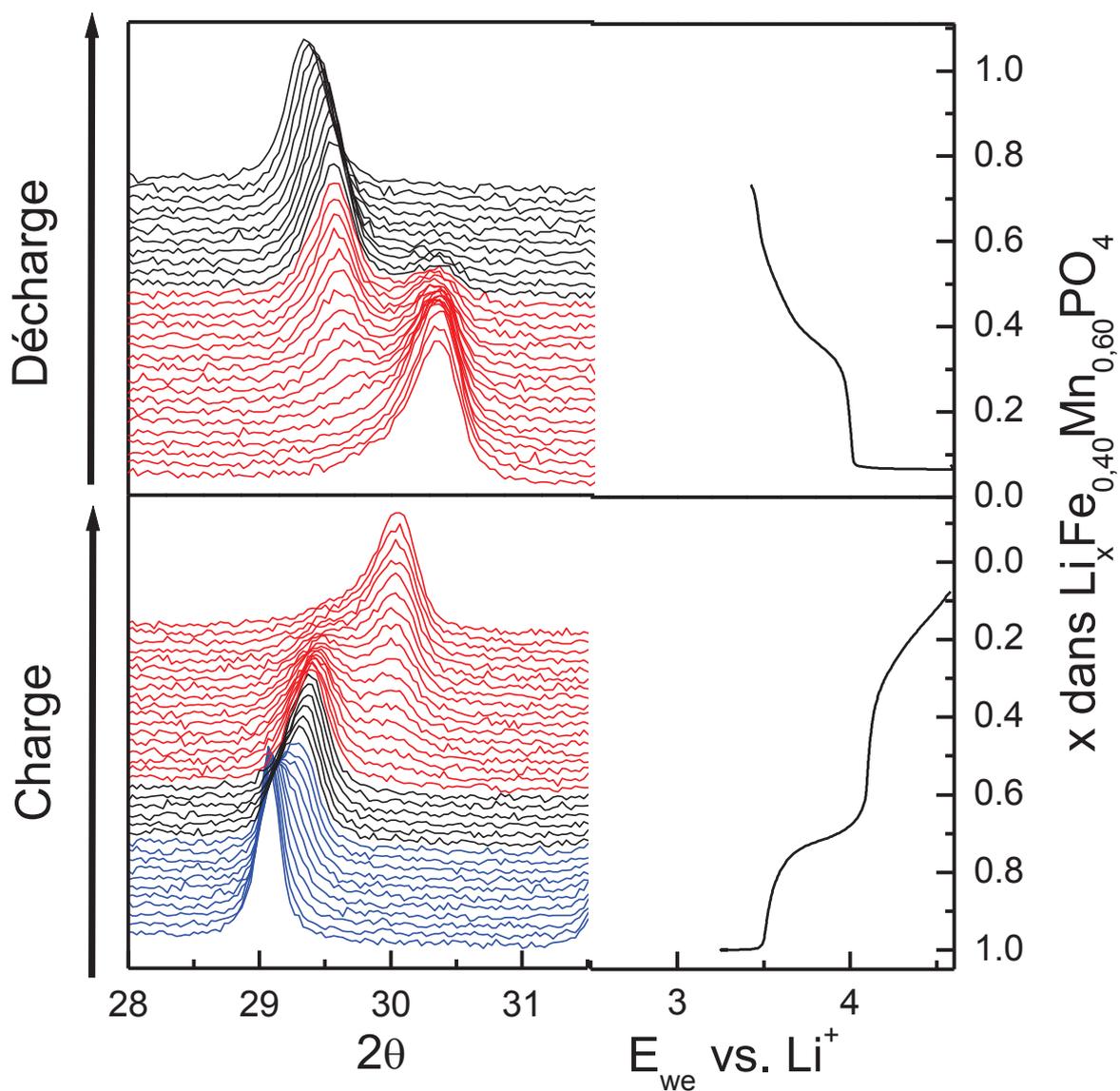


Figure 168 : Représentation des diffractogrammes correspondant à la première charge et décharge de  $Li_xFe_{0.40}Mn_{0.60}PO_4$  (les courbes galvanostatiques correspondant à la charge sont représentées sur la partie droite du graphe)

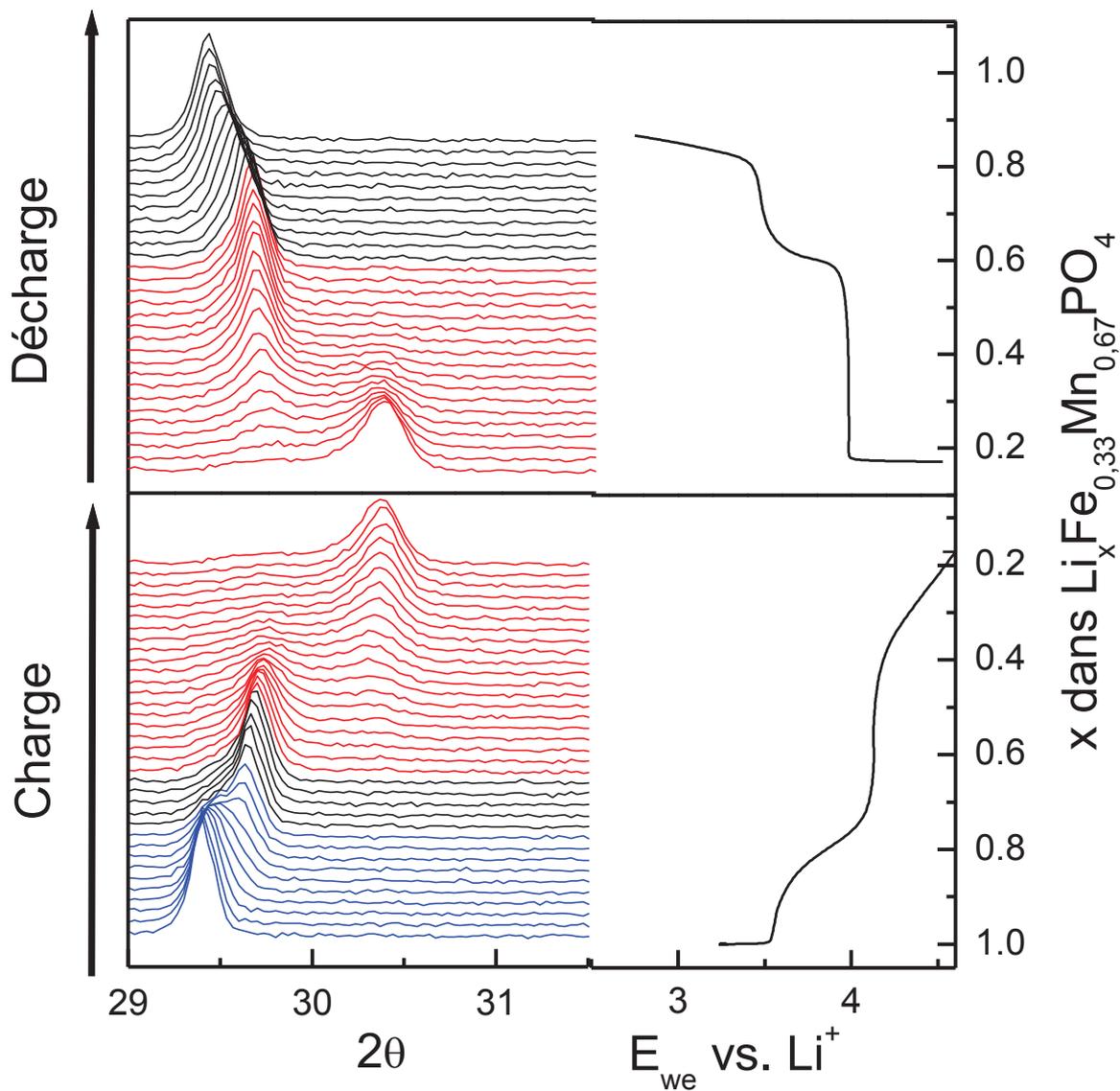


Figure 169 : Représentation des diffractogrammes correspondant à la première charge et décharge de  $Li_xFe_{0.33}Mn_{0.67}PO_4$  (les courbes galvanostatiques correspondant à la charge sont représentées sur la partie droite du graphe)

## VI.2 Les différentes techniques expérimentales

### VI.2.1 Diffraction des rayons X

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) appelée anticathode, dans une enceinte sous vide. Le faisceau passe successivement par un filtre de nickel, afin d'éliminer la raie  $K_{\beta}$  sans modifier la raie  $K_{\alpha}$  ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$  pour le cuivre et  $\lambda_{K_{\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$  pour le cobalt), et généralement par un monochromateur pour supprimer les phénomènes de fluorescence et pour sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière ( $K_{\alpha 1}$  exemptée de  $K_{\alpha 2}$ ).

Le faisceau de rayons X filtré converge alors sur l'échantillon, qui dans notre étude, se présente sous forme de poudre finement broyée. Le compteur et l'échantillon sont en rotation autour de l'axe du goniomètre. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ , le compteur effectue une rotation de  $2\theta$  (Figure 170).

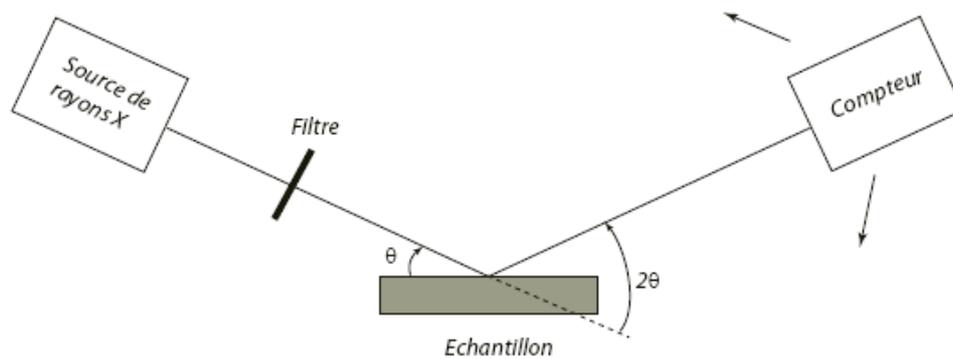


Figure 170 : Schéma d'un diffractomètre sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés grâce à deux appareils :

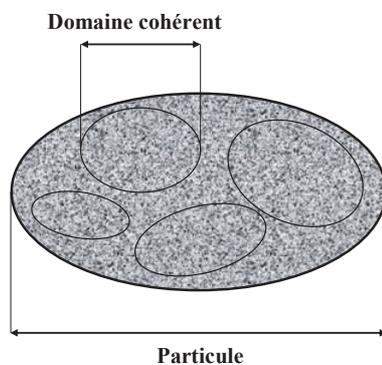
- Philips X'Pert MPD équipé d'un détecteur X'celerator et d'un filtre de nickel et utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre pour l'analyse des phases substituées au manganèse et au cobalt
- Un goniomètre Philips (Figure 171) équipé d'une anticathode de cobalt pour l'analyse des phases  $\text{LiFePO}_4$



**Figure 171 : Goniomètres Philips avec anticathode de cobalt**

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre nous renseigne sur le groupe d'espace et les paramètres de maille des matériaux cristallisés. Pour chaque composé, le diagramme de diffraction est superposé avec le diagramme de référence dans la base de données à l'aide du programme X'Pert High Score<sup>163</sup>, à partir des analyses cristallographiques des composés faites dans la première partie du Chapitre II. L'affinement des positions des raies de diffraction, grâce au programme Full Prof, permet de déterminer les paramètres de maille et le type structural de chaque composé étudié.

Les poudres cristallisées se présentent sous formes de particules composées par l'agglomération de cristallites plus petites (Figure 172). L'évaluation de la taille de ces cristallites (domaines cohérents) est possible grâce à l'exploitation du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre.



**Figure 172: Particule formée par l'amas de cristallites**

L'évaluation de la taille des domaines cohérents a été réalisée grâce au programme d'affinement de profil de raies de diffraction Xfit. Dans cette approche, les profils de raies sont affinés à l'aide de lorentziennes déconvoluées des raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre. Pour chaque raie, on obtient un jeu de paramètres : position  $\theta$ , aire  $A$  et largeur de raie à mi-hauteur  $\Delta\theta$  qui servent à la détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction  $\beta$ . La taille des domaines cohérents est donnée par la relation de Scherrer :

$$\Delta\theta = \frac{180.\lambda_{K\alpha}}{\pi.\beta.\cos\theta}$$

## VI.2.2 Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

### VI.2.2.1 Appareillage

La réalisation d'une expérience de spectrométrie Mössbauer nécessite comme éléments principaux une source de rayonnements  $\gamma$ , un dispositif de modulation de l'énergie, un absorbeur (généralement l'échantillon à étudier) un dispositif de comptage et un système de stockage de données (Figure 173).

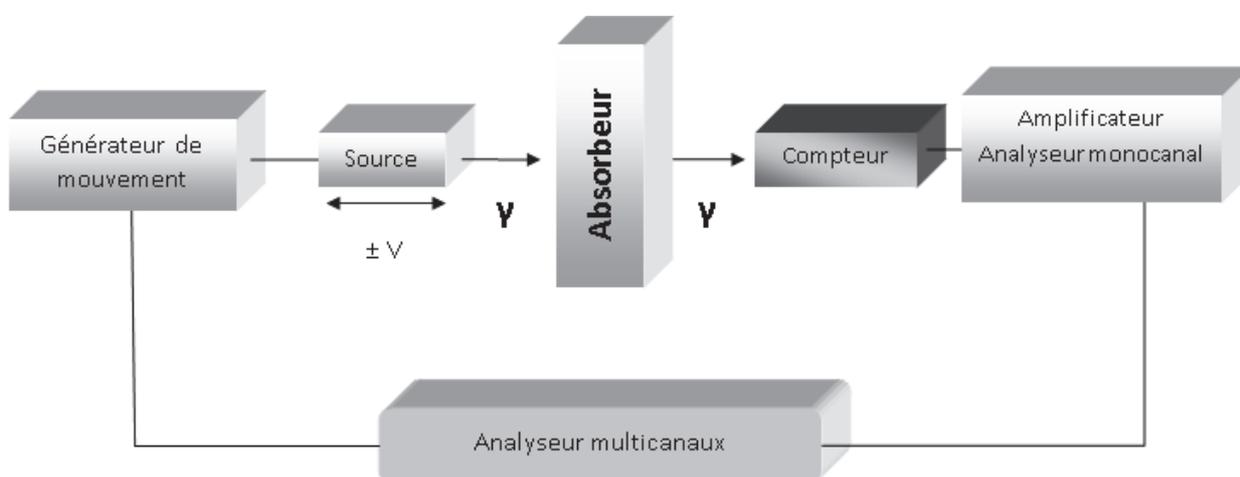


Figure 173 : Schéma de principe d'un dispositif classique de spectrométrie Mössbauer

Les sources sont monochromatiques caractérisées par des raies d'émission très fines. Ainsi, de très faibles variations de la longueur d'onde suffisent pour effectuer un balayage en énergie. En pratique, ce balayage effectué par Doppler en déplaçant la source par rapport à l'absorbeur à une vitesse de quelques millimètres par seconde. Ce type de mouvement est obtenu à l'aide d'un transducteur électromagnétique qui fonctionne à la manière d'un haut parleur dont la membrane effectue un mouvement sinusoïdal périodique de façon à ce que sa vitesse soit une fonction linéaire du temps.

Le détecteur qui reçoit les photons les transforme en impulsions électriques dont l'amplitude est considérée comme proportionnelle à l'énergie des photons. Ces impulsions sont amplifiées avant de traverser un filtre électronique qui ne laissera passer que celles correspondant à un domaine d'énergie préalablement défini. Ainsi, tous les signaux ne correspondant pas à l'énergie nécessaire pour réaliser l'expérience sont supprimés à ce niveau. Un analyseur multicanaux stocke les impulsions enregistrées pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  dans un canal  $c_i$ . Pendant cet intervalle de temps, la vitesse de la source sera passée de  $v_i$  à  $v_i + \Delta v$  (ou  $v_i - \Delta v$ ). Les impulsions enregistrées pendant l'intervalle de temps suivant sont adressées au canal suivant  $c_{i+1}$  qui correspond à l'intervalle de vitesse compris entre  $v_i + \Delta v$  et  $v_i + 2\Delta v$ . L'analyseur multicanaux est synchronisé avec le générateur qui alimente le transducteur. Au cours d'un balayage de vitesse de  $-v_{\max}$  à  $+v_{\max}$ , les impulsions correspondant à un domaine de vitesse donné sont toujours adressées au même canal à chaque cycle de balayage. En pratique, le retour de la source de  $+v$  vers  $-v$  est aussi exploité de la même manière ce qui permet d'enregistrer le même spectre deux fois et contribue à l'amélioration de la qualité de celui-ci.

Le nombre de canaux utilisés pour enregistrer une expérience dépend de la résolution recherchée. Habituellement, 512 canaux fournissent d'assez bons résultats. Cependant, les dispositifs commerciaux actuels offrent la possibilité d'utiliser 1024 voire 2048 canaux lorsque l'expérience l'exige.

### **VI.2.2.2 Sources**

En spectrométrie Mössbauer ce sont les isotopes qui sont étudiés, ils doivent avoir un parent radioactif qui fournira le rayonnement nécessaire. La source est donc un isotope qui a été placé artificiellement dans un état excité. Son retour spontané à l'état fondamental est accompagné d'une (ou plusieurs) émission (s) qui fournit le rayonnement utilisé. Les noyaux émetteurs sont placés dans une matrice rigide.

La durée de vie du  $^{57}\text{Co}$  est de 270 jours. Il se transforme en  $^{57}\text{Fe}$  par capture d'un électron de sa propre couche K en transformant un proton en neutron (Figure 174). Le noyau  $^{57}\text{Fe}$  se trouve d'abord dans un état excité. Sa transition vers l'état fondamental s'effectue soit directement accompagnée de l'émission d'un photon de 136,4 keV (9% de probabilité), soit en transitant par un état intermédiaire (probabilité 91%) avec émission d'un photon de 122 keV puis en passant à l'état fondamental avec l'émission d'un photon de 14,4 keV. Cette dernière émission est celle utilisée en spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . L'ensemble de ces étapes est résumé dans la figure 40. La dernière transition vers l'état fondamental (14,4keV) s'effectue à seulement 10 % sous forme radiative et 90 % par conversion interne. La durée de vie de l'état excité ( $I=3/2$ ) est de 97,81 ns.

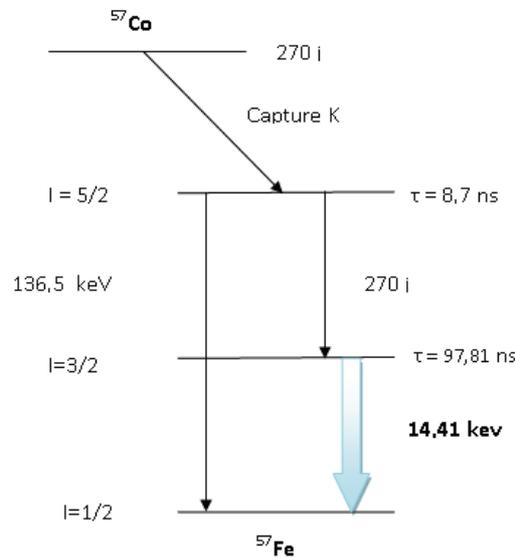


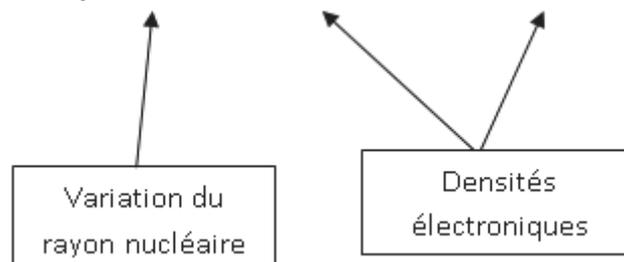
Figure 174 : Source Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtenue par capture K à partir du  $^{57}\text{Co}$

### VI.2.2.3 Les paramètres Mössbauer

➤ *Le déplacement isométrique :*

Le déplacement isométrique  $\delta$  est directement proportionnel à la densité électronique au centre du noyau par la relation suivante :

$$\delta = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} \Delta \langle r^2 \rangle \left( \rho_{e,abs}(0) - \rho_{e,source}(0) \right)$$



La valeur de la densité électronique au centre du noyau dépend du modèle nucléaire considéré. Dans le code de Wien les noyaux sont assimilés à des charges ponctuelles et la densité électronique est calculée sur un maillage dans les points les plus proches des noyaux « n » qui sont situés à une distance  $R_n$  inférieure au rayon nucléaire. On évalue donc la densité électronique  $\rho(R_n)$  qui sera assimilée à la densité du noyau.

➤ *Le couplage quadripolaire :*

Le couplage quadripolaire est quant à lui directement relié au gradient de champ électrique du noyau. On peut calculer le gradient de champ électrique et évaluer l'éclatement quadripolaire du matériau considéré.

$$\Delta = \frac{1}{2} e Q V_{ZZ} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

avec  $Q$  le moment quadripolaire nucléaire,  $V_{ZZ}$  la dérivée seconde du potentiel selon l'axe  $Z$  et  $\eta$  la paramètre d'asymétrie.

### VI.2.3 Tests électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été effectués sur un système d'enregistrements automatiques multicanaux de type Mac Pile (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un ordinateur Macintosh. Les tests au laboratoire sont effectués en configuration lithium métallique ce qui nous permet de connaître directement le potentiel du matériau (le couple redox  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  servant de référence).

Les cellules électrochimiques utilisées pour la conception de batterie à électrolyte liquide sont de type Swagelok™. L'assemblage de ces cellules est réalisé en boîte à gants sous atmosphère protectrice d'argon. Une fois scellées, ces cellules présentent l'avantage d'être parfaitement étanches et donc utilisables en dehors de la boîte à gants.

L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (Aldrich, 99,9 %) de 6 mm de diamètre et 0,8 mm d'épaisseur. Le séparateur est constitué de trois couches de papier en fibre de verre (Whatman<sup>®</sup>), de 7 mm de diamètre, imbibé d'électrolyte : LiPF<sub>6</sub> à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans un mélange de solvants EC/PC/3DMC (carbonate d'éthylène , poly carbonate et carbonate de diméthyle).

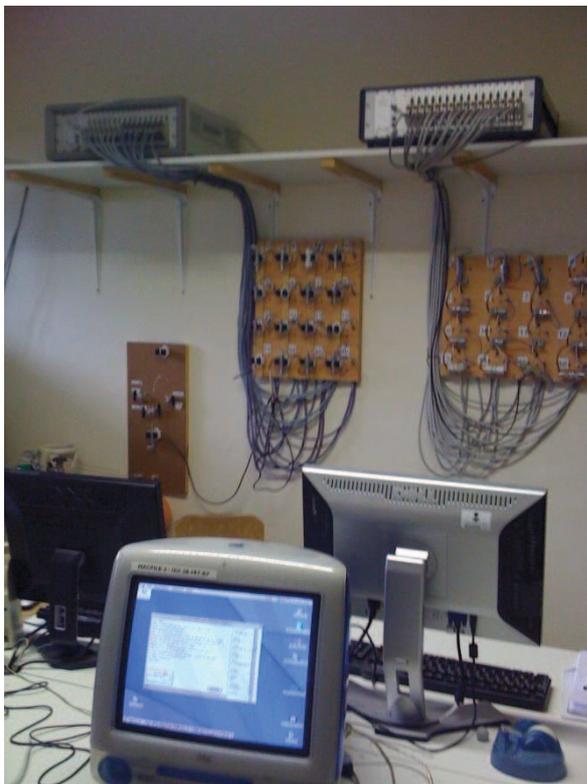


Figure 175 : Salle climatisée dédiée aux tests électrochimiques

Le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant d'intensité  $I$  et à suivre l'évolution du potentiel  $V$  aux bornes de la batterie au cours du temps  $t$ . La mesure se fait en mode dynamique, c'est-à-dire que l'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode de revenir à l'équilibre thermodynamique.

Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé à la batterie jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne une valeur limite minimale fixée  $V_{\min}$ . Ensuite, le courant est inversé jusqu'à la valeur limite maximale fixée  $V_{\max}$  de la différence de potentiel.

Il est intéressant d'associer à un processus électrochimique par la variation de la différence de potentiel (ou potentiel mesuré par rapport à l'électrode de Li métal) en fonction

de la quantité de lithium  $x$  ayant réagi par mole de matériau actif ou en fonction de la capacité  $Q$ . En effet, si une solution solide se forme lors de la réaction du lithium, le système reste monophasé et l'on observe une décroissance continue du potentiel. Au contraire, s'il y a formation de phases intermédiaires ou de composés définis (système biphasé ou multiphasé), le potentiel d'équilibre doit rester constant tout au long du processus, on observe alors un plateau.

D'après la loi de Faraday, la quantité d'électricité  $Q$  (Ah) qui traverse l'électrolyte est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^t I(t).dt = I.t \text{ en mode galvanostatique}$$

où  $I$  est le courant (A) et  $t$  le temps de réaction (s).

Dans le cas où le lithium réagit sous forme d'ion, il libère un électron ( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$ ). Pour une mole de Li, la charge correspond à un Faraday ( $1 \text{ F} = 96487 \text{ C.mol}^{-1} = 96487 \text{ A.s.mol}^{-1} = 26,8 \text{ Ah.mol}^{-1}$ ). On peut alors exprimer la quantité de charges par mole de lithium ayant réagi ( $Q/n$ ) avec la relation :

$$x.F = \frac{Q}{n} = \frac{I.t}{\frac{m}{M}} = \frac{I.t.M}{m} \text{ donc } x = \frac{I.t.M}{26,8.m}$$

où  $x$  est le nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif,  $t$  le temps (h),  $M$  la masse molaire du matériau actif ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) et  $m$  la masse du matériau actif (g).

La capacité spécifique  $C$  du matériau étudié ( $\text{mAh.g}^{-1}$ ) peut alors s'écrire en fonction du nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif  $x$  :

$$C = \frac{Q}{m} = \frac{26,8.x}{M} * 100$$



### **VI.3 Références bibliographiques**

1. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367.
2. *Clefs CEA*, 2004, **50/41**.
3. B. C. H. Steele, *Fast Ion Transport in Solids*, 1973, 103-122.
4. M. S. Whittingham, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4271-4301.
5. M. S. Whittingham, *Science*, 1976, **192**, 1126-1127.
6. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 1980, **15**, 783-789.
7. J. B. Goodenough, K. Mizushima and T. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**, 305-313.
8. E. Antolini, *Solid State Ionics*, 2004, **170**, 159-171.
9. Y. Takahashi, N. Kijima, K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida and J. Akimoto, *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180**, 313-321.
10. J. Akimoto, Y. Gotoh and Y. Oosawa, *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, **141**, 298-302.
11. C. H. Doh, D. H. Kim, H. S. Kim, H. M. Shin, Y. D. Jeong, S. I. Moon, B. S. Jin, S. W. Eom, H. S. Kim, K. W. Kim, D. H. Oh and A. Veluchamy, *Journal of Power Sources*, 2008, **175**, 881-885.
12. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *Solid State Ionics*, 1996, **83**, 167-173.
13. O. Tsutomu and U. Atsushi, *Journal of The Electrochemical Society*, 1994, **141**, 2972-2977.
14. J. Zhou and P. H. L. Notten, *Journal of Power Sources*, 2008, **177**, 553-560.
15. A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**, A224-A229.
16. T. Amriou, B. Khelifa, H. Aourag, S. M. Aouadi and C. Mathieu, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **92**, 499-504.
17. H. Liu, Y. Yang and J. Zhang, *Journal of Power Sources*, 2007, **173**, 556-561.
18. A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, **143**, 1168-1175.
19. X. X. Shi, C. W. Wang, X. L. Ma and J. T. Sun, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **113**, 780-783.
20. D. G. Lee, R. K. Gupta, Y. S. Cho and K. T. Hwang, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, **39**, 671-679.
21. D. Li, Z. Peng, H. Ren, W. Guo and Y. Zhou, *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **107**, 171-176.
22. R. Baskaran, N. Kuwata, O. Kamishima, J. Kawamura and S. Selvasekarapandian, *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 636-643.
23. K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 2632-2640.
24. B. Ammundsen, J. Desilvestro, T. Groutso, D. Hassell, J. B. Metson, E. Regan, R. Steiner and P. J. Pickering, *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, **147**, 4078-4082.
25. M. Jiang, B. Key, Y. S. Meng and C. P. Grey, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 2733-2745.
26. L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan and C. Jiang, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, **13**, 1157-1164.
27. Y. Wu and A. Manthiram, *Journal of Power Sources*, 2008, **183**, 749-754.
28. S. G. Stewart, V. Srinivasan and J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**, A664-A671.

29. S. K. Martha, E. Markevich, V. Burgel, G. Salitra, E. Zinigrad, B. Markovsky, H. Sclar, Z. Pramovich, O. Heik, D. Aurbach, I. Exnar, H. Buqa, T. Drezzen, G. Semrau, M. Schmidt, D. Kovacheva and N. Saliyski, *Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 288-296.
30. S. K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky and D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 248-255.
31. M. Dahbi, J. M. Wikberg, I. Saadoune, T. Gustafsson, P. Svedlindh and K. Edstrom, *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 3211-3217.
32. C. H. Lu and H. C. Wang, *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**, C341-C347.
33. C. Q. Yuan, D. C. Li, Y. F. Shen, Z. H. Peng and Y. H. Zhou, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **22**, 1645-1650.
34. Y. Wu and A. Manthiram, *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 50-56.
35. N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, V. V. Kaichev and D. G. Kellerman, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, **44**, 543-549.
36. A. V. Churikov, E. I. Kachibaya, V. O. Sycheva, I. A. Ivanishcheva, R. I. Imnadze, T. V. Paikidze and A. V. Ivanishchev, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, **45**, 175-182.
37. S. T. Myung, A. Ogata, K. S. Lee, S. Komaba, Y. K. Sun and H. Yashiro, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**, A374-A383.
38. H. Bang, D. H. Kim, Y. C. Bae, J. Prakash and Y. K. Sun, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**, A952-A958.
39. J. Xiao, N. A. Chernova and M. S. Whittingham, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 7454-7464.
40. S. W. Oh, S. T. Myung, H. B. Kang and Y. K. Sun, *Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 752-756.
41. H. M. Wu, J. P. Tu, Y. F. Yuan, J. Y. Xiang, X. T. Chen, X. B. Zhao and G. S. Cao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **608**, 8-14.
42. M. B. Sahana, C. Sudakar, C. Thapa, V. M. Naik, G. W. Auner, R. Naik and K. R. Padmanabhan, *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 6642-6651.
43. G. Li, S. Pang, L. Jiang, Z. Guo and Z. Zhang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 9383-9386.
44. C. Q. Feng, S. Y. Wang, R. Zeng, Z. P. Guo, K. Konstantinov and H. K. Liu, *Journal of Power Sources*, 2008, **184**, 485-488.
45. V. M. Mohan, B. Hu, W. Qiu and W. Chen, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, **39**, 2001-2006.
46. R. Benedek, M. M. Thackeray and L. H. Yang, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1997, **56**, 10707-10710.
47. Y. Liu, X. Zhou and Y. Guo, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114**, 915-919.
48. M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 1984, **19**, 179-187.
49. I. Belharouak, Y. K. Sun, W. Lu and K. Amine, *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, **154**, A1083-A1087.
50. N. Takami, H. Inagaki, T. Kishi, Y. Harada, Y. Fujita and K. Hoshina, *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**, A128-A132.
51. K. Raveendranath, J. Ravi, S. Jayalekshmi, T. M. A. Rasheed and K. P. R. Nair, *Materials Science and Engineering: B*, 2006, **131**, 210-215.

52. Q. Liu, D. Mao, C. Chang and F. Huang, *Journal of Power Sources*, 2007, **173**, 538-544.
53. J. Molenda, M. Ziemnicki, J. Marzec, W. Zajac, M. Molenda and M. BuÅłko, *Journal of Power Sources*, 2007, **173**, 707-711.
54. M. M. Thackeray, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**, 3347-3354.
55. H. Shigemura, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, A. R. West, R. Kanno, S. Morimoto, S. Nasu and M. Tabuchi, *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**, A730-A736.
56. P. Arora, B. N. Popov and R. E. White, *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**, 807-815.
57. C. Wang, S. Lu, S. Kan, J. Pang, W. Jin and X. Zhang, *Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 607-610.
58. N. Amdouni, F. Gendron, A. Mauger and C. M. Julien, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, **973**, 04-BB14.
59. J. M. Amarilla, K. Petrov, F. PicÃ³, G. Avdeev, J. M. Rojo and R. M. Rojas, *Journal of Power Sources*, 2009, **191**, 591-600.
60. S. L. Zhao, H. Y. Chen, J. B. Wen and D. X. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **474**, 473-476.
61. H. Huang, C. Wang, W. K. Zhang, Y. P. Gan and L. Kang, *Journal of Power Sources*, 2008, **184**, 583-588.
62. T. Ohzuku, S. Takeda and M. Iwanaga, *Journal of Power Sources*, 1999, **81-82**, 90-94.
63. S. Patoux, L. Sannier, H. Lignier, Y. Reynier, C. Bourbon, S. Jouanneau, F. Le Cras and S. Martinet, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 4137-4145.
64. N. E. Sung, Y. K. Sun, S. K. Kim and M. S. Jang, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**, A845-A850.
65. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, 1188-1194.
66. A. S. Andersson, B. Kalska, L. HÃ¤ggstrÃ¶m and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 2000, **130**, 41-52.
67. W. F. Howard and R. M. Spotnitz, *Journal of Power Sources*, 2007, **165**, 887-891.
68. O. Garcia-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. Garcia-Alvarado, J. Garcia-Jaca, J. M. Gallardo-Amores, M. L. Sanjuan and U. Amador, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 2455-2455.
69. M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher and P. R. Slater, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 5085-5092.
70. D. Morgan, A. Van der Ven and G. Ceder, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, **7**, A30-A32.
71. C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras and F. Weill, *Nature Materials*, 2008, **7**, 665-671.
72. R. Dedryvere, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, C. Delmas and D. Gonbeau, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 7164-7170.
73. G. Kobayashi, S. I. Nishimura, M. S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida and A. Yamada, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 395-403.
74. M. Maccario, L. Croguennec, B. Desbat, M. Couzi, F. Le Cras and L. Servant, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**, A879-A886.
75. U. S. Kasavajjula, C. S. Wang and P. E. Arce, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**, A866-A874.

76. R. Dedryvère, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, C. Delmas and D. Gonbeau, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 7164-7170.
77. J. L. Allen, T. R. Jow and J. Wolfenstine, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, **12**, 1031-1033.
78. N. Meethong, Y. H. Kao, M. Tang, H. Y. Huang, W. C. Carter and Y. M. Chiang, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 6189-6198.
79. W. Sigle, R. Amin, K. Weichert, P. A. van Aken and J. Maier, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2009, **12**, A151-A154.
80. M. Maccario, BORDEAUX 1, Bordeaux, 2007.
81. S. Y. Chung, J. T. Bloking and Y. M. Chiang, *Nature Materials*, 2002, **1**, 123-128.
82. Dewalt, <http://www.dewalt.fr/>.
83. K. Cycle, <http://www.killacycle.com/about/>.
84. [http://www.phostechlithium.com/prf\\_historique\\_e.php](http://www.phostechlithium.com/prf_historique_e.php).
85. N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier and M. Armand, *Journal of Power Sources*, 2001, **97-8**, 503-507.
86. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon and H. Rouault, *Journal of Power Sources*, 2003, **119**, 252-257.
87. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon and H. Rouault, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2002, **5**, A231-A233.
88. H. Liu, G. X. Wang, D. Wexler, J. Z. Wang and H. K. Liu, *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**, 165-169.
89. G. Q. Liu, H. T. Kuo, R. S. Liu, C. H. Shen, D. S. Shy, X. K. Xing and J. M. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, 512-516.
90. A. Moguš Milanković, D. E. Day, G. J. Long and G. K. Marasinghe, *Physics and Chemistry of Glasses*, 1996, **37**, 57-61.
91. N. Kinomura, M. Shimada, M. Koizumi and S. Kume, *Materials Research Bulletin*, 1976, **11**, 457-460.
92. J. L. Jambor and J. E. Dutrizac, *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 1988, **159**, 51-58.
93. P. B. Moore, *American Mineralogist*, 1970, **55**, 135-169.
94. J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter*, 1993, **192**, 55-69.
95. A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 2000, **130**, 41-52.
96. Y. H. Rho, L. F. Nazar, L. Perry and D. Ryan, *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, **154**, A283-A289.
97. A. A. M. Prince, S. Mylswamy, T. S. Chan, R. S. Liu, B. Hannoyer, M. Jean, C. H. Shen, S. M. Huang, J. F. Lee and G. X. Wang, *Solid State Communications*, 2004, **132**, 455-458.
98. R. Wäppling, L. Häggström, T. Ericsson, S. Devanarayanan, E. Karlsson, B. Carlsson and S. Rundqvist, *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, **13**, 258-271.
99. C. A. J. Fisher and M. S. Islam, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 1209-1215.
100. G. Rousse, J. Rodríguez-Carvajal, S. Patoux and C. Masquelier, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 4082-4090.
101. A. J. Rein and R. H. Herber, *Journal of Chemical Physics*, 1975, **63**, 1021-1029.
102. R. H. Herber, A. E. Smelkinson, M. J. Sienko and L. F. Schneemeyer, *Journal of Chemical Physics*, 1978, **68**, 3705-3712.

103. R. H. Herber, *Physical Review B*, 1983, **27**, 4013-4017.
104. L. Aldon, A. Perea, M. Womes, C. M. Ionica-Bousquet and J. C. Jumas, *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**, 218-222.
105. A. Van Alboom, E. De Grave and M. Wohlfahrt-Mehrens, *American Mineralogist*, **96**, 408-416.
106. P. Jozwiak, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger and C. M. Julien, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**, 1915-1925.
107. B. G.M., *Mössbauer spectroscopy, An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*, McGrawHill 1973.
108. G. A. Webb, *Coordination Chemistry Reviews*, 1969, **4**, 107-&.
109. S. G. Eeckhout, E. De Grave, C. A. McCammon and R. Vochten, *American Mineralogist*, 2000, **85**, 943-952.
110. S. G. Eeckhout and E. De Grave, *American Mineralogist*, 2003, **88**, 1129-1137.
111. R. P. Hermann, F. Hatert, A. M. Fransolet, G. J. Long and F. Grandjean, *Solid State Sciences*, 2002, **4**, 507-513.
112. G. J. Redhammer, G. Roth, G. Tippelt, M. Bernroider, W. Lottermoser and G. Amthauer, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**, 1607-1618.
113. A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama and R. Kanno, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, **8**, A409-A413.
114. D. K. Kim, H. M. Park, S. J. Jung, Y. U. Jeong, J. H. Lee and J. J. Kim, *Journal of Power Sources*, 2006, **159**, 237-240.
115. C. Gleitzer, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1991, **28**, 77-91.
116. R. W. C. a. A. A. Coelho, Software: Xfit-Koalariet. CCP14 Library <http://www.ccp14.ac.uk>.
117. G. Kobayashi, S. I. Nishimura, M. S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida and A. Yamada, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 395-403.
118. J. F. Martin, A. Yamada, G. Kobayashi, S. I. Nishimura, R. Kanno, D. Guyomard and N. Dupre, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, **11**, A12-A16.
119. J. F. Martin, A. Yamada, G. Kobayashi, S. I. Nishimura, R. Kanno, D. Guyomard and N. Dupre, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, **11**, A12-A16.
120. D. Y. W. Yu, K. Donoue, T. Kadohata, T. Murata, S. Matsuta and S. Fujitani, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**, A526-A530.
121. M. Manickam, P. Singh, S. Thurgate and K. Prince, *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 646-649.
122. M. P.B., *Mineralogical association of Canada*, 1982, **8**, 267-291.
123. J.-F. Martin, M. Cuisinier, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno and D. Guyomard, *Journal of Power Sources*, **196**, 2155-2163.
124. J. F. Martin, M. Cuisinier, N. Dupre, A. Yamada, R. Kanno and D. Guyomard, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 2155-2163.
125. K. Amine, H. Yasuda and M. Yamachi, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2000, **3**, 178-179.
126. P. Deniard, A. M. Dulac, X. Rocquefelte, V. Grigorova, O. Lebacq, A. Pasturel and S. Jobic, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, **65**, 229-233.
127. M. Nakayama, S. Goto, Y. Uchimoto, M. Wakihara and Y. Kitajima, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 3399-3401.

128. N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K. G. Bramnik and H. Ehrenberg, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 908-915.
129. P. Moreau, D. Guyomard, J. Gaubicher and F. Boucher, *Chemistry of Materials*, **22**, 4126-4128.
130. M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takeji, N. Sonoyama and R. Kanno, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**, A1352-A1356.
131. M. Piana, B. L. Cushing, J. B. Goodenough and N. Penazzi, *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 233-237.
132. A. Yamada, Y. Kudo and K. Y. Liu, *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**, A1153-A1158.
133. K. Rissouli, K. Benkhoulja, J. R. Ramos-Barrado and C. Julien, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2003, **98**, 185-189.
134. K. Zaghieb, A. Mauger, J. B. Goodenough, F. Gendron and C. M. Julien, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 3740-3747.
135. D. Y. Wang, C. Y. Ouyang, T. Drezen, I. Exnar, A. Kay, N. H. Kwon, P. Guerec, J. H. Miners, M. K. Wang and M. Gratzel, *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, A225-A229.
136. J. Kim, Y. U. Park, D. H. Seo, S. W. Kim and K. Kang, *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, A250-A254.
137. R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**, 751-767.
138. F. Menil, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1985, **46**, 763-789.
139. A. Losey, J. Rakovan, J. M. Hughes, C. A. Francis and M. D. Dyar, *Canadian Mineralogist*, 2004, **42**, 1105-1115.
140. R. Ingalls, *Physical Review*, 1964, **133**, A787.
141. A. Nyten and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 1327-1330.
142. E. T. H.A. Jahn, *Royal Society of London Series A* 1937, **161**.
143. Z. X. Nie, C. Y. Ouyang, J. Z. Chen, Z. Y. Zhong, Y. L. Du, D. S. Liu, S. Q. Shi and M. S. Lei, *Solid State Communications*, 2010, **150**, 40-44.
144. Z. G. Liu, D. W. Dong, M. L. Liu, Y. Sui, W. H. Su, Z. N. Qian and Z. Li, *Hyperfine Interactions*, 2005, **163**, 13-27.
145. W. Eventoff, R. Martin and D. R. Peacor, *American Mineralogist*, 1972, **57**, 45-&.
146. W. L. Bragg and G. B. Brown, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 1926, **63**, 538-556.
147. M. Kopec, A. Yamada, G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, A. Mauger, F. Gendron and C. M. Julien, *Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 1154-1163.
148. G. Kobayashi, A. Yamada, S. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno and H. Miyashiro, *Journal of Power Sources*, 2009, **189**, 397-401.
149. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada and J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, 1609-1613.
150. M. S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij and N. A. Chernova, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 3362-3379.
151. A. Eftekhari, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**, A1456-A1460.
152. S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi and A. Yoshino, *Journal of Power Sources*, 2001, **97-8**, 430-432.
153. K. D. M. Harris and M. Tremayne, *Chemistry of Materials*, 1996, **8**, 2554-2570.
154. V. R. Albertini, P. Perfetti, F. Ronci, P. Reale and B. Scrosati, *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 27-29.

155. M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier and J. M. Tarascon, *Electrochimica Acta*, 2002, **47**, 3137-3149.
156. R. R. Chianelli, J. C. Scanlon and B. M. L. Rao, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1978, **176**, 114-114.
157. J. R. Dahn and R. R. Haering, *Solid State Communications*, 1981, **40**, 245-248.
158. Y. Geronov, T. Tomov and S. Georgiev, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1975, **5**, 351-358.
159. C. H. W. Jones, P. E. Kovacs, R. D. Sharma and R. S. McMillan, *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**, 4325-4329.
160. O. Mao, R. A. Dunlap, I. A. Courtney and J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**, 4195-4202.
161. J. B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaim and F. Baudalet, *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, A606-A610.
162. A. Yamada and S.-C. Chung, *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**, A960-A967.
163. U. D. Altermatt and I. D. Brown, *Acta Cryst.*, 1987, **A43**, 125.



---

## ***Les phosphates de structure olivine $\text{LiMPO}_4$ ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) comme matériau actif d'électrode positive d'accumulateurs Li-ion.***

Ce mémoire est consacré à la recherche de matériaux d'électrode positive pour batteries *Li-ion* et plus particulièrement aux phases de type olivine :  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  et  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$  obtenues par voie céramique. Une étude des propriétés physico-chimiques et structurales de ces composés a été réalisée par les techniques classiques de la Chimie du Solide et de la Science des Matériaux : spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , microscopie MEB et diffraction des rayons X. L'objectif de cette étude est d'identifier et de comprendre les mécanismes de réaction lors du cyclage de la batterie qui peuvent améliorer ou limiter les performances de la batterie.

Cette étude a permis de montrer la complémentarité de la spectrométrie Mössbauer et de la diffraction des rayons X pour l'analyse des mécanismes d'oxydo-réduction mis en jeu dans les réactions électrochimiques. A partir du mécanisme biphasé bien connu de  $\text{LiFePO}_4$ , des mécanismes électrochimiques en trois étapes et les phases formées lors du cyclage ont été identifiés pour les phases substituées au manganèse. L'aptitude de ces composés à fonctionner comme matériaux d'électrode positive de batteries Li-Ion de puissance a été démontrée par des cyclages à longue durée à différentes températures et vitesses de cyclage.

---

**MOTS-CLES :** *LiFePO<sub>4</sub>, Batterie lithium-ion, Electrode positive, Olivine, Operando, Mécanismes réactionnels, Spectrométrie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe, phosphates*

---

## ***Phosphates of olivine structure $\text{LiMPO}_4$ ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) as positive electrode for Li-ion batteries.***

This thesis is devoted to finding positive electrode materials for *Li-ion* batteries and more particularly compounds of olivine type:  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  and  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ . An in-depth study of their physicochemical and structural properties was done combining Solid State Chemistry and Material Sciences techniques: Mössbauer spectrometry of  $^{57}\text{Fe}$ , microscopy SEM and X-ray diffraction. The aim of this study is to identify and understand the electrochemical mechanism during the cycling of the battery that can enhance or limit the battery performance.

This study has shown the complementarity of Mössbauer spectrometry and X-ray diffraction to analyze the redox mechanisms involved into the electrochemical reactions. From the well-known two-phase mechanism of  $\text{LiFePO}_4$ , electrochemical mechanisms in three steps and phases formed during cycling have been identified for phase substituted manganese. The ability of these compounds to be used as positive electrode materials for powerful Li-Ion batteries was demonstrated by long-term cycling at different temperatures and rates of cycling.

---

**KEYWORDS :** *LiFePO<sub>4</sub>, Lithium-ion battery, Positive electrode, Olivine, Operando, Reaction mechanisms, <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrometry, phosphates*

---

**DISCIPLINE :** Chimie des matériaux

---

**Université Montpellier II – Sciences et techniques du Languedoc**

Institut Charles Gerhardt – Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME)

(UMR 5253 CNRS - UMII - ENSCM - UMI)

Place Eugène Bataillon, CC1502

34095 Montpellier cedex 5

France