



HAL
open science

Étude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux nanostructurés à base de fer préparés par chimie douce et utilisables comme électrodes positives d'accumulateurs au lithium

Charlotte Benoit

► **To cite this version:**

Charlotte Benoit. Étude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux nanostructurés à base de fer préparés par chimie douce et utilisables comme électrodes positives d'accumulateurs au lithium. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00257269

HAL Id: tel-00257269

<https://theses.hal.science/tel-00257269>

Submitted on 18 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

n° d'ordre : 8707

THESE

Présentée par

Charlotte BENOIT

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI

Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

Sujet :

ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE NOUVEAUX MATERIAUX NANOSTRUCTURES A BASE DE FER PREPARES PAR CHIMIE DOUCE ET UTILISABLES COMME ELECTRODE POSITIVE D'ACCUMULATEURS AU LITHIUM

Directeur de thèse : Professeur Patrick Berthet

Soutenue le 11 Juillet 2007 devant le jury composé de :

M. Pierre GARNIER	Professeur, Université d'Évry	Rapporteur
M. Dominique GUYOMARD	Directeur de recherche, CNRS Nantes	Rapporteur
M. Jean-Jacques GIRERD	Professeur, Université Paris Sud	Président
M. Patrick BERTHET	Professeur, Université Paris Sud	Examineur
M. Sylvain FRANGER	MCF, Université Paris Sud	Examineur
M. Christian JULIEN	Ingénieur de recherche, CNRS Paris	Examineur

Thèse préparée au
Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide, ICMMO, Université Paris XI, Orsay

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide (LPCES-ICMMO UMR 8182) de l'Université Paris Sud à Orsay. Je souhaite donc remercier M. Jean-Jacques Girerd, directeur de l'ICMMO, qui a également présidé le jury, M. Alexandre Revcolevschi, ancien directeur du LPCES et M. Patrick Berthet, directeur actuel de l'équipe de recherche LPCES, pour m'avoir accueilli pour ces trois années de thèse.

Je suis très reconnaissante envers M. Dominique Guyomard (CNRS, Nantes) et M. Pierre Garnier (Université d'Évry – Val d'Essonne) qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier M. Christian Julien (Université Paris VI) pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse. Je les remercie tous les trois pour toutes leurs remarques constructives apportées.

M. Patrick Berthet, Professeur à l'Université Paris Sud, a accepté d'être directeur de thèse. Il a fait preuve d'une grande confiance à mon égard et je l'en remercie. Son œil neuf a permis une prise de recul sur le sujet et ses conseils ont été très précieux notamment pour le dénouement très magnétique de ce travail de recherche.

Je remercie aussi très sincèrement et chaleureusement M. Sylvain Franger, Maître de Conférence à l'Université Paris Sud, d'avoir co-dirigé cette thèse. Il a toujours su être un maître du conseil, d'une grande disponibilité. Ses larges compétences ainsi que son réseau de connaissance ont été précieux et ont pu donner une telle envergure à ce sujet de thèse. L'encadrement dont j'ai bénéficié aura été parfait, aussi bien scientifiquement qu'humainement. Il y aura toujours un bloc de "Loukoum"(si possible à la rose) à la maison pour toi!

Parmi ces précieux contacts, le LESCO du CNRS de Thiais, avec Jean-Pierre Pereira-Ramos, Patrick Soudan, Rita Baddour et les thésards Christelle Navone et Jean-Baptiste Ducros, a été ma deuxième maison pour les cyclages électrochimiques. Je les remercie grandement de leur accueil. Une autre terre d'accueil pour les cyclages : au CEA de Grenoble avec Carole Bourbon, merci pour le temps consacré à ces travaux.

Je tiens également à remercier Jean-Claude Badot, ingénieur de recherche au CNRS (Paris). Les essais que vous avons pu réaliser sur les échantillons de LiFePO₄ en spectroscopie d'absorption diélectrique ont été tardifs et sont ainsi un peu trop "frais" pour figurer dans ce manuscrit mais pourraient donner prochainement un très bon complément à cette étude.

Je conserverais un souvenir spécial de nos responsables de la microscopie M. Christian Haut et M. François Brisset. Je les remercie de m'avoir formé sur les microscopes électroniques à balayage et en transmission et ils m'ont ainsi permis de découvrir la magie de l'infiniment petit.

Je tiens à remercier tous les autres membres du Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide : M. Jacques Berthon, M. Raphaël Haumont, Mme Loreynne Pinsard-Gaudart, M. Pierre Millet ... chacun m'a aidé à poser une brique de ce travail.

Un remerciement spécial va à Elisabeth Bourdon, secrétaire-gestionnaire du LCPES, elle a toujours fait preuve d'une grande patience à mon égard pour l'élaboration de bons de commandes et autres missions dans ces méandres administratifs.

J'ai vécu de bien bons moments au sein du LCPES, grâce à tous ceux déjà cités et bien d'autres : Guy Dalhenne, Nita Dragoe, Matthieu Lancry, Jean-Bernard Lapeyre, Bertrand Poumellec, Romuald Saint-Martin, M. Ramanathan Suryanarayanan...

Enfin, je remercie tous les thésards et anciens thésards du laboratoire, stagiaires et post-docs croisés: Nadège, Karim, Surjeet, Sue, le groupe des "Roumains" bien sûr avec qui je garderai de très nombreux souvenirs et que j'ai été enchantée de découvrir (Bogdan, Carmen, Catalin, Claudia, Cristi 1 et 2, Gabriela, Luminita, Mihaela et Oana). Moi qui comptait parfois pour une demi-roumaine lors des réunions, je garde le regret de n'avoir pas plus enrichi mon vocabulaire...

Je n'oublie pas non plus mes parents que je remercie infiniment pour leur soutien depuis mes premiers jours.

Mention spéciale pour « mon mari Tickch' » : فهد

A tous: merci, thanks, gracia, mulțumesc, شكر 감사해요 ...

I	INTRODUCTION GENERALE.....	3
II	Oxyhydroxydes de fer FeOOH.....	7
II.A	Introduction	7
II.A.1	<i>Généralités sur les oxydes et oxyhydroxydes de fer</i>	7
II.A.2	<i>Voies d'obtention des composés.....</i>	9
II.A.3	<i>État des études électrochimiques sur quelques phases à base de fer</i>	10
II.A.4	<i>Matériaux choisis pour l'étude.....</i>	14
II.B	Akaganéite β-FeOOH.....	17
II.B.1	<i>Rappels de structure.....</i>	17
II.B.2	<i>Synthèse de β-FeOOH.....</i>	18
II.B.3	<i>Propriétés électrochimiques.....</i>	23
II.B.3.1	<i>Matériau de départ.....</i>	26
II.B.3.2	<i>Essai de modification de la conductivité électrique.....</i>	28
II.B.3.3	<i>Modification de la mobilité ionique : dopage de la structure par le cobalt.....</i>	33
II.B.4	<i>Conclusion sur β-FeOOH</i>	37
II.C	Lépidocrocite γ-FeOOH.....	38
II.C.1	<i>Rappels de structure.....</i>	38
II.C.2	<i>Synthèse de γ-FeOOH</i>	39
II.C.3	<i>Propriétés électrochimiques.....</i>	43
II.C.3.1	<i>Matériau de départ.....</i>	43
II.C.3.2	<i>Modification de la conductivité électrique: utilisation de noir d'acétylène.....</i>	47
II.C.3.3	<i>Modification de la mobilité ionique : dopage de la structure par le cobalt.....</i>	48
II.D	Conclusion.....	51
III	Phosphate de fer lithié LiFePO₄.....	53
III.A	Introduction	53
III.B	Synthèses et caractérisations	59
III.B.1	<i>Synthèse hydrothermale à partir de fer (II).....</i>	59
III.B.1.1	<i>Mode opératoire classique.....</i>	60
III.B.1.2	<i>Recuit sous CO/CO₂.....</i>	62
III.B.1.3	<i>Enrobage au carbone par ajout d'amidon.....</i>	64
III.B.2	<i>Synthèse hydrothermale complexe fer-NTA.....</i>	73
III.B.2.1	<i>Synthèse de base.....</i>	73
III.B.2.2	<i>Effet du refroidissement</i>	73
III.B.2.3	<i>Enrobage au carbone par ajout d'amidon.....</i>	74
III.B.3	<i>Synthèse par activation mécanique</i>	84
III.B.3.1	<i>Protocole expérimental.....</i>	84
III.B.3.2	<i>Ajout d'amidon</i>	85
III.B.4	<i>Synthèse par co-précipitation.....</i>	85
III.B.4.1	<i>Chimie des solutions rappels</i>	86
III.B.4.2	<i>Co-précipitation « simple »</i>	89
III.B.4.3	<i>Recuit sous atmosphère réductrice contrôlée</i>	90
III.B.4.4	<i>Co-précipitation avec complexant</i>	92
III.B.4.5	<i>Ajout de conducteur électronique en solution</i>	95
III.B.4.6	<i>Ajout d'amidon par activation mécanique</i>	96
III.B.4.7	<i>Co-précipitation électrochimique</i>	101
III.C	Récapitulatif des synthèses étudiées.....	105

III.D	Comportement électrochimique	108
III.D.1	<i>Premiers cycles de charge – décharge à courant imposé (chronopotentiométrie).....</i>	<i>108</i>
III.D.1.1	LiFePO ₄ préparé par synthèse hydrothermale avec précurseur au fer (II) (HY-II).....	108
III.D.1.2	LiFePO ₄ par synthèse hydrothermale au complexe fer – NTA (HY-NTA)	110
III.D.1.3	LiFePO ₄ préparé par activation mécanique (MA).....	111
III.D.1.4	LiFePO ₄ préparé par co-précipitation (CP).....	114
III.D.2	<i>Discussion.....</i>	<i>118</i>
III.E	Étude comparée sur les variations d'enrobage.....	125
III.E.1	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>126</i>
III.E.2	<i>Microscopie électronique à transmission</i>	<i>126</i>
III.E.3	<i>BET.....</i>	<i>127</i>
III.E.4	<i>Spectroscopie Raman.....</i>	<i>130</i>
III.E.5	<i>Microscopie à force atomique (AFM).....</i>	<i>132</i>
III.E.5.1	Imagerie AFM.....	133
III.E.5.2	AFM à pointe conductrice.....	135
III.E.6	<i>Spectroscopie d'impédance</i>	<i>138</i>
III.E.7	<i>Performances de cyclages.....</i>	<i>139</i>
III.F	Discussion	141
IV	Conclusion générale	145
V	Annexes.....	149
V.A	Diffraction des rayons X.....	149
V.A.1	<i>Appareillage.....</i>	<i>149</i>
V.A.2	<i>Diffractogrammes de référence</i>	<i>150</i>
V.B	Microscopies	151
V.B.1	<i>MEB.....</i>	<i>151</i>
V.B.2	<i>MET.....</i>	<i>151</i>
V.C	Analyses élémentaires.....	152
V.C.1	<i>Quantification par ICP.....</i>	<i>152</i>
V.C.2	<i>Dosage chimique du fer par le dichromate de potassium.....</i>	<i>152</i>
V.C.3	<i>Dosage du cobalt par spectrophotométrie UV-visible.....</i>	<i>153</i>
V.C.4	<i>Quantification par EDX.....</i>	<i>153</i>
V.D	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	154
V.E	Spectroscopies	155
V.E.1	<i>Spectroscopie Mössbauer ⁵⁷Fe.....</i>	<i>155</i>
V.E.2	<i>Raman.....</i>	<i>156</i>
V.F	Surfaces.....	156
V.F.1	<i>BET.....</i>	<i>156</i>
V.F.2	<i>AFM.....</i>	<i>159</i>
V.G	Électrochimie.....	161
V.G.1	<i>Cyclages galvanostatiques.....</i>	<i>161</i>
V.G.2	<i>Spectroscopie d'impédance</i>	<i>162</i>
VI	Références bibliographiques	167

I INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, avec l'essor des nouvelles technologies (ordinateurs portables, téléphonie mobile, lecteurs nomades...), de nouveaux besoins en sources d'énergie miniatures sont apparus. La diminution de la taille et du poids des batteries est nécessaire pour pouvoir alimenter des appareils portatifs de plus en plus petits.

Les gains espérés, en terme de puissance disponible, passent par l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes, principalement pour la positive. A titre d'exemple, des programmes de simulation prédisent que la densité d'énergie d'un accumulateur plastique à ions lithium LiCoO_2/C , avoisinant aujourd'hui les 200 Wh/kg, augmenterait de seulement 15% si l'on doublait ou triplait la capacité de l'électrode négative, mais de 57% si l'on doublait la capacité de l'électrode positive.

Les critères de choix d'un composé d'insertion dépendent de la technologie considérée (Li métal, Li-ion, électrolyte gélifié ou liquide...) et des applications envisagées pour la batterie (voltage, puissance, durée de vie...).

Les composés cathodiques les plus étudiés sont des matériaux lamellaires comme LiCoO_2 (quasiment le seul actuellement commercialisé) et LiNiO_2 . L'utilisation de ce dernier, qui présente pourtant des capacités supérieures à LiCoO_2 , a toujours été différée pour des problèmes d'instabilité à l'état chargé liés à une réaction fortement exothermique en présence d'électrolytes organiques. Afin de combiner le meilleur des oxydes lamellaires à base de Co et/ou de Ni et d'éliminer les problèmes de sécurité, tout un travail de chimie de substitution a été initié. Rapidement, des systèmes monosubstitués ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) ont vu le jour, puis des systèmes bi-, tri-, voire poly-substitués sont également apparus ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_{y/2}\text{Ti}_{y/2}\text{O}_2$) avec pour ces derniers des avantages considérables tant au niveau de leur stabilité structurale que de leur stabilité chimique (absence de réaction exothermique).

Le composé lamellaire LiMnO_2 , identifié depuis longtemps comme étant l'un des composés les plus prometteurs d'un point de vue économique, n'a pu être synthétisé que récemment par une réaction d'échange ionique à partir de NaMnO_2 . Ses performances s'avèrent cependant peu attrayantes en raison d'une transformation non réversible de sa structure lamellaire vers une structure cubique lors de cycles répétés d'insertion/désinsertion du lithium. Grâce à

l'élaboration récente de composés substitués $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, les performances électrochimiques ont pu être améliorées, mais l'ajout d'un substituant M (Cr, Co, Ni...) pénalise ce type de matériaux en terme de coût et de toxicité.

En dehors des oxydes lamellaires, le spinelle LiMn_2O_4 est considéré comme le composé d'insertion idéal, en raison de son faible coût et de sa non toxicité. Pourtant il n'est toujours pas utilisé à cause de ses performances médiocres au stockage et en cyclage à 55°C , température à laquelle un phénomène de dissolution du spinelle apparaît. Grâce à une double substitution partielle du manganèse par l'aluminium et de l'oxygène par le fluor, couplée à une passivation de la surface, la tenue en température de ce composé a pu être considérablement améliorée mais les procédés de fabrication d'un tel matériau s'en trouvent compliqués ce qui reste pénalisant pour une commercialisation.

Dans cette recherche de nouveaux matériaux alternatifs, les composés à base de fer présentent des avantages indéniables : faible coût, abondance relative de l'élément « fer », faible toxicité, potentiels de fonctionnement compris entre 2,5 et 3,5 V/Li (ce qui les rend stables dans la majorité des électrolytes usuels). Nous avons donc choisi d'étudier, au cours de ce travail, les oxyhydroxydes de fer, dont la capacité théorique est très élevée (300mA.h.g^{-1}) ainsi que le phosphate de fer lithié (capacité théorique = 170mAh.g^{-1}) (Figure I-1).

Pour les oxyhydroxydes de fer, dont la capacité théorique est très élevée (300mA.h.g^{-1}), le potentiel redox est situé vers 2,5V (vs Li/Li^+). Ce potentiel permet une utilisation dans les électrolytes les plus classiques. Ces composés sont stables à l'air et dans le temps, sous forme de poudre, peu réactifs et présentent une faible toxicité. Leur inconvénient essentiel est qu'il s'agit de phases non lithiées : ils doivent donc être couplés dans l'accumulateur à une anode lithiée : lithium métal, Li_3N ... Pour des problèmes de sécurité, le lithium métal est de moins en moins employé (notamment, à cause de sa forte réactivité vis-à-vis de l'air et du fait de la croissance dendritique du lithium, à sa surface, lors de la recharge de la batterie).

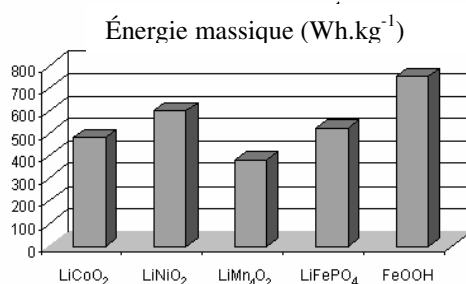


Figure I.1 : Énergie massique pour différents composés de cathode

La deuxième partie de ce travail s'est portée sur un matériau très prometteur : le phosphate de fer lithié, LiFePO_4 . Il a été, en effet, démontré par Goodenough et al. que la présence de tétraèdres XO_4 (avec $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$), dans une structure polyanionique, stabilisait le métal de transition qui possède alors un potentiel plus positif. [Padhi-1997-b] Le fer étant ici couplé à un tétraèdre PO_4 , le potentiel obtenu est de 3,5 V (vs Li/Li^+). Les phosphates sont en outre connus pour être peu toxiques. Un double intérêt d'efficacité et de respect de l'environnement qui fait de LiFePO_4 un matériau très intéressant pour la nouvelle génération des batteries Lithium – ion.

Toutefois, ce composé naturel, LiFePO_4 (triphylite), reste encore pénalisé par une conductivité globale encore trop limitée pour des applications à température ambiante.

C'est pourquoi, nous avons mis en œuvre, au cours de cette étude, plusieurs séries de synthèses utilisant des procédés différents afin d'améliorer et d'optimiser le matériau LiFePO_4 et de le rendre utilisable dans une batterie fonctionnant à température ambiante, à des régimes soutenus.

L'utilisation d'un conducteur électronique (comme le graphite) permet d'améliorer la conductivité globale mais l'ajout d'un matériau non électrochimiquement actif conduit à une perte d'efficacité massique pour le mélange. Par contre, si l'ajout est fait pendant la synthèse, de sorte que le carbone recouvre de façon optimale (dépôt homogène, quantité plus faible) les grains de matière active, l'effet obtenu est plus important. [Prosini-2001] [Ravet-2001]

La génération d'une couche fine de carbone à la surface des grains permet ainsi une amélioration notable de la conductivité du matériau tout en ajoutant peu de masse non active (quelques % de carbone sont suffisants pour produit un effet). [Huang-2001] L'enrobage sera discuté largement dans le chapitre consacré à LiFePO_4 . Pour les oxyhydroxydes de fer, cette technique est plus difficilement transposable puisque ces composés ne sont pas stables au-delà de 300°C , température insuffisante pour générer un carbone conducteur, in situ.

D'autre part, les utilisateurs souhaitent avoir des batteries qui puissent se recharger rapidement. Cela suppose que les matériaux d'électrode soient capables de fonctionner à forts régimes (utilisable à des vitesses de charges élevées). Or, dans ces systèmes électrochimiques spécifiques que sont les électrodes à insertion, c'est la diffusion du lithium dans le réseau hôte qui demeure l'étape cinétiquement limitante. Dans les matériaux à base de fer, elle est connue pour être particulièrement lente.

Le contournement de cette cinétique de diffusion très modeste pourrait passer par la réduction des tailles de particules de matière active. Cet effet (bénéfique) a déjà été mis en évidence sur LiMn_2O_4 . [Lu-2001]

C'est notamment la perte de volume utile qui sera limitée en réduisant la taille des particules. Dans un grain, en effet, le volume efficace pour la diffusion du lithium (surtout si elle est très lente) est d'autant plus élevé que la particule est petite.

Un important travail de synthèse a donc été mis en place au cours de cette étude afin de satisfaire le cahier des charges que nous nous sommes fixés. Les synthèses réalisées utilisent des matériaux peu onéreux et le parti pris est celui de la simplicité des protocoles. Les modes de synthèse choisis utilisent des faibles températures et des temps de chauffage relativement courts ce qui contribue, au-delà des morphologies variées que nous souhaitons obtenir (notamment pouvoir avoir accès à des nanograins), à rendre ces procédés intéressants d'un point de vue économique.

II Oxyhydroxydes de fer FeOOH

II.A Introduction

II.A.1 Généralités sur les oxydes et oxyhydroxydes de fer

Treize oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer sont connus à ce jour. Dans le cas des oxyhydroxydes, certains sont présents dans le milieu naturel (comme α -FeOOH, γ -FeOOH et plus occasionnellement β -FeOOH) et d'autres sont obtenus uniquement en laboratoire, avec des conditions de synthèse plus ou moins sévères (comme ε -FeOOH, élaboré sous haute pression, à 80 kbar, et à température élevée relativement 400°C [Pernet-1973]). Dans le cas des oxydes, les trois plus connus sont l'hématite (α Fe₂O₃), la maghémite (γ Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄). Ces variétés sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau II.A-1).

Oxyhydroxydes	Oxydes
α FeOOH : goethite	α Fe ₂ O ₃ : hématite
β FeOOH : akaganéite	γ Fe ₂ O ₃ : maghémite
γ FeOOH : lépidocrocite	Fe ₃ O ₄ : magnétite
δ FeOOH : feroxyhyte	

Tableau II.A-1: Oxyhydroxydes et oxydes de fer – composés sélectionnés

La structure cristalline de ces composés du fer et de l'oxygène diffère essentiellement par l'arrangement des octaèdres qui composent l'ossature du réseau.

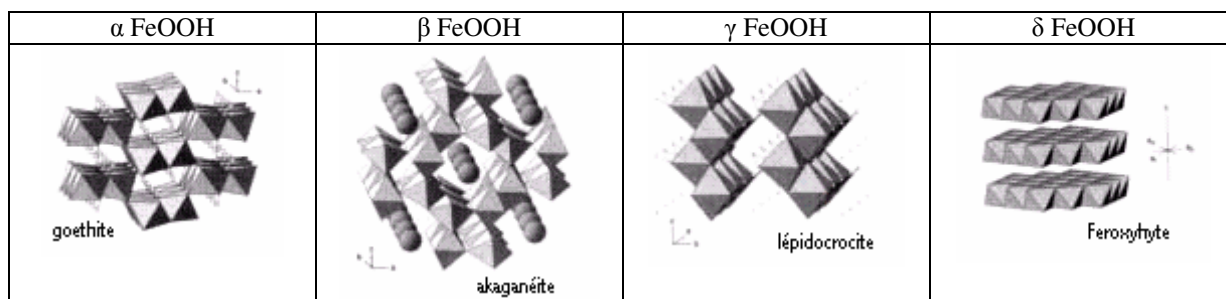


Figure II.A-2: Structure des oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000)

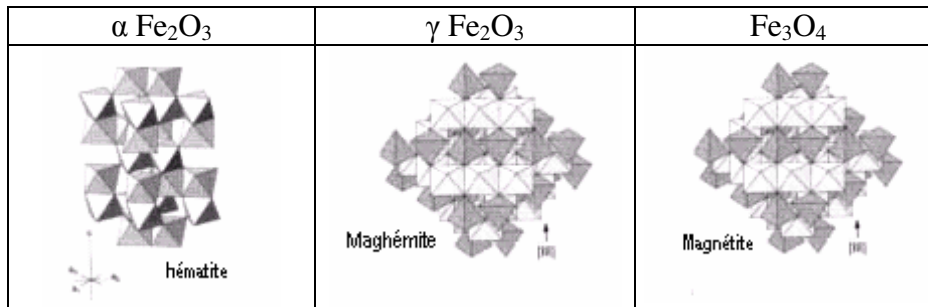


Figure II.A-3: Structure des oxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000)

Ces structures, représentées dans la Figure II.A-2 et Figure II.A-3, ci-dessus, peuvent être brièvement décrites de la façon suivante (d'après [Schwertmann-1991]):

- Pour la goethite, deux doubles bandes sont reliées par les sommets de manière à former un tunnel d'octaèdres (2 x 1) traversé par les ponts « hydrogène » (les tunnels dans la goethite sont juste assez larges pour laisser passer des protons).
- L'akaganéite contient des canaux liés par des doubles octaèdres, résultant de réarrangements. Ces canaux (2 x 2) sont stabilisés par une contribution variable d'eau et d'ions chlorure.
- La lépidocrocite est formée de doubles bandes d'octaèdres partageant leurs arêtes en formant des couches en zig-zag, reliées entre elles par des liaisons hydrogène.
- la ferroxhyte a une structure découlant de l'hématite (hexagonal compact) consistant en des plans d'oxygène. Les ions Fe^{3+} sont situés dans les interstices octaédriques de périodicité selon $z = 2$ ($c = 0,46\text{nm}$).
- L'hématite est constituée de couches d'octaèdres $[\text{FeO}_6]$ liées par des faces et des arêtes (à la manière de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Deux tiers des octaèdres contiennent un atome de fer (III). La mise en commun des électrons est faite grâce une petite distorsion des octaèdres causée par le déplacement régulier des ions fer. La distorsion et l'absence de liaison hydrogène conduisent à une structure compacte, ce qui induit une densité élevée pour ce composé.
- La magnétite a une structure cubique (spinnelle inverse). Dans la magnétite, les positions tétraédriques sont occupées par des atomes de fer (III) et les positions octaédriques sont partagées entre les atomes de fer (II) et (III). Pour la maghémite, seulement 5/6 du total des positions sont occupées par des atomes de fer (III) (toutes les positions tétraédriques et 2/3 des positions octaédriques, les positions restantes sont vides soit: $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{tetra}}[\text{Fe}^{\text{III}}_{5/3}\square_{1/3}]_{\text{octa}}\text{O}_4$ La maghémite peut avoir deux symétries différentes suivant la position de ces lacunes : elle est soit quadratique, soit cubique.

Pour les oxyhydroxydes (composés qui seront essentiellement étudiés dans cette partie), quelques données cristallographiques sont d'ores et déjà regroupées dans le Tableau II.A-4 :

	α FeOOH	β FeOOH	γ FeOOH	δ FeOOH
Système cristallin	Orthorhombique	Quadratique	Orthorhombique	Hexagonal
Groupe d'espace	Pbnm (62)	I4/m (87)	Bbmm (63)	P312 (149)
Paramètres de maille (Å)	a = 4,608 b = 9,956 c = 3,0215	a = 10,535 c = 3,030	a = 12,520 b = 3,873 c = 3,071	a = 2,941 c = 4,49
Fiche JCPDS utilisée comme référence	29-0713	34-1266	44-1415	13-0087

Tableau II.A-4 : Oxyhydroxydes de fer – systèmes cristallins et caractéristiques

Les structures détaillées de ces composés seront données systématiquement dans les paragraphes correspondants.

II.A.2 Voies d'obtention des composés

De nombreux modes de synthèse sont répertoriés dans la littérature, nous nous limiterons ici à donner un schéma général de correspondance (représenté Figure II.A-5) entre ces différentes phases :

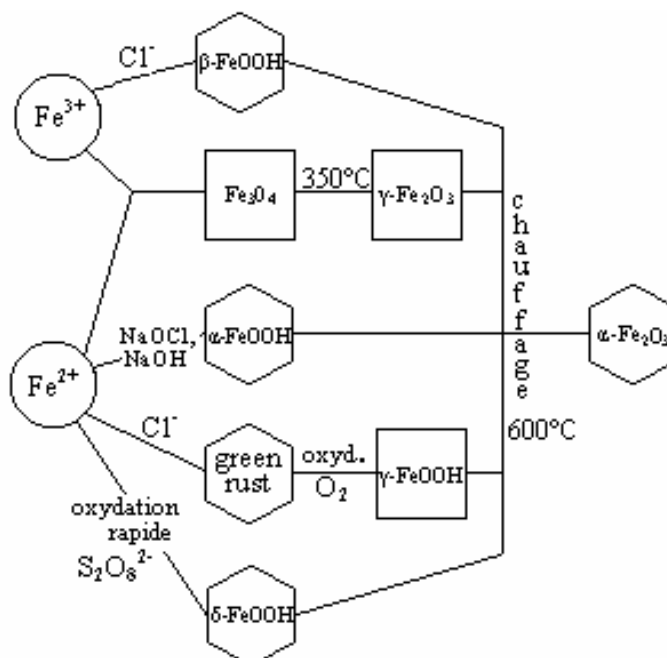


Figure II.A-5 Formation d'oxyhydroxydes et oxydes de fer

Les composés sont généralement obtenus par précipitation ou co-précipitation et, à la vue des quelques données de solubilité disponibles dans la littérature (présentée dans le Tableau

II.A-6, ci-dessous), on s'attend à avoir des réactions systématiquement quantitatives en solution aqueuse:

	α FeOOH	β FeOOH	γ FeOOH	δ FeOOH	α Fe ₂ O ₃	γ Fe ₂ O ₃
produit de solubilité pK_s	43,3-44,0	inconnu	40,6-42,5	inconnu	42,2-43,3	40,5

Tableau II.A-6 Valeurs des produits de solubilité des oxydes et oxyhydroxydes de fer, d'après Mohr et al. (1972) à température ambiante

Là encore, les détails des synthèses envisagées dans cette étude seront donnés dans les paragraphes relatifs à chaque composé. On peut remarquer la forte filiation qui existe entre toutes ces phases et la tendance mutuelle à se transformer en α -Fe₂O₃, phase à priori la plus stable thermodynamiquement.

II.A.3 État des études électrochimiques sur quelques phases à base de fer

Dans la littérature, certains de ces composés ont déjà été partiellement étudiés.

- α -FeOOH

Dérivé de la structure de α -FeOOH, Jain et al. ont synthétisé un oxyhydroxyde amorphe (Na_{0,01}Fe(OOH)_{0,99}) développant une capacité intéressante de 260 mA.h.g⁻¹ pour le premier cycle à C/100 (ce qui correspond à plus de 0,7 lithium échangeables) [Jain-2003]. Une polarisation importante (~ 1 V) entre la décharge et la charge de ce matériau (même à régime très lent, C/100) peut être observée (Figure II.A-7). Ceci montre que la diffusion du lithium dans ce matériau doit être particulièrement lente (faible coefficient de diffusion) et gênée (contraintes cristallographiques). Ceci s'explique sans doute par la faible dimension des tunnels (2 x 1) qui doivent s'accommoder assez mal de l'insertion d'ions lithium.

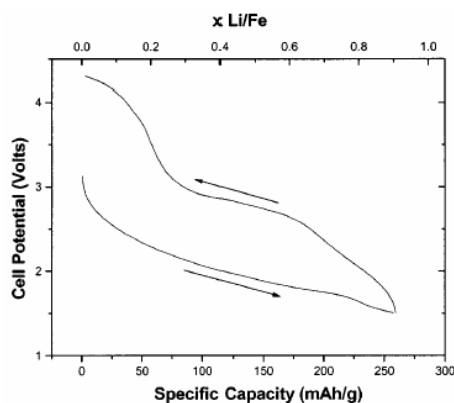


Figure II.A-7

Courbes de décharge et charge pour le matériau Na_{0,01}Fe(OOH)_{0,99} à C/100 (62 μ A/cm²) d'après Jain et al. *Journal of the Electrochemical Society* **150(6) A806-A810 (2003)**

Il semble, dès lors que cette structure ne soit pas très adaptée pour l'insertion réversible de lithium et ne sera donc pas étudiée par la suite dans ce travail de recherche.

- β -FeOOH

Concernant, β -FeOOH, Amine et al. ont démontré, par des mesures d'énergie de liaison, que l'insertion du lithium se faisait bien à l'intérieur de la structure. D'autre part, le lithium formerait, dans la structure, des liaisons purement ioniques, expliquant ainsi la bonne réversibilité du processus électrochimique d'insertion et désinsertion [Amine-1999].

De plus, la maille cristallographique de l'akaganéite est formée de tunnels (2 x 2), qui s'accommodent mieux de l'entrée d'ions lithium (comparée à la structure précédente où les tunnels sont plus petits). La présence d'ions chlorure dans la maille (entre 5 et 20 % d'occupation des canaux) peut néanmoins se révéler néfaste à une bonne cyclabilité du matériau puisque cela bloque l'accès pour le lithium.

Les performances obtenues en cyclage sont près de 210 mA.h.g^{-1} réversibles pour l'équipe de Amine et al. , avec une densité de courant de 0.1 mA.cm^{-2} (Figure II.A-9). Funabiki et al. annoncent une capacité spécifique de 185 mA.h.g^{-1} pour le deuxième cycle à C/10 [Funabiki-2003] avec un effet positif possible de la diminution de la taille des particules (Figure II.A-8).

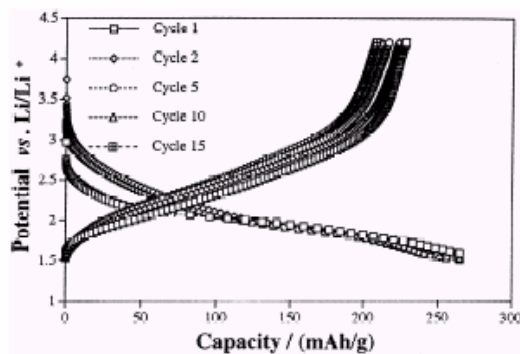


Figure II.A-8: Courbe de charge et décharge de β -FeOOH. électrolyte 1 M LiClO_4 dans $2 \text{ EC} + 2 \text{ DMC} + \text{ DEC}$ –densité de courant $0,1 \text{ mA/cm}^2$

d'après K. Amine et al. *Journal of Power Sources* **81-82** (1999) p.221-223

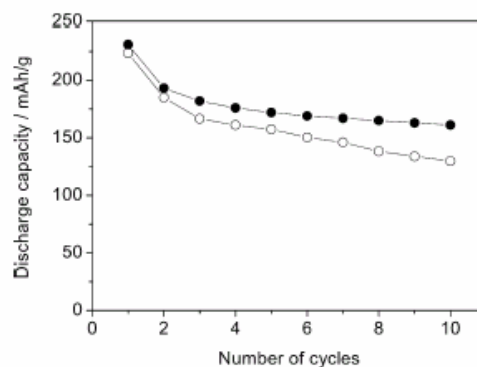


Figure II.A-9: Performance en cyclage d'électrodes de β -FeOOH très cristallisées (\circ) ou faiblement cristallisées (\bullet)

d'après A. Funabiki, et al. *Journal of Power Sources*, **119-121** (2003) p.290-294

Cette structure possède donc de réels atouts pour l'insertion réversible du lithium à condition de maîtriser le taux d'insertion d'ions chlorure dans la maille et de travailler à faibles régimes (la diffusion reste limitante au vu de la polarisation importante observée entre la charge et la décharge (Figure II.A-8))

- γ -FeOOH

γ -FeOOH possède une structure en couches, reliées par des atomes d'hydrogène. L'insertion des ions lithium dans le réseau hôte peut donc être difficile. Ainsi, Hwang et al. proposent d'intercaler des molécules organiques dérivées de l'aniline pour favoriser l'écartement de ces couches et améliorer ainsi la diffusion du lithium [Hwang-1998]. Les performances électrochimiques du matériau ainsi obtenu sont assez moyennes (Figure II.A-10).

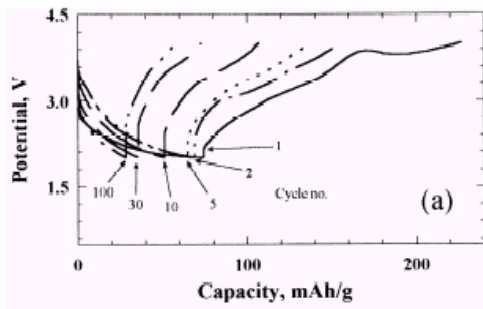


Figure II.A-10: γ -FeOOH(an) : Évolution de courbe de cyclage en fonction du nombre de cycle, à $0,2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

d'après K.S. Hwang et al., *Journal of Power Sources* **75** (1998) p.13-18

La capacité du premier cycle est de $80\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une densité de courant imposé de $0,2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et devient inférieure à $60\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ après 10 cycles. Cette faible capacité obtenue peut s'expliquer par un manque d'espace suffisant entre les octaèdres $[\text{Fe}-\text{O}_6]$ pour que le lithium puisse diffuser.

Une phase de structure cristalline orthorhombique, similaire à γ -FeOOH, a été également étudiée. [Kanno-1996] Il s'agit de l'oxyde mixte LiFeO_2 . Cette phase a été synthétisée par une réaction d'échange d'ions entre γ -FeOOH et LiOH (sans pour autant mener à une phase pure : on trouve en effet quelques traces de α - LiFeO_2 dans le produit final). Ce composé présente des performances électrochimiques assez modestes avec $0,4\text{Li}^+$ échangeables pour le premier cycle et $0,3\text{Li}^+$ après 10 cycles (avec un régime de $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), comme illustré sur la Figure II.A-11.

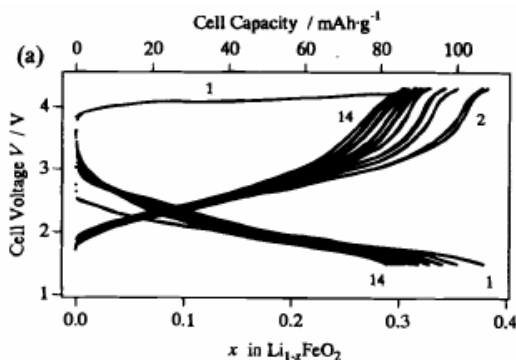


Figure II.A-11: Courbe de charge – décharge pour LiFeO_2 , densité de courant $0,1\text{mA}/\text{cm}^2$

d'après R. Kanno, T. Shirane, and Y. Kawamoto, *Journal of the Electrochemical Society* **143(8)** (1996) p.2435-2442

La désinsertion des ions lithium n'est pas facile dans ce matériau dans la mesure où le fer doit passer du degré d'oxydation (III) au degré d'oxydation (IV). On pourrait, dès lors, penser utiliser ce matériau dans une gamme de potentiel plus faible, en travaillant avec le couple Fe(III)/Fe(II) mais cette fois, on s'aperçoit que la réduction du fer(III) en fer(II) n'est pas aisée

non plus, la structure est en effet très encombrée et il n'y a pas d'espace disponible dans la maille pour l'insertion de nouveaux ions lithium.

Cette structure γ -FeOOH semble, elle aussi, intéressante vis-à-vis de l'insertion du lithium à condition de maîtriser la mobilité des ions entre les couches. La diminution de la taille des particules peut être une voie d'amélioration, dans la mesure où le chemin de diffusion du lithium est raccourci, la faible mobilité des ions Li^+ peut devenir moins contraignante.

La structure LiFeO_2 , quant à elle, bien que proche de celle γ -FeOOH, semble fort peu propice à une insertion réversible d'ions lithium et ne sera donc plus considérée dans la suite de notre étude.

- α - Fe_2O_3

En ce qui concerne les oxydes de fer, les effets de taille de particules ont été étudiés sur α - Fe_2O_3 [Larcher-2003]. Cette étude compare une hématite commerciale (taille moyenne de cristallites déterminée par Scherrer $0,1\mu\text{m}$; surface spécifique $s_{\text{BET}} = 2\text{m}^2/\text{g}$) à une hématite nanométrique synthétisée par hydrolyse acide (taille moyenne de cristallites déterminée par Scherrer 20nm ; surface spécifique $s_{\text{BET}} = 60\text{m}^2/\text{g}$). L'effet de la taille des cristallites sur la tenue en cyclage est illustré par la figure ci-dessous. (Figure II.A-12)

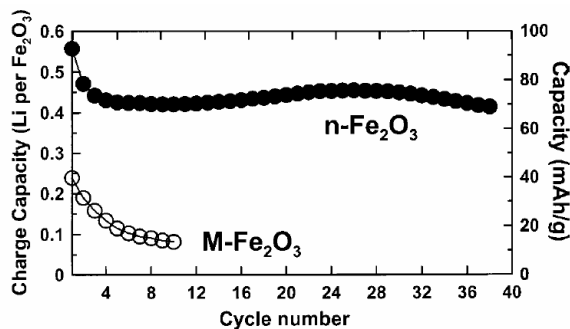


Figure II.A-12: Évolution de la capacité en charge pour des cellules $\text{Li}/\text{nano-Fe}_2\text{O}_3$ ($n\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et $\text{Li}/\text{Macro-Fe}_2\text{O}_3$ ($M\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à 25°C pour un régime de $C/5$

D'après Larcher et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (1) A133-A139 (2003)

Une stabilisation de la capacité est observée (autour de $70\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, à $C/5$) lorsque l'on utilise des nanoparticules d'oxyde de fer, alors que la capacité spécifique baisse de façon continue avec l'utilisation de particules plus grosses (on passe de 40 à $20\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ sur une dizaine de cycles). La diffusion des ions lithium est très lente dans cette structure (réseau très compact) et le bénéfice d'avoir des grains de faible dimension tient dans le fait que le lithium ne diffuse ainsi que sur une courte distance, ce qui est moins pénalisant pour le matériau.

On voit donc ici, de façon expérimentale, l'intérêt de baisser la dimension des particules de matière active lorsque la diffusion du lithium dans le réseau hôte apparaît comme fortement limitante.

II.A.4 Matériaux choisis pour l'étude

Pour ce travail de thèse, l'étude s'est limitée à 2 oxyhydroxydes de fer : γ -FeOOH et β -FeOOH. Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, ces deux composés présentent les caractéristiques structurales les plus avantageuses pour une étude un peu plus précise des processus électrochimiques mis en jeu lors de l'insertion d'ions lithium. Ces deux matériaux ont, en outre, présenté les comportements les plus intéressants lors de l'étude préalable réalisée au cours d'un stage de DEA [Benoit-2004]. On peut également remarquer que le comportement antiferromagnétique, autour de la température ambiante, de β -FeOOH est favorable, comme indiqué dans le Tableau II.A-13.

En effet, Rocquefelte suggère que l'antiferromagnétisme serait bénéfique sur les composés d'insertion [Rocquefelte-2001]. Pour ce type de magnétisme, les spins sont mieux définis et le couplage des spins est alors plus fort. Ils agissent comme une grille rigide limitant ainsi les augmentations de volume de la maille lors de l'insertion des ions Li^+ dans le réseau cristallin du matériau hôte.

ferrimagnétisme	γ -Fe ₂ O ₃ T _C = inconnue	Fe ₃ O ₄ T _C = 850K	δ -FeOOH T _C = 440K
antiferromagnétisme	α -FeOOH T _N = 400K	β -FeOOH T _N = 295K	γ -FeOOH T _N = 77K

NB : T_N = température de Néel
Ferrihydrite, speromagnétique T_N = 25 à 115K

Tableau II.A-13 : Propriétés magnétiques des oxyhydroxydes et oxydes de fer(III) (d'après Cornell, Schwertman)

γ -FeOOH possède également un comportement antiferromagnétique mais celui-ci ne peut se voir qu'en dessous de 77 K ce qui, matériellement, n'est pas envisageable pour des applications pratiques. Cet effet magnétique bénéfique ne pourra donc être mis à profit avec ce composé.

Néanmoins, pour tenter d'améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux, des variantes de synthèse ont été utilisées :

- Ajout de conducteur électronique (pendant ou après la synthèse du matériau actif)
- Dopage de la structure originelle par du cobalt
- Diminution de la taille des particules et meilleure dispersion des grains (utilisation d'un tensioactif lors de la synthèse).

Ces choix sont développés et expliqués dans les lignes suivantes.

Ajout de conducteur électronique

L'inconvénient majeur des composés du fer et de l'oxygène est qu'ils sont très souvent de mauvais conducteurs électroniques (ce sont essentiellement des semi-conducteurs). Ainsi, pour pallier cet effet, outre l'ajout de conducteur électronique lors de l'élaboration de l'électrode composite (graphite), nous avons ajouté en cours ou en fin de synthèse un autre conducteur électronique: du noir d'acétylène ou des nanotubes de carbone.

Dopage par le cobalt

Le cobalt a un rayon ionique proche de celui du fer. Aussi peut-on envisager de substituer partiellement quelques atomes de fer par des atomes de cobalt afin de renforcer la structure cristalline du matériau. Cet élément est en effet connu pour améliorer notablement les propriétés structurales de ce genre de composés [Machefaux-2006] [Franger-2002-b]. Mais, le cobalt (II) n'étant pas réductible, dans le domaine de potentiels utilisés pour les cyclages, il y aura moins d'entités « fer » disponibles d'où une légère perte de capacité à prévoir car moins d'ions lithium pourront être insérés (en nombre d'ions théorique). Il faut alors chercher un compromis entre une bonne insertion (réversible, sur une phase stable) et une insertion importante (la plus grande quantité d'ions lithium possible). Avec trop de cobalt, on aura moins de fer à réduire et donc une capacité moindre ; avec peu de cobalt, on polarisera plus vite (à cause de la fatigue structurale du matériau) et l'insertion du lithium sera limitée au bout de plusieurs cycles.

Diminution de la taille des particules et meilleure dispersion des grains

Les composés envisagés possèdent des cinétiques d'insertion du lithium relativement lentes (déjà mentionné dans les paragraphes précédent) soit à cause de la taille des sites d'accueil (plus ou moins petite) soit du fait d'une conduction ionique intrinsèque faible (peu ou pas de sites vacants susceptibles d'assurer la mobilité des ions lithium dans la maille). Pour pallier cette difficulté, nous avons déjà suggéré une diminution possible de la taille des cristallites. En effet, pour un régime de charge-décharge donné, le chemin de diffusion du lithium est moins pénalisant dans un nanograin que dans une particule plus grosse (voir Figure II.A-14).

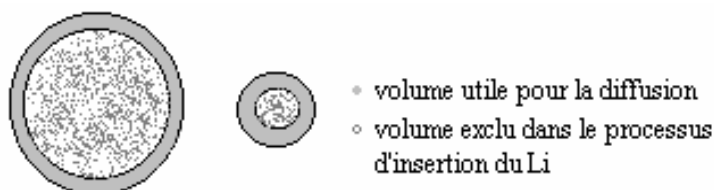


Figure II.A-14: Représentation de la portion de volume utile dans le processus électrochimique

En effet, la diffusion, lorsqu'elle est limitante, contrôle le flux de courant que peut délivrer une batterie. Si on se place à l'échelle de la matière active, pour une réaction de réduction, on peut écrire:

$$j = z.F.\frac{\partial x}{\partial t}$$

Avec z charge de l'espèce oxydante (en l'occurrence 1 pour Li^+)

F nombre de Faraday

x nombre de mole des Li^+ insérés

Par le contrôle diffusif, on aura d'après la première loi de Fick:

$$j = -z.F.D\left(\frac{\partial C_{\text{Li}}}{\partial L}\right)_{L=0}$$

Avec D coefficient de diffusion de l'espèce Li^+

C_{Li} concentration en Li^+

L distance à la surface considérée

Ainsi, pour évaluer la distance sur laquelle la diffusion va piloter la réaction d'oxydo-réduction, on peut écrire:

$$C_{\text{Li}} = \frac{x}{S.L}$$

Avec S surface électrochimique unitaire (front d'ions Li^+),

L distance à la surface considérée

Par intégration, on aura alors:

$$L = \sqrt{2.D.t}$$

Avec t temps considéré, qui peut être associé au régime imposé

Le coefficient de diffusion des ions lithium, dans un solide, est de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Ainsi, lorsque le régime imposé est lent ($t \gg L^2/D$), la longueur du chemin de diffusion sera grande. Et lorsque le régime est rapide ($t \ll L^2/D$), la distance parcourue par les ions Li^+ sera petite. Donc, si D est très petit, pour accéder à des charges et décharges rapides il faut travailler avec des nanoparticules. [Shinghal-2004] [Prosini-2003] [Franger-2005]

Les techniques de synthèse en solution aqueuse que nous envisageons de mettre en place permettent d'ores et déjà d'obtenir des particules de petites tailles (meilleure homogénéité des

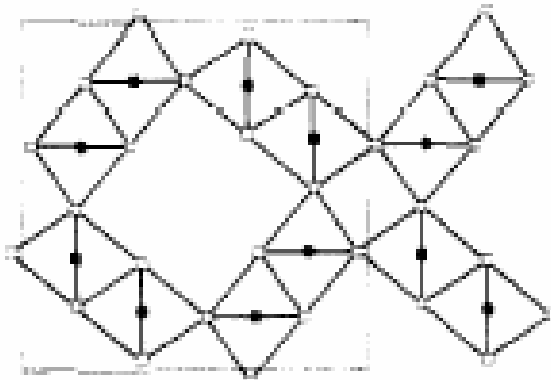
réactifs au niveau moléculaire, cinétique de réaction rapides, température de synthèse autour de 25°C ne permettant pas la coalescence des grains, ...).

II.B Akaganéite β -FeOOH

II.B.1 Rappels de structure

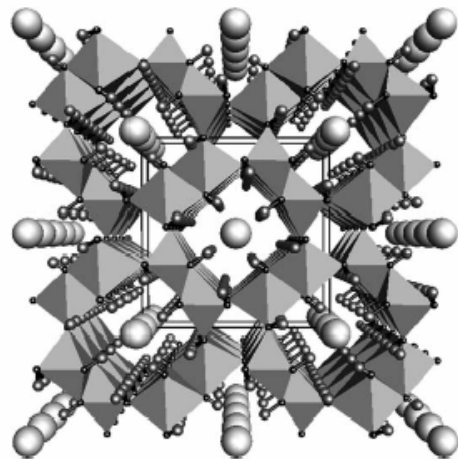
L'akaganéite cristallise dans la structure quadratique (groupe d'espace I4/m) avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 10,535 \text{ \AA}$, $c = 3,030 \text{ \AA}$.

On peut observer, dans cette structure, des canaux de type (2 x 2) dont certains (5 à 20%) sont occupés par des ions chlorures. Deux sortes de représentations sont données ci-dessous.



projection selon [001] avec (●) Fe à $z=0$, (■) Fe à $z=1/2$, (○) O à $z=0$, (□) O à $z=1/2$

d'après Flynn Chem.Rev. (1984) 84 p. 31-41



projection selon [001], larges sphères Cl^- et petites sphères H^+ , Octaèdres Fe- O_6 .

d'après K. Stahl et al. / *Corrosion Science* **45** (2003) p. 2563-2575

Figure II.B-1: Représentation de β -FeOOH selon l'axe c

En réalité le taux d'occupation des sites au centre des canaux est de moins de 0,20.

Suivant la position des atomes, les raies de diffraction observées correspondent au schéma suivant:

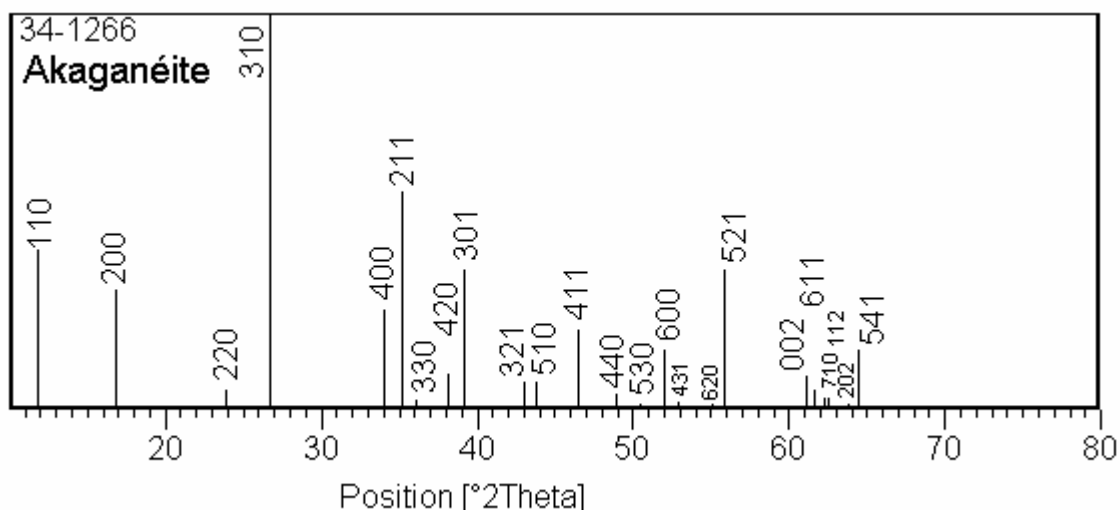


Figure II.B-2: raies de diffraction de β -FeOOH, correspondant à la fiche JCPDS n° 34-1266

La diffraction des rayons X sera la principale technique utilisée pour qualifier les synthèses réalisées.

II.B.2 Synthèse de β -FeOOH

Un mode de synthèse a été privilégié pour sa simplicité. [Funabiki-2003]

Dans 200 mL d'eau distillée, 5,41 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sont dissous avec un ajout de 0,2 mL d'acide chlorhydrique 6M (soit $[\text{HCl}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). La solution ainsi obtenue est hydrolysée par chauffage à reflux pendant 5 heures. Un précipité jaune orangé se forme.

Le précipité est récupéré par centrifugation et rincé à l'eau distillée jusqu'à observation de la redissolution partielle (fraction de rinçage colorée – soit après 3 rinçages de 20 mL environ).

Le précipité est alors séché dans une étuve à 60°C sous air.

Après séchage, le produit est broyé. 800 mg de solide ocre jaune sont ainsi obtenus (rendement = 10%)

La phase obtenue est alors analysée par diffraction des rayons X.

Suivant les synthèses, la définition des diffractogrammes est plus ou moins bonne caractérisant ainsi, dans le même temps la plus ou moins bonne cristallisation de β -FeOOH. A

partir de l'aspect général du diffractogramme des rayons X présenté Figure II.B-3, nous pouvons dire que la cristallisation de la phase est faible. Le rapport signal sur bruit est en effet faible. Les pics ne sont pas toujours bien définis dans le bruit de fond et l'augmentation des temps d'acquisition de diffraction n'améliore que faiblement le diffractogramme. Néanmoins tous les pics présents peuvent être indexés selon le groupe d'espace correspondant à β -FeOOH.

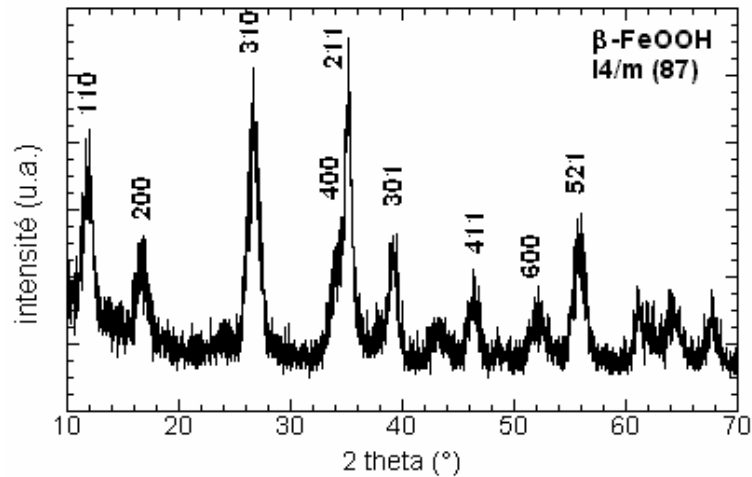


Figure II.B-3 : Diffractogramme de rayons X de β -FeOOH

L'utilisation de la formule de Scherrer (voir en annexe p.149) permet d'évaluer la taille des cristallites. Des valeurs entre 7 à 10 nm sont obtenues (raie 310 : $2.\theta = 26.75^\circ$)

Pour l'akaganéite (β -FeOOH), la présence d'ions chlorure dans les tunnels a déjà été mise en évidence [Funabiki-2003] et est également observée dans nos échantillons par analyse EDX. La quantité dosée est de l'ordre de 0,15 Cl⁻ par atome de fer.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier donne également de précieuses informations (Figure II.B-4).

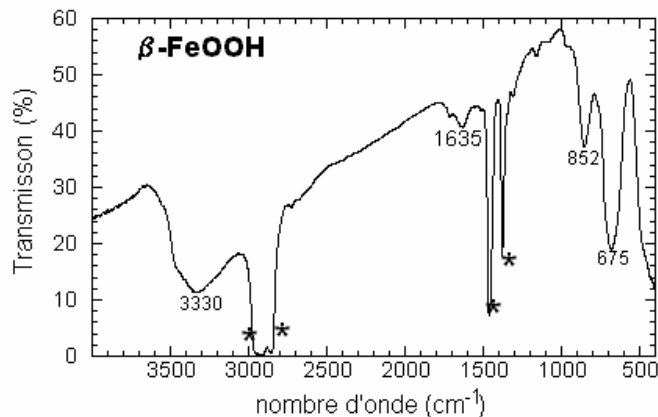
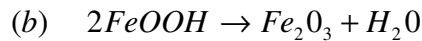
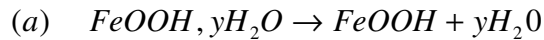


Figure II.B-4: Spectre FTIR de β -FeOOH

- vers 3450 cm^{-1} et 3330 cm^{-1} deux bandes sont observées qui correspondent à deux types de stretching OH. Le dédoublement pourrait être dû à 2 positions non équivalentes pour les hydrogènes liés à l'oxygène. C'est le domaine d'énergie qui correspond à l'eau faiblement liée (eau adsorbée).
- à 1635 cm^{-1} , la bande observée correspond à l'eau plus fortement liée, il s'agit alors d'un mouvement de vibration H₂O-bending.
- les bandes à 852 et 675 cm^{-1} pourraient correspondre à un mode de vibration des groupes OH liés. Ces bandes peuvent également décrire un mode d'interaction des ions Cl⁻ avec les groupes Fe-O. Des ions chlorures sont en effet présents dans les tunnels 2 x 2. Les interactions avec les ions chlorures pourraient apparaître sous la forme d'épaulement qu'il est délicat de détecter dans notre cas [Music-2003].

L'analyse thermo-gravimétrique nous permet d'accéder au taux d'hydratation du composé. Un exemple est présenté ci-après (Figure II.B-5).

Dans le cas de l'analyse des oxyhydroxydes, et quels que soient les matériaux, en fin de chauffage sous air (600°C), la phase obtenue est toujours de l'hématite. Ce point a déjà été mentionné dans la partie introductive (voir Figure II.A-5). La quantité totale d'eau perdue peut, suivant les composés, avoir deux origines : (a) l'eau d'hydratation (adsorbée à la surface) ou (b) l'eau de structure (pour passer d'un oxyhydroxyde à un oxyde) :



La valeur de la teneur en eau, pour les oxyhydroxydes, est donnée par la formule suivante :

$$n_{FeOOH} = \frac{2}{M_{Fe_2O_3}} \cdot (m_T - \Delta m)$$

$$y = \left(\frac{\Delta m}{n_{FeOOH}} - 9 \right) \cdot \frac{1}{18}$$

avec : n_{FeOOH} nombre de mole de FeOOH
 m_T masse de l'échantillon analysé
 Δm variation de masse observée durant l'analyse

Pour notre composé β -FeOOH, les étapes suivantes peuvent être observées :

- entre 20°C et 100°C , début de perte de l'eau d'hydratation
- entre 100°C et 450°C , perte de l'eau d'hydratation et perte de l'eau de structure. Le composé débute sa transformation en oxyde
- entre 450°C et 550°C : il pourrait s'agir de la perte des chlorures. Une telle perte de masse, relativement rapide, n'est pas toujours observée suivant les échantillons (elle dépendrait donc de la teneur en ions chlorure, variable d'un composé à l'autre).

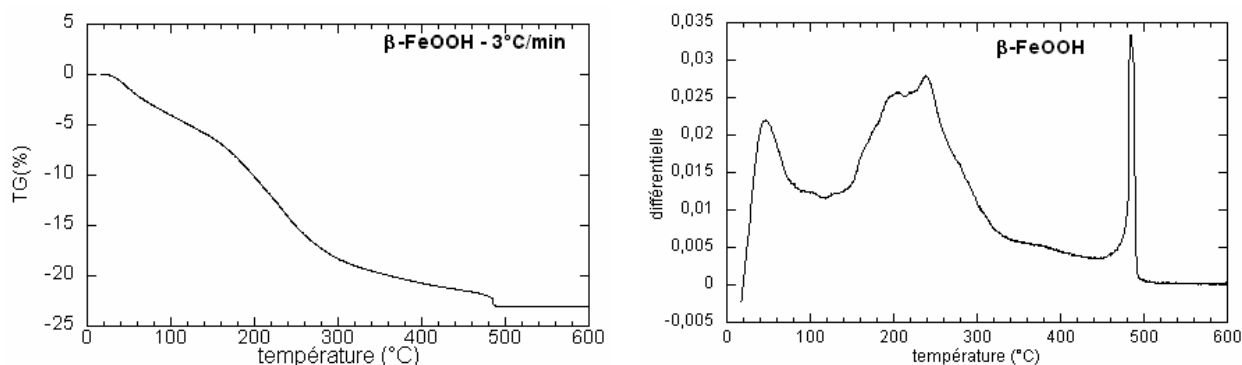


Figure II.B-5: ATG et dérivée de β -FeOOH entre 20 et 600°C avec 3°C/min sous air

Le taux moyen de chlorure obtenu ici (0,15 mole pour une mole de fer) est en accord avec les taux rencontrés dans la littérature [Shao-2005].

On déduit de cette analyse que le taux d'hydratation moyen est de $0,7\text{H}_2\text{O}$ par mole dans cette classe de matériau.

Dans la littérature, il est indiqué une transformation de phase de β -FeOOH vers 175°C [DeChavre-1985]. A partir de cette température, une phase quasi-amorphe est formée. La même équipe observe le début de formation de l'hématite à 290°C.

Nous avons alors réalisé une étude en diffraction des rayons X en fonction de la température. L'évolution des diffractogrammes des rayons X est présentée ci-dessous (Figure II.B-6).

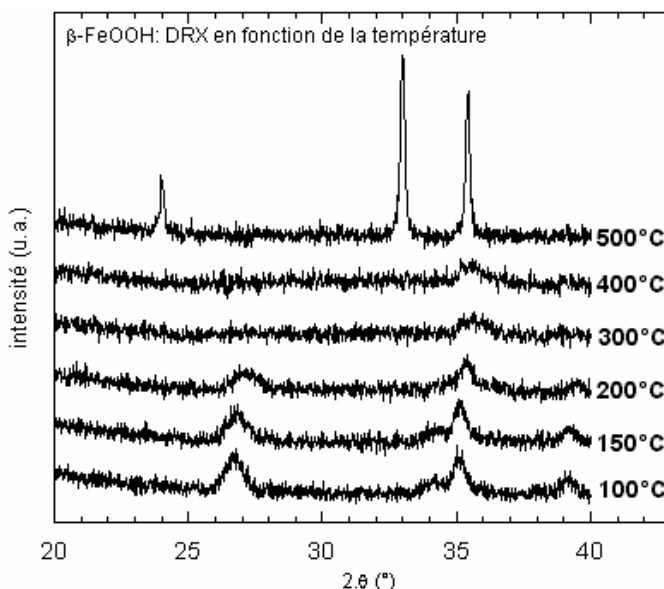


Figure II.B-6: Diffraction des rayons X en fonction de la température produit de départ β -FeOOH

Dans notre cas, le passage de β -FeOOH à la phase amorphe est bien observé entre 150 et 200°C. Mais la transformation vers l'hématite est, elle, observée au-delà de 400°C. Pourtant, la

courbe d'ATG montre que la perte de masse est très importante avant cette température. Il pourrait donc y avoir présence d'une phase non hydroxylée, peu cristallisée, et ceci à partir de 300°C. L'unique pic observé sur la plage de diffraction rend très délicate l'identification de cette phase intermédiaire. Néanmoins, au vu des correspondances (filiations) existantes entre les différentes phases Fe-O (Figure II.A-5), cet intermédiaire pourrait correspondre à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En effet, la structure de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 100% fer (III) cubique lacunaire, peut convenir comme phase intermédiaire de transformation de la phase $\beta\text{-FeOOH}$, 100% fer (III), quadratique.

On pourrait ainsi avoir le mécanisme de décomposition suivant :

- (1) $\beta\text{-FeOOH}, 0,7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-FeOOH} + 0,7 \text{H}_2\text{O}$
- (2) $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La microscopie électronique à balayage permet de voir que les grains sont de forme plutôt sphérique et partiellement agrégés. (voir ci-contre).

Il est nécessaire de passer à la technique de microscopie à transmission pour mesurer plus finement la taille des particules.

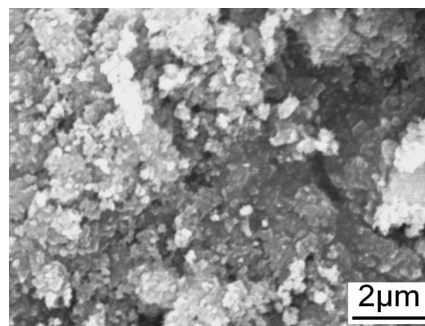


Figure II.B-7: Cliché MEB de $\beta\text{-FeOOH}$

La microscopie électronique à transmission permet de voir que les particules sont en réalité en forme de gélule (somatoïde) de dimension 18 x 100 nm environ (Figure II.B-8).

La dimension de cristallite obtenue grâce à la formule de Scherrer correspond donc au diamètre des somatoïdes.

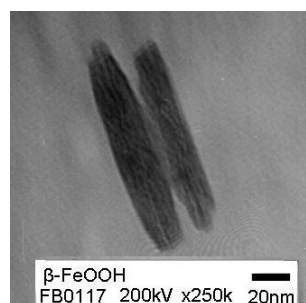
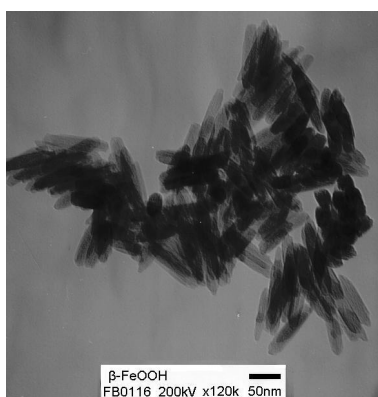


Figure II.B-8: Cliché MET de $\beta\text{-FeOOH}$

Des mesures d'adsorption / désorption de diazote en surface des particules (par la méthode BET) ont été réalisées. Les résultats sont présentés Figure II.B-9.

La courbe d'adsorption-désorption montre une très légère hystérèse, caractéristique de la présence de macroporosité. Dans ce cas, il ne s'agit pas de porosité puisque nous avons vu que l'aspect des particules est en bâtonnets. Les molécules de diazote sont en fait piégées par des joints de grains créés par les agrégats de somatoïdes, nettement visible en MEB.

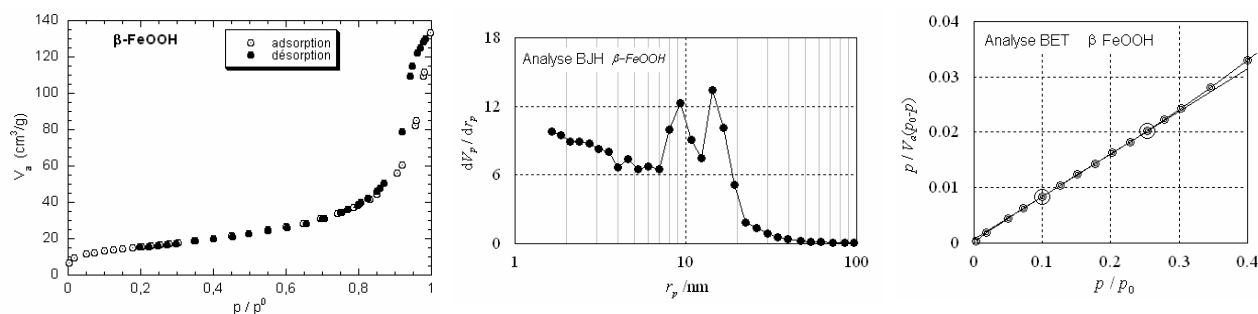


Figure II.B-9: isotherme d'adsorption/désorption et analyse BET β -FeOOH

La surface spécifique développée est un paramètre important car il s'agit de la surface active du matériau qui sera ultérieurement en contact avec l'électrolyte. Ainsi l'échantillon de β -FeOOH présente une surface spécifique de $56\text{m}^2/\text{g}$, surface qui sera en interaction avec l'électrolyte et donc potentiellement accessible aux ions Li^+ .

II.B.3 Propriétés électrochimiques

L'étude des propriétés électrochimiques a été réalisée sur plusieurs sites, afin d'avoir des montages de cellules différents, ainsi que des formulations d'électrodes différentes. Nous tenterons donc de préciser le plus possible les conditions utilisées pour chacune des études présentées dans ce manuscrit.

Les trois sites sont respectivement:

- Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide de l'Université Paris-Sud, à Orsay
- Laboratoire des Sources d'Énergie Miniatures du CEA de Grenoble (Direction de la Recherche Technologique)
- Laboratoire d'Électrochimie, Catalyse et Synthèse Organique du CNRS de Thiais

Les électrodes composites sont réalisées en mélangeant le matériau actif avec un matériau conducteur à base de carbone et un liant (polymère électrochimiquement inactif) qui

assure une bonne tenue mécanique à la pâte. Les différences de composition de la pâte peuvent intervenir légèrement dans les processus électrochimiques notamment en terme d'hydratation. Par exemple, l'utilisation d'un solvant organique (comme la N-méthylpyrrolidone, solvant hydrophobe), peut en partie chasser l'eau d'hydratation du matériau et influencer ses propriétés d'insertion du lithium. L'intérêt premier de l'utilisation du solvant pour réaliser l'électrode composite est une homogénéisation plus facile des éléments.

Les électrolytes utilisés ont une concentration de 1 mol.L^{-1} en Li^+ .

L'anode est constituée d'un morceau de lithium métal. Le lithium est un réducteur très fort et la moindre présence d'oxydant tel que l'eau provoque sa détérioration. Ainsi l'utilisation d'un solvant et d'un sel anhydres est primordiale.

Les propriétés électrochimiques des produits obtenus ont été mesurées avec des montages différents : cellule de verre, montage « Swagelok® » ou pile bouton. Ces conditions sont résumées Figure II.B-10.

Un montage à trois électrodes permet d'avoir la réponse du seul matériau actif en s'affranchissant de la réponse du lithium métal (notamment au travers des films de passivation qui se forment à sa surface).

Le montage Swagelok® (cellule hermétique à 2 électrodes) permet d'avoir peu d'échanges avec l'extérieur et donc une moindre évaporation et/ou pénétration d'agents oxydants dans l'électrolyte. Il arrive néanmoins, sur le long terme, que l'électrolyte s'évapore, ce qui provoque un accroissement considérable de la résistance interne (chute ohmique) et un affaiblissement des performances de la batterie.

Dans le montage de type « pile bouton », la cellule est scellée en boîte à gants ; il n'y a donc pas de problème d'évaporation de l'électrolyte dans cette configuration. Ce type de montage permet donc d'étudier la tenue du matériau sur des cycles de charges - décharges très longs (supérieur à 1000 cycles). De plus, ces conditions sont plus proches des conditions d'utilisation commerciales.

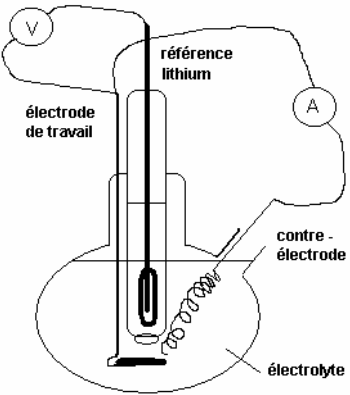
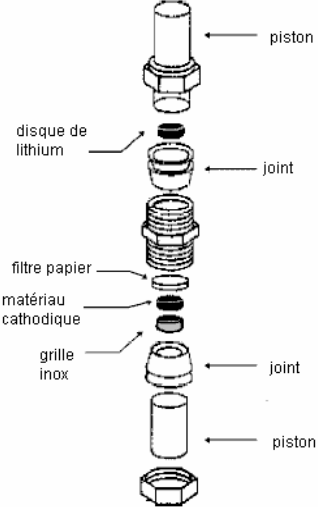
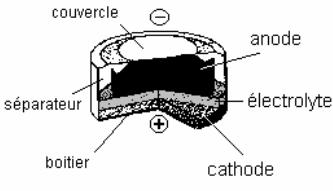
	LPCES / LECSO	CEA
électrode composite	matériau actif + graphite + noir d'acétylène téflon (dispersion évaporée) 80 / 7,5+7,5 / 5	matériau actif + graphite (SuperP) + PVDF (Solef 6020) 85 / 10 / 5 solvant : N-méthylpyrrolidone
électrolyte	LiPF ₆ éthylène carbonate + diméthylcarbonate (1/1 vol)	LiClO ₄ carbonate de propylène
montage		
	cellule de verre	Swagelok®
		
		pile bouton

Figure II.B-10: Comparaisons des conditions expérimentales utilisées

Des analyses de chronopotentiométrie (mesure dans le temps de l'évolution du potentiel à intensité de courant fixée) ont été utilisées. En routine, un régime de charge de C/10 est utilisé (soit l'insertion d'une mole de lithium par mole de matériau en 10 heures).

La gamme de potentiel étudiées est de [+ 1,5 V ; + 4,3 V] par rapport au couple Li/Li⁺ utilisé comme référence. Cette fenêtre de potentiel permet une réduction du fer (III) contenu dans les oxyhydroxydes à l'état d'oxydation +II sans aller jusqu'au fer métal (0). La formation de fer métallique entraînerait en effet une irréversibilité plus importante et donc défavorable.

A haut potentiel, c'est la réactivité du solvant qui donne la limite utilisée. Par exemple, le carbonate de propylène se décompose ainsi vers 4,5V/ Li.

Au LPCES, un appareil Voltalab PGZ100 (Radiometer Analytical) ainsi qu'un multipotentiostat (VMP3, Biologic) sont utilisés pour les cyclages courts comme pour l'impédance.

Un appareil de type « Mac Pile » (Biologic) est utilisé sur les sites du LECSO et du CEA de Grenoble (cyclages longs).

II.B.3.1 Matériau de départ

Le processus d'insertion et de désinsertion est réversible et quasiment complet (voir Figure II.B-11). Ce résultat s'accorde avec la présence, dans cette structure β -FeOOH, d'un large tunnel (2 x 2) qui peut laisser un espace suffisant pour la diffusion des ions lithium dans la structure.

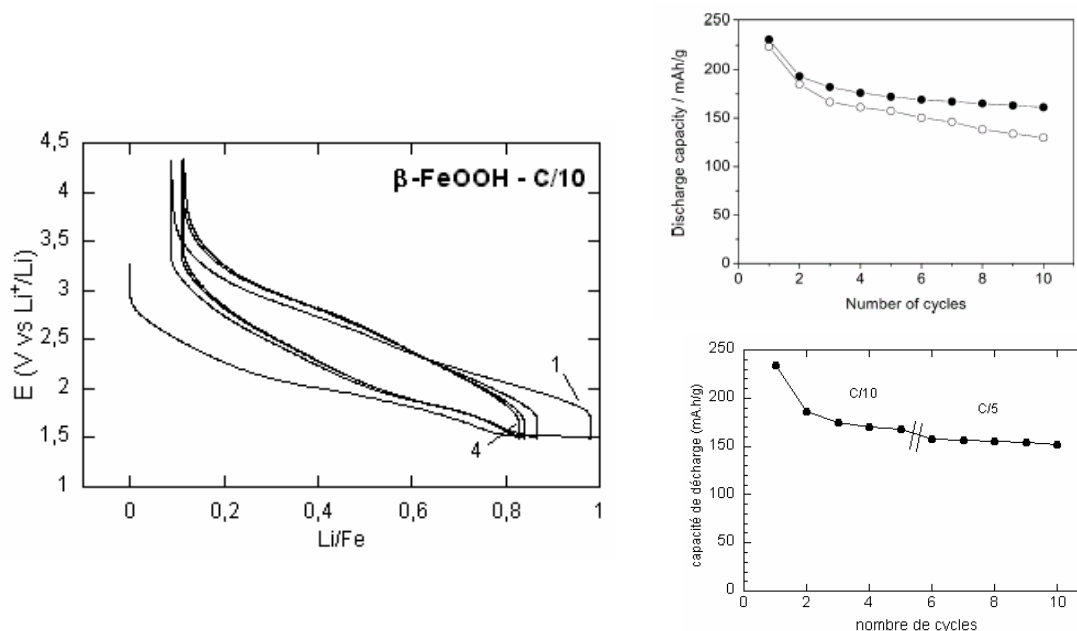


Figure II.B-11 : Caractéristiques de β -FeOOH (pile bouton C/10) – comparaison avec Funabiki (2003) (β -FeOOH très cristallisé (\circ) et faiblement cristallisé (\bullet))

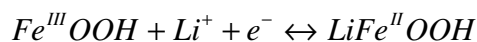
Le signal électrochimique (en S) suggère l'existence d'une solution solide sur l'ensemble du domaine de composition en lithium. Les valeurs obtenues sont du même ordre que celles relevées par l'équipe de Funabiki. Ils obtiennent une valeur de 230 mA.h.g^{-1} pour le premier cycle soit 75% de la capacité maximale du matériau avec un régime de charge correspondant à C/10 (électrode composite 75% β -FeOOH – 20% noir d'acétylène – 5% PVdF) [Funabiki-2003]. Après 10 cycles, la perte de capacité est de 25%. Dans ce travail, nous obtenons 234 mA.h.g^{-1} au premier cycle, puis 153 mA.h.g^{-1} après 10 cycles au même régime (C/10) soit une baisse de 35% mais avec une électrode composite moins riche en carbone (10%).

Pour caractériser l'insertion électrochimique du lithium dans l'akaganéite, la spectroscopie d'impédance a été utilisée en deux points : avant insertion et après une insertion maximale, soit à $x = 0$ puis à $x = 0,75$ (obtenu après 2 cycles successifs à C/5)

Cette technique discrimine les facteurs limitants dans tout processus électrochimique.

Son utilisation est ici intéressante pour évaluer entre autre, par exemple, la vitesse de diffusion des ions lithium dans le matériau.

En effet, l'insertion du lithium dans le matériau correspond à la neutralisation de la charge créée par la réduction du fer (III) en fer (II) suivant :



Les ions lithium peuvent donc diffuser plus ou moins rapidement suivant la place disponible dans la structure hôte.

Cette étude spectroscopique se limitera à l'évaluation du coefficient de diffusion du lithium à insertion nulle et à insertion maximale afin de comparer l'encombrement du matériau en début et en fin de décharge ainsi que sa fatigue éventuelle au-delà de l'insertion du lithium.

Ces mesures sont pour une gamme de fréquence entre $2,23 \cdot 10^4$ et $1,58 \cdot 10^{-2}$ Hz. Une perturbation sinusoïdale en tension, d'une amplitude de 10mV, est appliquée à l'échantillon, 20 points de mesures par décade sont enregistrés (voir paragraphe V.G.2, p.162 pour l'explication de la technique).

Une cellule de verre à trois électrodes (Lithium métal pour la référence et la contre électrode) est utilisée avec un électrolyte $LiClO_4$ 1M dans le carbonate de propylène.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont présentés ci-dessous (Figure II.B-12).

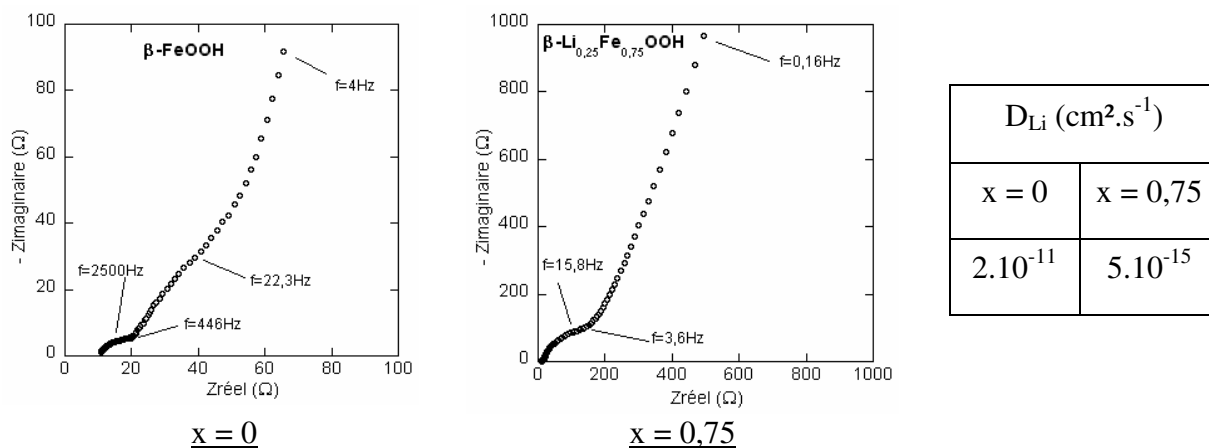


Figure II.B-12: Spectroscopie d'impédance de β -FeOOH et " β -Li_{0,25}Fe_{0,75}OOH"

Les spectres expérimentaux sont proche du spectre théorique (voir Figure V.G-1, page 165), attendu pour une électrode à insertion (Randles) notamment à cause de la porosité de

l'électrode composite (la boucle de transfert de charge est aplatie et la remontée capacitive, attendue à 90°, est ici observée aux environs de 63°).

L'information essentielle recherchée ici, par cette technique, est la valeur du coefficient de diffusion dans le matériau.

On peut en effet montrer que :

$$D_{Li} = \left(\frac{V_m}{A.FS\sqrt{2}} \cdot \frac{dE}{dx} \right)^2 \quad [\text{Ho-1980}]$$

où V_M est le volume molaire du matériau ($V_M(\beta\text{-FeOOH}) = 34,9\text{cm}^3/\text{mol}$)

F est le nombre de Faraday

S est la surface de l'électrode, dE/dx est la variation du potentiel (pris au repos) par rapport à la composition de l'électrode en ion lithium. Ce terme est obtenu grâce à la courbe de titration coulométrique (potentiel en circuit ouvert)

A est la pente de Warburg ($Z_r = A.\omega^{-1/2}$), domaine de diffusion semi-infinie

Le coefficient de diffusion à « $x = 0$ » est de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (grandeur généralement observée pour les coefficients de diffusion dans le solide).

Pour « $x = 0,75$ », $D_{Li} = 5.10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. Le coefficient de diffusion est diminué de quatre ordres de grandeur. La diffusion du lithium est donc plus difficile : il y a, en effet, beaucoup d'ions lithium présents dans la structure et la mobilité des ions Li^+ est gênée.

Ceci s'observe, de toutes façons, de manière qualitative sur le diagramme d'impédance puisque le domaine de diffusion semi-infinie (Warburg) démarre à 22 Hz pour $x = 0$ et à 3 Hz pour $x = 0,75$ (ce qui traduit le ralentissement de la cinétique de diffusion des ions Li^+ tout comme l'augmentation globale de l'impédance entre les deux compositions).

II.B.3.2 Essai de modification de la conductivité électrique

II.B.3.2.1 Utilisation de noir d'acétylène

Un ajout de 5% en masse de noir d'acétylène (Alfa Aesar – 99,9%) a été effectué en début de synthèse dans le solvant aqueux. Lors de la centrifugation et des différents rinçages, une partie du noir d'acétylène est éliminée.

La diffraction des rayons X (Figure II.B-13) nous apprend que la cristallisation est meilleure. Le rapport signal/bruit est plus important. La dimension moyenne des cristallites

évaluée par la formule de Scherrer donne une taille de 35 nm ce qui est plus important que le matériau sans additif (10 nm environ). Il peut y avoir une agrégation plus forte des cristallites du fait de la présence de noir d'acétylène. En effet, le noir d'acétylène est hydrophobe ce qui force les particules de β -FeOOH à se regrouper.

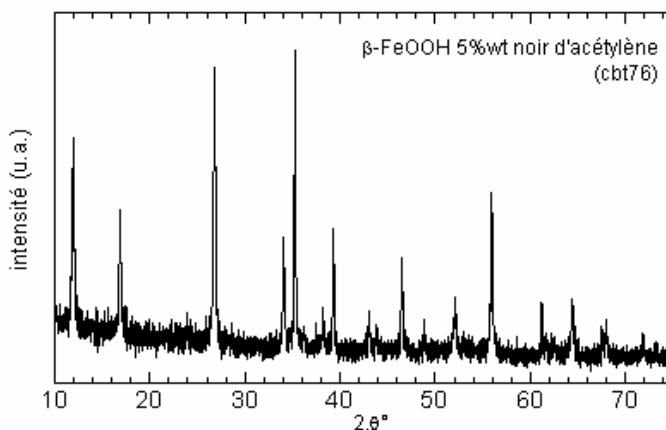


Figure II.B-13: Diffraction des rayons X β -FeOOH-Noir d'acétylène 5% en masse

La microscopie électronique à balayage (Figure II.B-14) montre des grains de faible dimension, partiellement agrégés. Le passage à la microscopie à transmission permet de confirmer que les bâtonnets sont de diamètre plus grands (40 nm x 200 nm en moyenne contre 15nm x 100 nm sans additif) pourtant, il semble que la répartition des tailles de particules ne soit pas uniforme: on observe par endroits quelques particules plus petites (10 nm x 30 nm).

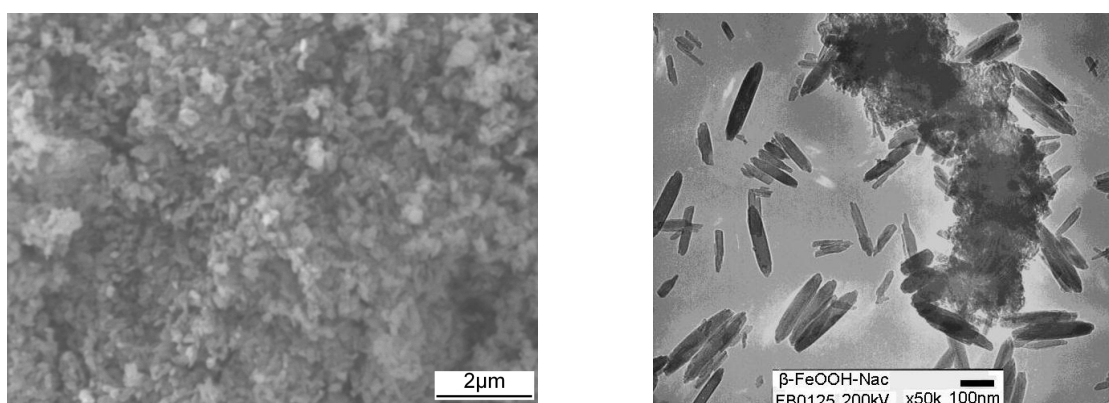


Figure II.B-14: Clichés MEB (droite) et MET (gauche) de β -FeOOH-Noir d'acétylène 5% en masse

On peut d'autre part remarquer que le noir d'acétylène n'est pas réparti uniformément mais est lui-même présent sous forme d'agrégats (notamment sur le cliché MET, Figure II.B-14). Aussi, on peut imaginer que le gain, en terme de conductivité, sera limité.

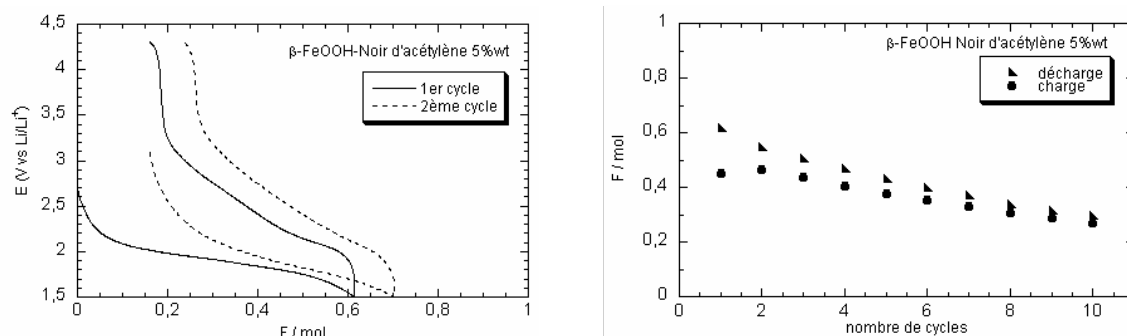


Figure II.B-15: Performance en cyclage de β -FeOOH-Nacet. 5% en masse – montage Swagelok C/10

L'effet sur les performances de cyclage est en effet très moyen (voir Figure II.B-15).

La perte de capacité augmente à chaque cycle avec une partie irréversible. La polarisation reste forte, suggérant une faible conductivité générale du matériau. La dispersion du noir d'acétylène n'est pas efficace. De plus, nous avons vu que l'utilisation de cet additif conduisait à l'agrégation des particules de β -FeOOH ce qui est néfaste pour la cinétique de diffusion du lithium.

II.B.3.2.2 Utilisation de nanotubes de carbone

Des nanotubes de carbone multi parois (Nanoamorphous) sont mélangés au matériau β -FeOOH synthétisé précédemment. La proportion de nanotubes de carbone utilisée est de 5% en masse (par rapport au matériau actif).

Deux méthodes différentes sont utilisées pour mélanger le matériau et les nanotubes :

- voie sèche : les deux composants sont insérés dans un bol en agate avec des billes d'agate et le mélange est activé mécaniquement, pendant une nuit, sous air (broyeur-mélangeur Retsch, vitesse de rotation 30). Le mélange est alors récupéré sec.
- voie humide : les nanotubes sont dispersés dans un mélange eau/éthanol pendant 1h sous ultrasons. La solution ainsi formée est ajoutée à la poudre β -FeOOH et activé mécaniquement, sous air, pendant une nuit (même vitesse de broyage). Le mélange récupéré est alors séché, à l'étuve, sous air, pendant 5 heures.

Les produits issus de ces préparations sont ensuite analysés avec les mêmes techniques que précédemment.

La diffraction des rayons X (Figure II.B-16) montre que la structure est bien conservée : il s'agit bien de β -FeOOH après mélange avec les nanotubes et l'activation mécanique.

D'autre part, il y a une réduction des tailles des cristallites. En effet, les pics sont plus larges après l'activation avec les nanotubes de carbone. La dimension des cristallites donnés selon Scherrer passe de 18 nm à 11 nm pour le mélange « sec » et 14 nm pour le mélange « humide ». Ceci s'explique par le broyage qui a été réalisé sur les échantillons. Le choc entre les billes, les parois du bol et les particules de la poudre est très énergétique et conduit le plus souvent à un éclatement des grains.

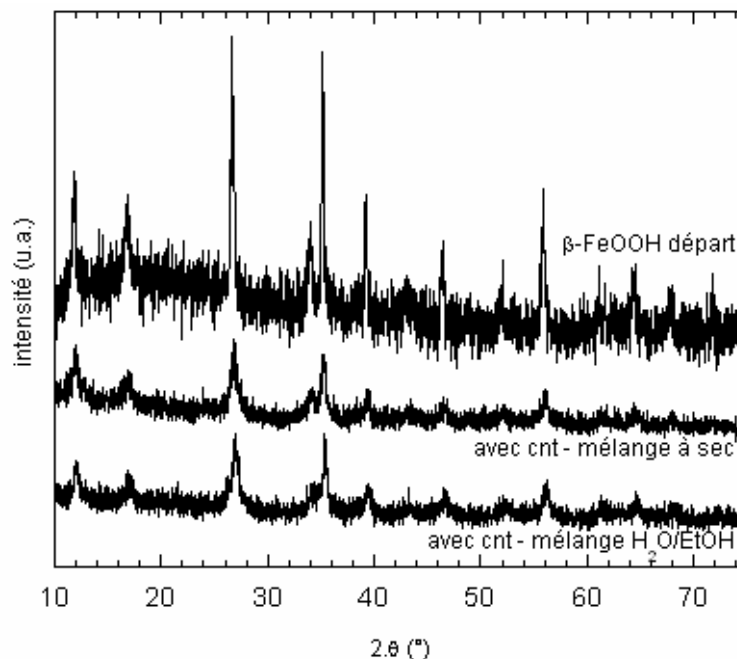


Figure II.B-16: Diffraction des rayons X – β -FeOOH avec nanotubes de carbone (5% en masse) effet du mode de mélange

Pourtant, l'aspect des particules observées par la microscopie à transmission est sensiblement différent pour les deux échantillons. En effet la Figure II.B-17 montre une absence de somatoïde pour l'échantillon préparé à sec alors que les somatoïdes sont encore visibles pour l'échantillon mélangé en solvant H₂O/EtOH (50/50). Certains nanotubes de carbone sont d'ailleurs visibles pour cet échantillon.

Des températures plus importantes et des chocs plus violents ont pu avoir lieu lors de l'activation à sec. La structure cristalline reste pourtant la même (Figure II.B-16). Pour ce qui est de l'échantillon préparé avec solvant, les somatoïdes ne sont pas modifiés mais la répartition des nanotubes de carbones n'est pas optimum: des amas sont visibles et certains somatoïdes sont isolés.

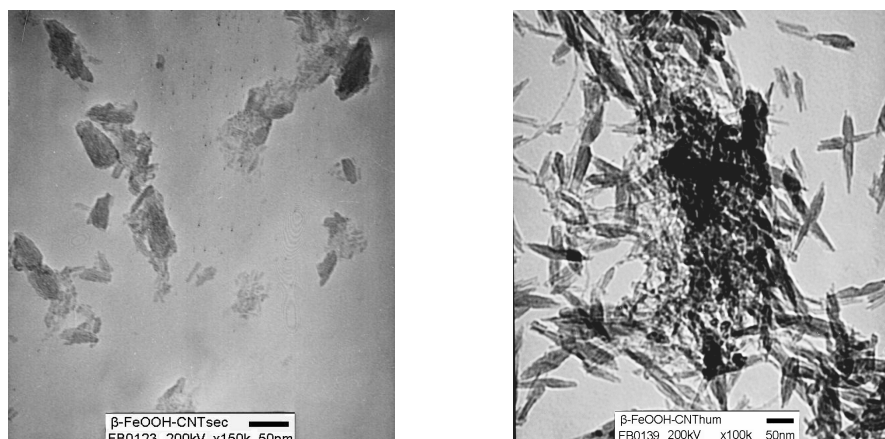


Figure II.B-17: Clichés de MET β -FeOOH avec nanotubes de carbone (5% en masse) effet du mode de mélange (gauche = mélange à sec – droite mélange humide)

Les deux lots de poudres ont ensuite été testés en cellule de type Swagelok afin d’observer l’effet de l’introduction de nanotubes de carbone sur les performances électrochimiques de β -FeOOH.

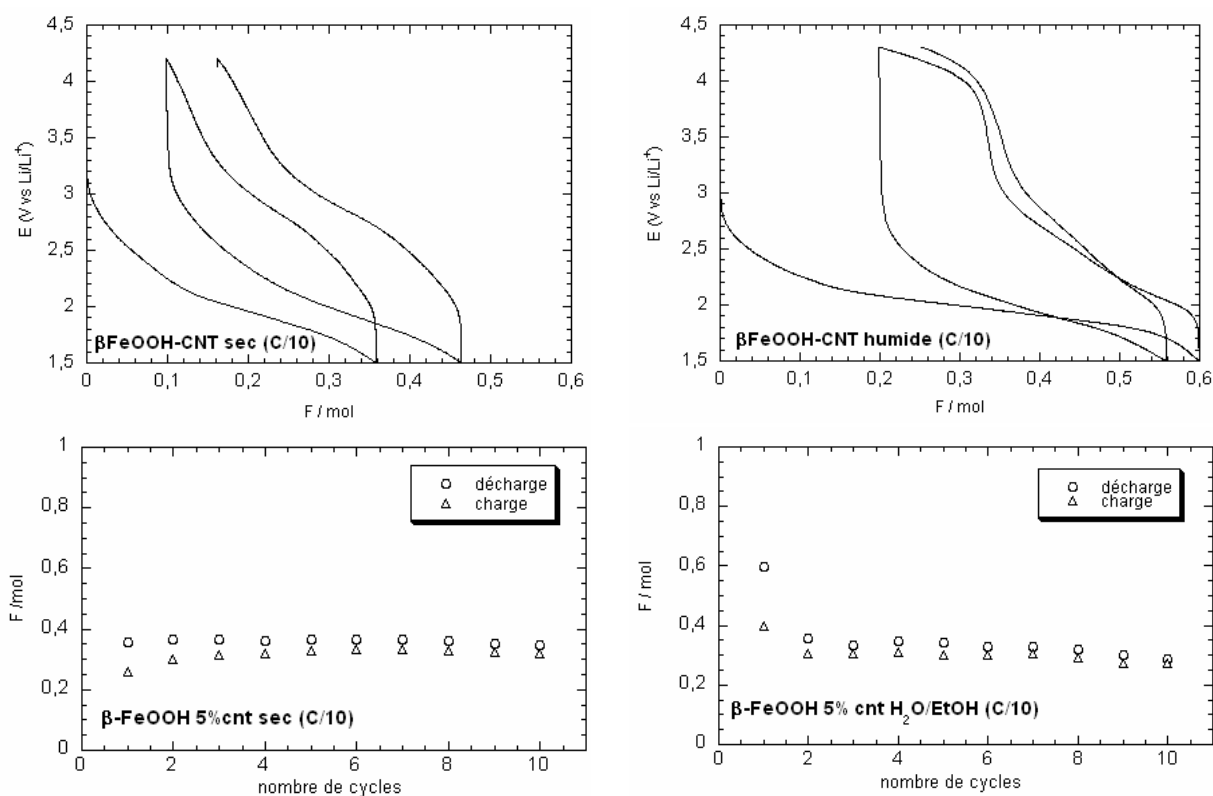


Figure II.B-18: Évolution de performance en cyclage (montage Swagelok C/10)

Pour la première décharge, le processus est plus favorable avec le mélange de nanotubes avec solvant: 0,55 mole de Li^+ insérées contre 0,35 pour le mélange à sec (voir Figure II.B-18). Pourtant, la charge semble plus régulière pour le mélange sec. La stabilité en cyclage est correcte mais reste nettement plus faible que pour le matériau initial (sans ajout de nanotubes de carbone).

Là encore, l'ajout de conducteur électronique, non comptant de ne pas améliorer les performances de β -FeOOH du point de vue de l'insertion du lithium, introduit surtout une part d'irréversibilité dans le processus électrochimique, soit que le carbone excédentaire piège une part des ions lithium soit qu'il empêche l'insertion dans le matériau actif.

D'autres méthodes d'ajout de conducteur électronique (voire d'autres composés conducteurs hors carbone) pourraient être envisagées mais il apparaît, toutefois, ici, aux vues de ces premières tentatives, qu'aucune voie d'amélioration aisée, ne semble se dessiner. Il faut donc regarder ailleurs, sous un autre angle, notamment au niveau de la conduction ionique.

II.B.3.3 Modification de la mobilité ionique : dopage de la structure par le cobalt

II.B.3.3.1 Synthèse de β -Fe_{1-x}Co_xOOH

Des échantillons dopés au cobalt ont été réalisés pour tenter d'améliorer la mobilité des ions Li⁺ dans le matériau.

La quantité de cobalt ajoutée était de 15% atomique (cette quantité est en effet charnière pour certains composés) [Franger-2001], 30% atomique et 50% atomique (par rapport au fer). La synthèse est identique à celle réalisée précédemment en ajoutant cette fois-ci du chlorure de cobalt (II) au chlorure de fer (III) et en chauffant à reflux pendant une heure. On s'attend, dans les conditions de synthèse utilisées, à ce que le cobalt (II) s'oxyde en cobalt (III) et puisse alors se substituer au fer (III) dans la structure.

Des limites sont rapidement apparues pour les échantillons substitués β -Fe_{1-x}Co_xOOH. En effet, la quantité de cobalt présente était trop faible pour être quantifiée. L'observation des échantillons dissous dans l'acide chlorhydrique permettait déjà de conclure à la quasi-absence de cobalt. Le cobalt (II) en présence d'acide chlorhydrique donne en effet une couleur bleue intense. La dissolution des échantillons β -Fe_{1-x}Co_xOOH conduisait à une couleur jaune (donnée par le fer(III)) sans virage vers le vert (mélange jaune/bleu).

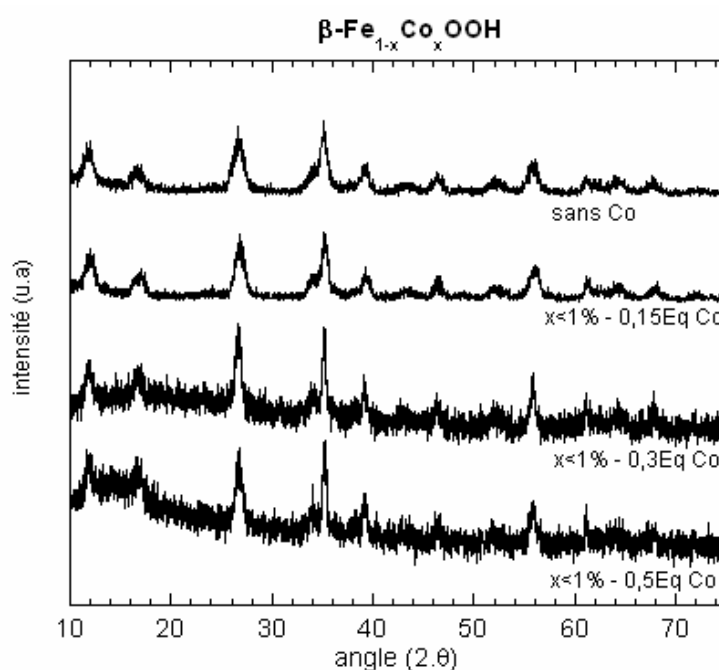
L'analyse élémentaire (Tableau II.B-19) montre que le cobalt s'est assez mal substitué dans la structure β -FeOOH puisque nous trouvons des pourcentages inférieurs à ceux attendus et cela quel que soit le pourcentage de cobalt envisagé. On peut donc supposer que le cobalt (II) n'a pu s'oxyder lors de la préparation par conséquent, le fer (III) n'a pas été substitué et le cobalt présent dans les échantillons est plus vraisemblablement adsorbé en surface du matériau.

La quantité de chlorure détectée en EDX est stable.

matériau visé	Fe	Co	Cl	formule
$\beta\text{-Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{OOH}$	ICP 52,4% $\pm 0,8\%$ chimique 53,1% $\pm 1,4\%$	ICP 0,5% UV vis 0,1%	EDS 15% at.	$\beta\text{-Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,005}\text{OOHCl}_{0,20}$
$\beta\text{-Fe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{OOH}$		0,1%	20%	$\beta\text{-Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,005}\text{OOHCl}_{0,20}$
$\beta\text{-Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{OOH}$		0,1%	20%	$\beta\text{-Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,005}\text{OOHCl}_{0,20}$

Tableau II.B-19 : Dosage du fer – comparaison ICP-AES et dosage chimique

Les échantillons sont ensuite analysés par diffraction des rayons X.

Figure II.B-20: Diffraction des rayons X $\beta\text{-FeOOH}$ avec cobalt

La phase $\beta\text{-FeOOH}$ originale est bien conservée (bonne correspondance avec la fiche de référence) comme illustré par la Figure II.B-20.

Le rapport signal sur bruit est là encore faible. La formule de Scherrer donne des tailles de cristallite de 20nm sans cobalt à 7, 11 et 9 nm pour 15%, 30% et 50% respectivement.

Il semble donc qu'il y ait, dans un premier temps, une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la quantité d'ions présents dans le milieu réactionnel initial, puis une augmentation lorsque l'ajout d'ions cobalt est supérieur à 15%. Cette observation est confirmée par la microscopie électronique à transmission (Figure II.B-21).

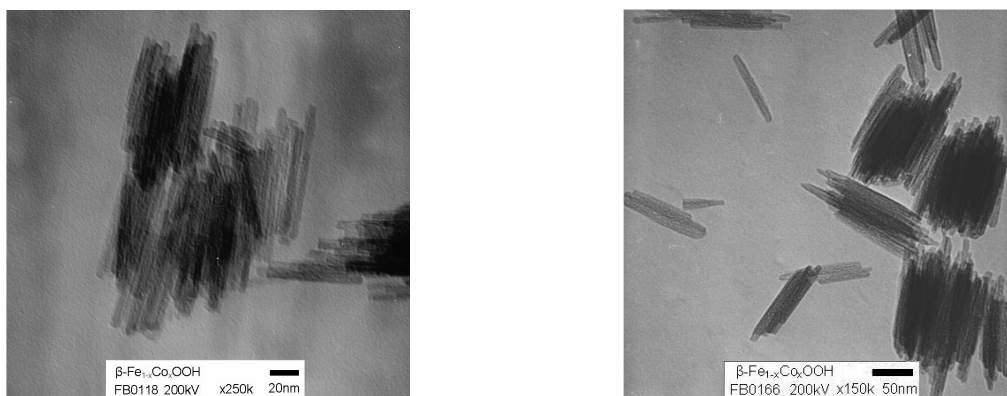


Figure II.B-21: Clichés de MET β -FeOOH avec 0,15eq de cobalt (gauche) et 1eq de cobalt (droite)

En effet, la dimension des particules observée par microscopie électronique à transmission est plus faible avec 15% de cobalt qu'en l'absence de cobalt: la taille (volume) est réduite d'un facteur 3 à 4 environ (8 nm x 50 nm avec 15% de Cobalt). A l'inverse, pour des taux de cobalt supérieurs à 15% la taille (volume) augmente de façon continue pour atteindre 10 nm x 100 nm avec 50%.

II.B.3.3.2 Effet sur les propriétés électrochimiques

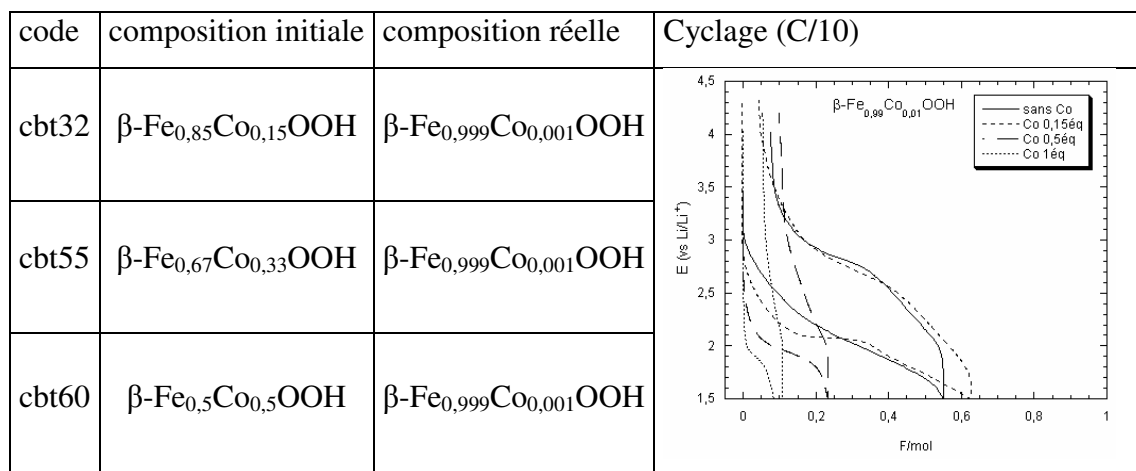


Figure II.B-22: Influence de l'ajout de cobalt sur les propriétés électrochimiques de β -FeOOH (C/10 - Swagelok)

Les différents échantillons montrent des capacités d'échange vis-à-vis du lithium différentes (Figure II.B-22). Avec 0,15 équivalent de cobalt lors de la synthèse, la capacité obtenue pour le premier cycle est plus importante que celle observée dans l'échantillon sans cobalt (gain de 0,1Li⁺ échangeables – 0,45Li⁺ contre 0,55Li⁺). Pourtant l'analyse élémentaire a montré qu'il n'y avait qu'une très faible quantité de cobalt insérée dans le matériau (<1%). L'amélioration pourrait alors plutôt s'expliquer par l'abaissement de la taille des particules de matière active.

Par contre, en augmentant encore la part de cobalt lors de la synthèse, les propriétés diminuent largement : 0,1 Li^+ pour 0,3 équivalent en Co et 0,03 Li^+ pour 0,5 éq. Co. Cette diminution s'explique par une augmentation de la taille des particules. On pourrait peut-être expliquer ces moins bons comportements par une présence plus importante d'ions chlorures dans les tunnels d'octaèdre et qui freineraient ainsi la circulation des ions lithium lors des processus de charge et de décharge. Cependant, des analyses EDX ont montré que la concentration en chlorure était la même pour tous les échantillons: de l'ordre de 20%.

Cette diminution s'explique donc mieux par un effet de taille prépondérant. La taille des particules est en effet différente: au-delà de 15% de cobalt, plus on ajoute de cobalt, plus les particules sont grandes.

Pour ce qui est de l'évolution de la capacité massique spécifique en fonction du nombre de cycles (Figure II.B-23), il apparaît une influence notable de l'échantillon avec cobalt.

La capacité massique est en effet plus stable au cours des cycles, puisqu'un maintien est clairement visible à C/10 à partir du 4^{ème} cycle et jusqu'au changement de régime (après 18 cycles). Néanmoins, on observe, en valeur absolue, une perte de capacité avec le cobalt puisque la capacité massique maximale obtenue est de 145 mA.h.g^{-1} (avec une stabilisation vers 120 mA.h.g^{-1}) contre 235 mA.h.g^{-1} sans dopage (stabilisation vers 170 mA.h.g^{-1}).

Lors du passage à C/5, la capacité massique est plus faible pour le matériau partiellement substitué au cobalt que pour celui non substitué, mais le premier résiste mieux que le second.

Le passage à C se fait avec une perte de capacité : on obtient entre 70 et 60 mA.h.g^{-1} ; cette valeur est assez faible par rapport aux capacités usuelles.

Le retour à régime plus lent (C/10) se fait avec une perte de 20 mA.h.g^{-1} : on observe bel et bien une fatigue du matériau, que le dopage ne permet pas de compenser.

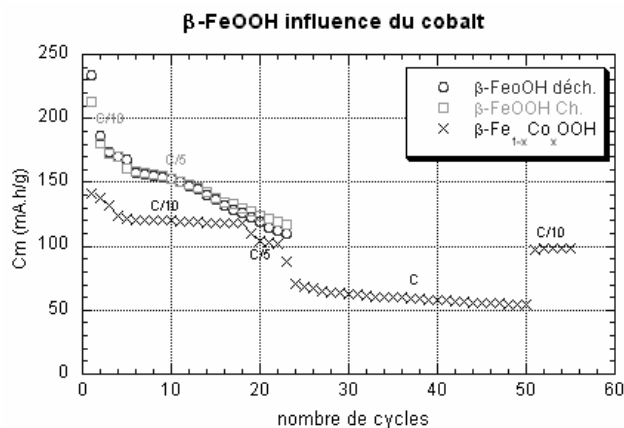


Figure II.B-23 : β -FeOOH, influence du cobalt sur la tenue en cyclage (pile bouton)

En résumé, la faible concentration de cobalt dans le matériau (< 1% molaire) induit un changement évident dans l'évolution de la capacité massique au cours des cycles. Une stabilisation est observée, contrairement au matériau non substitué. Puisque la quantité de cobalt est extrêmement faible, l'effet pourrait être dû à une diminution de la taille des cristallites, également observée dans ce cas, taille des particules qui est également un des enjeux de cette étude (contournement de la lente diffusion des ions Li^+).

II.B.4 Conclusion sur β -FeOOH

La synthèse d'un matériau β -FeOOH, bien identifié, a été réalisée et a permis de retrouver les résultats de la littérature.

Afin d'améliorer les performances électrochimiques du matériau, nous avons conformément à nos objectifs, voulu regarder l'influence de l'ajout de conducteur électronique (noir d'acétylène puis nanotubes de carbone). Ni l'un ni l'autre n'ont permis d'augmenter les capacités spécifiques du matériau de départ. Au contraire, une part du processus irréversible, relativement importante, est systématiquement introduite ce qui amène à des performances moindres. La mauvaise dispersion des agents conducteurs ajoutés est certainement à l'origine de ces mauvais résultats. Ils forment alors des agrégats qui ne constituent pas un réseau conducteur électronique efficace puisqu'ils isolent les particules de matière active. De plus, ils gênent l'insertion du lithium.

Une autre voie a alors été tentée : le dopage de la structure originelle par du cobalt, de rayon ionique voisin de celui du fer. Le dopage réel est sujet à caution tant le taux de cobalt dosé (par les différentes techniques) est faible (< 1%). Néanmoins, une très nette stabilisation de la capacité spécifique du composé 15% Co en cyclage galvanostatique est observée, et cela même pour des régimes de charge – décharge relativement important (C). Cet effet bénéfique pourrait, de façon plus probable, être dû à l'abaissement des tailles de particules. En effet, lors de l'introduction de 15% de cobalt dans le procédé de synthèse du matériau, une diminution notable des tailles de particules est constatée.

II.C Lépidocrocite γ -FeOOH

II.C.1 Rappels de structure

La lépidocrocite cristallise dans la structure orthorhombique (groupe d'espace Cmc) avec les paramètres de maille suivants : $a = 3,072(2) \text{ \AA}$, $b = 12,516(3) \text{ \AA}$, $c = 3,873(2) \text{ \AA}$. [Zhukhilistov-2001]

On peut observer, dans cette structure, des couches en zig-zag reliées entre elles par des liaisons hydrogène. Sur la représentation suivante (Figure II.C-1) deux fois plus d'atomes d'hydrogène sont représentés. Les atomes d'hydrogènes ont, en effet, deux positions possibles et sont situés statistiquement à $+\delta x$ ou $-\delta x$.

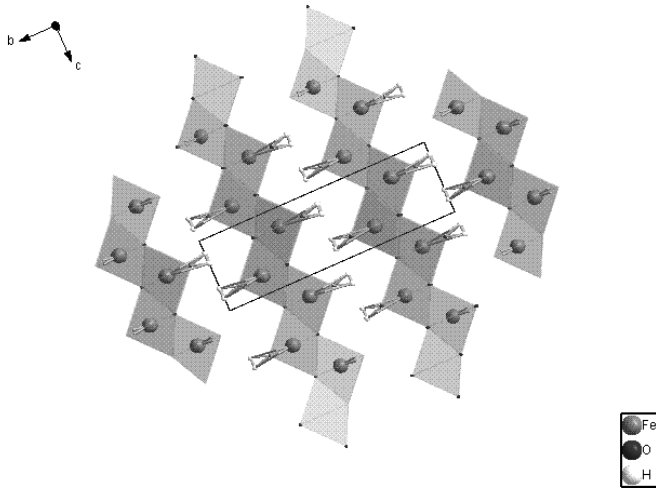


Figure II.C-1: Projection de γ -FeOOH selon [100]

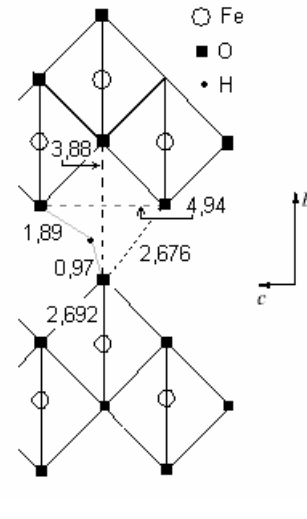


Figure II.C-2: Distances atomiques inter feuillets dans γ -FeOOH

Comme on le voit sur la projection, l'espace est assez restreint entre les couches. La circulation des ions lithium devrait être possible suivant l'axe c entre les feuillets en zig-zag. La Figure II.C-2 illustre les distances séparant les différents atomes entre deux couches. Une insertion quantitative de lithium dans la structure est possible comme l'ont montré Hwang et al [Hwang-1998] sur un dérivé de γ -FeOOH "dopé" par des molécules d'aniline pour écarter les feuillets et ainsi faciliter la diffusion des ions lithium dans la structure.

La diffraction des rayons X sera la technique la plus largement utilisée pour identifier les produits de réaction obtenus. Dans la maille orthorhombique, les positions des atomes dans γ -FeOOH induisent les raies de diffraction suivantes, correspondant à la Figure II.C-3

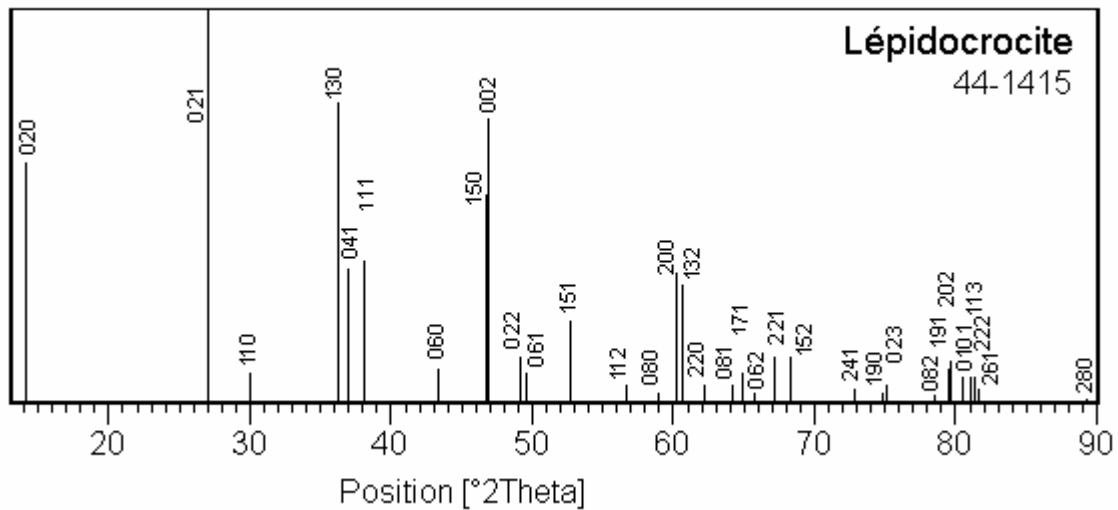


Figure II.C-3: Raies de diffraction de γ -FeOOH (fiche JCPDS n°44-1415)

II.C.2 Synthèse de γ -FeOOH

Les synthèses découlent du même mode opératoire que celui retenu par [Sudakar-2003].

Dans 200 mL d'eau distillée, sous agitation et avec bullage d'azote, on dissout le chlorure d'ammonium (NH_4Cl 6,42 g ; 6 eq) et le chlorure de fer(II) ($\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3,98 g ; 1 eq). On observe la formation d'un précipité gris vert (green rust). On substitue alors le bullage à l'azote par de l'air comprimé, contenant de l'oxygène, pour oxyder le fer(II) en fer (III).

On ajoute goutte à goutte une solution d'ammoniaque (3,6 mL d'ammoniaque à 20% dilué dans 10 mL soit 2 eq). Il y a alors changement de couleur : avec l'ammoniaque le pH augmentant et l'oxygène ayant oxydé le fer, la phase lépidocrocite commence à se former. Il faut garder un pH inférieur à 8 pour éviter la formation de magnétite (il y a en effet présence de fer(II) et fer(III) en début de manipulation). Si le pH est trop élevé, la solution vire sur le noir. On arrête donc l'ajout d'ammoniaque pour attendre par le bullage d'air l'oxydation et l'abaissement du pH. Une fois le pH revenu à une valeur correcte (pH = 6), l'ajout d'ammoniaque peut se poursuivre.

Une fois que l'ammoniaque a été complètement ajoutée, on récupère le précipité formé par centrifugation. Celui-ci est alors rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre (eau de rinçage pH~7).

Le précipité rincé est alors séché à l'air dans une étuve à 60°C.

Après séchage, une poudre orangée est obtenue (Rendement = 80%).

La poudre est analysée par diffraction des rayons X. Le diagramme obtenu est présenté ci-après (Figure II.C-4).

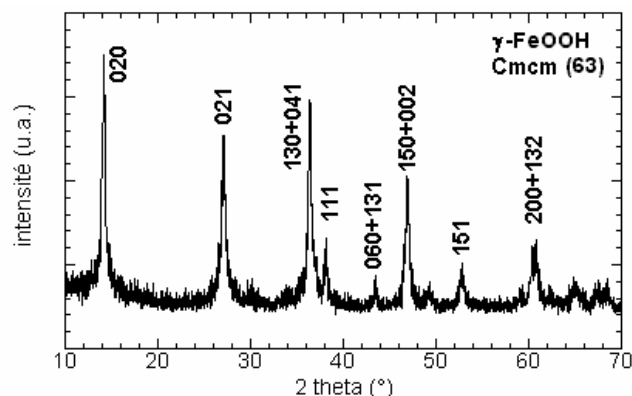


Figure II.C-4: Diffraction des rayons X synthèse de γ -FeOOH

Plusieurs synthèses du même produit ont été réalisées et peuvent conduire à des diffractogrammes encore une fois plus ou moins bien définis. Le rapport signal sur bruit est faible, la cristallisation du matériau est donc relativement médiocre. Mais les pics présents s'accordent avec la fiche de référence caractérisant la lépidocrocite (fiche JCPDS n° 44-1415).

La formule de Scherrer (voir annexe V.A p.149) donne une taille de cristallite de 15 nm environ (raie de référence 200 pour le calcul).

La spectroscopie infra-rouge permet une identification complémentaire de nos composés [Sudakar-2003]. Le spectre expérimental est présenté Figure II.C-5.

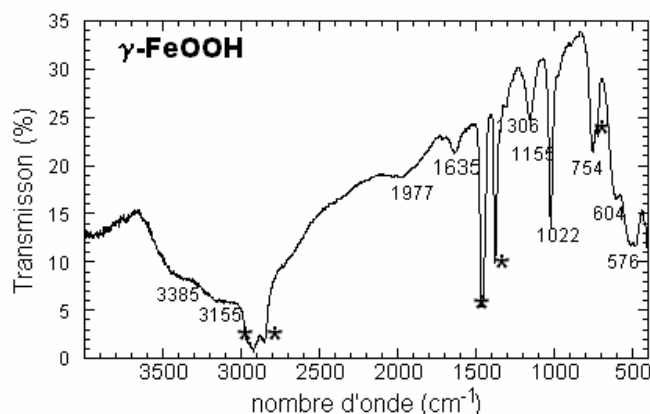


Figure II.C-5: Spectre infra-rouge de γ -FeOOH

Les bandes à 1155 et 1022 cm^{-1} correspondent à un mouvement de déformation dans le plan de Fe-O-H.

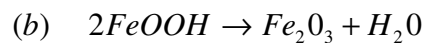
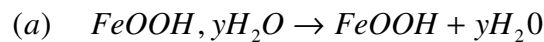
La bande à 754 cm^{-1} correspond quant à elle au mouvement de déformation (bending) de Fe-O-H hors du plan.

La bande à 576 cm^{-1} correspond à la vibration Fe-O.

A 3155 et 3385 cm^{-1} on retrouve les bandes relatives à l'hydratation (eau faiblement liée, H_2O adsorbée).

L'analyse thermo-gravimétrique (Figure II.C-6) donne là encore accès au taux d'hydratation du composé formé. Lors du chauffage, il y a passage de la lépidocrocite à l'hématite, oxyde thermodynamiquement stable.

La quantité totale d'eau perdue peut, là encore suivant les composés, avoir deux origines : (a) l'eau d'hydratation (adsorbée à la surface) ou (b) l'eau de structure (pour passer d'un oxyhydroxyde à un oxyde) :



La valeur de la teneur en eau, pour les oxyhydroxydes, est toujours reliée par la formule suivante :

$$n_{\text{FeOOH}} = \frac{2}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot (m_T - \Delta m)$$

avec : n_{FeOOH} nombre de mole de FeOOH

m_T masse de l'échantillon analysé

Δm variation de masse observée durant l'analyse

$$y = \left(\frac{\Delta m}{n_{\text{FeOOH}}} - 9 \right) \cdot \frac{1}{18}$$

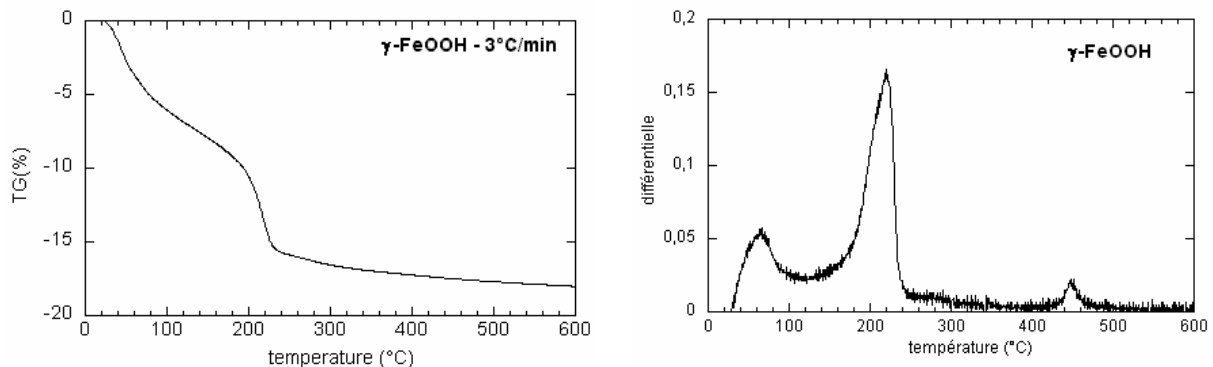


Figure II.C-6: Analyse thermo-gravimétrique (ATG) et données dérivées de γ -FeOOH réalisée de 20 à 600°C avec 3°C/min

Lors de la décomposition de γ -FeOOH, deux domaines sont observés :

- perte de l'eau d'hydratation entre 20 et 170°C
- perte de l'eau de structure avec formation de l'oxyde de fer (III) entre 170 et 600°C

Une étude par diffraction des rayons RX en température a été réalisée pour évaluer la température de changement de phase et permettre ainsi une meilleure attribution des phénomènes de perte de masse observée en ATG (Figure II.C-7).

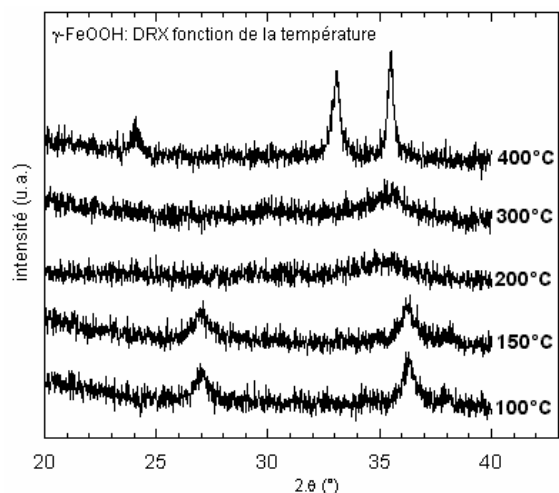


Figure II.C-7: Diffraction des rayons X en température de γ -FeOOH

La cristallisation de γ -FeOOH est perdue entre 150 et 200°C. L'hématite cristallisée est observée à partir de 400°C.

Entre 175°C et 350°C, la phase obtenue est quasi amorphe mais pourrait correspondre, encore une fois, à γ -Fe₂O₃ (maghémite).

L'intermédiaire γ -Fe₂O₃ a été mieux observé par Mitov et al. avec le couplage de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Mössbauer. [Mitov-2002]. La phase γ -Fe₂O₃ apparaissait alors à 200°C et était visible sous forme de traces à 400°C.

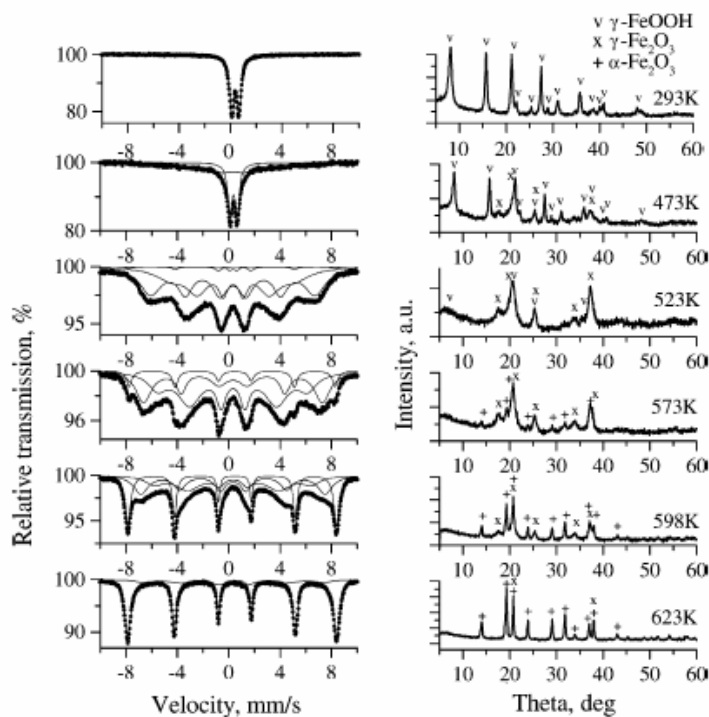


Figure II.C-8: Spectres Mössbauer et diffraction des rayons X en fonction de la température pour γ -FeOOH

D'après Mitov, *Thermodynamica Acta*, **386** (2002) p.179-188

Dans notre cas, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est également détectée à 400°C: la raie observée à $2.\theta = 35,5^\circ$ est d'intensité supérieur à celle observée à $2.\theta = 33,1^\circ$ ce qui n'est pas le cas dans l'hématite. La raie à $35,5^\circ$ correspond donc très certainement à la superposition de la raie (110) de l'hématite et la raie (311) de la maghémite.

Le mécanisme général de décomposition de $\gamma\text{-FeOOH}$ peut alors s'écrire :

- (1) $\gamma\text{-FeOOH}, 0,47\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} + 0,47 \text{H}_2\text{O}$
- (2) $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

On obtient ainsi, vu les pertes de masse, une hydratation du composé de $0,47\text{H}_2\text{O}$ par fer.

La microscopie électronique à balayage (Figure II.C-9) est là encore limitée. L'observation par microscopie électronique à transmission (Figure II.C-10) montre que des grains sont en forme d'aiguilles de diamètre inférieur à 10 nm et de longueur pouvant aller jusqu'à 200 nm. Les aiguilles sont toutefois là encore agrégées.

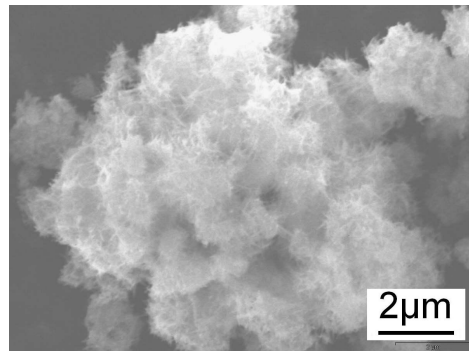


Figure II.C-9: Cliché MEB de $\gamma\text{-FeOOH}$

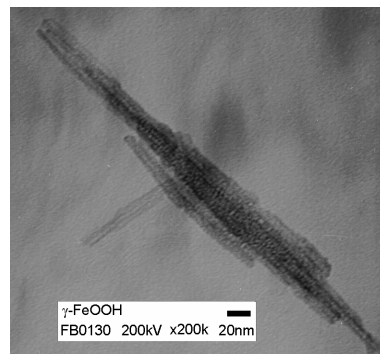
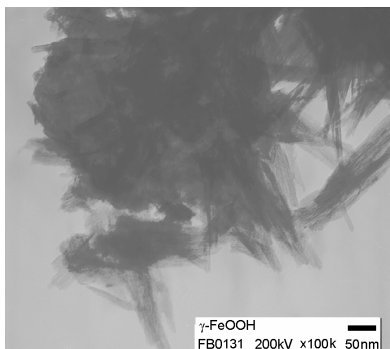


Figure II.C-10: Clichés MET de $\gamma\text{-FeOOH}$

II.C.3 Propriétés électrochimiques

II.C.3.1 Matériau de départ

II.C.3.1.1 Premier cycle

Pour la première décharge du composé γ -FeOOH, un palier de potentiel à 2,1V/Li est observé dans le domaine de composition [$x = 0,1$; $x = 0,3$]. Ce palier diminue nettement lors de la première recharge. Il disparaît complètement à la deuxième décharge et ne réapparaît plus pour les charges et décharges suivantes. (Figure II.C-11)

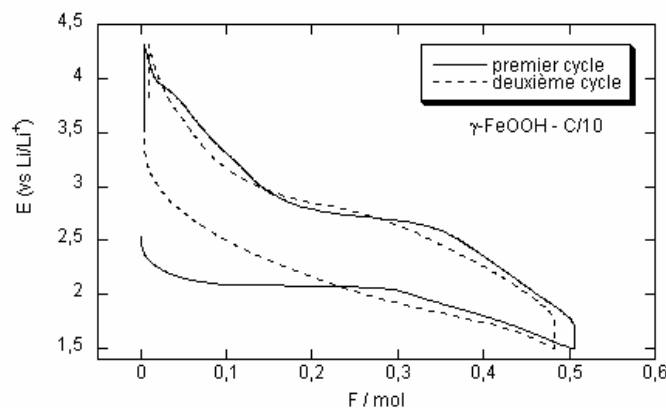


Figure II.C-11: Allure des deux premiers cycles de γ -FeOOH (C/10 - cellule de verre)

Cette forme de courbe est très différente de celle observée avec β -FeOOH. La présence d'un plateau suggère, en effet, la formation ici d'une seconde phase, différente de la structure initiale.

Il nous a donc semblé intéressant d'illustrer les changements structuraux de la lépidocrocite au cours du premier cycle.

II.C.3.1.2 RX en fonction de la composition de l'électrode en lithium

Plusieurs diffractogrammes ont été réalisés:

- après une décharge maximale: c'est à dire après le plateau de potentiel.
- après un cycle complet (décharge-charge)
- après un cycle + une décharge
- après deux cycles

Les diffractogrammes (Figure II.C-12) font bien apparaître un changement structural.

Après une décharge maximale (insertion d'une demi mole de lithium/mole de matériau actif), il y a disparition de certains pics caractéristiques de la lépidocrocite et apparition de pics nouveaux.

Par la suite, le diffractogramme reste identique (au niveau de la position des pics notamment) ; on cycle sur la même phase cristalline : la phase « active » apparaît donc après la première insertion du lithium. Il y a une mise en forme du matériau.

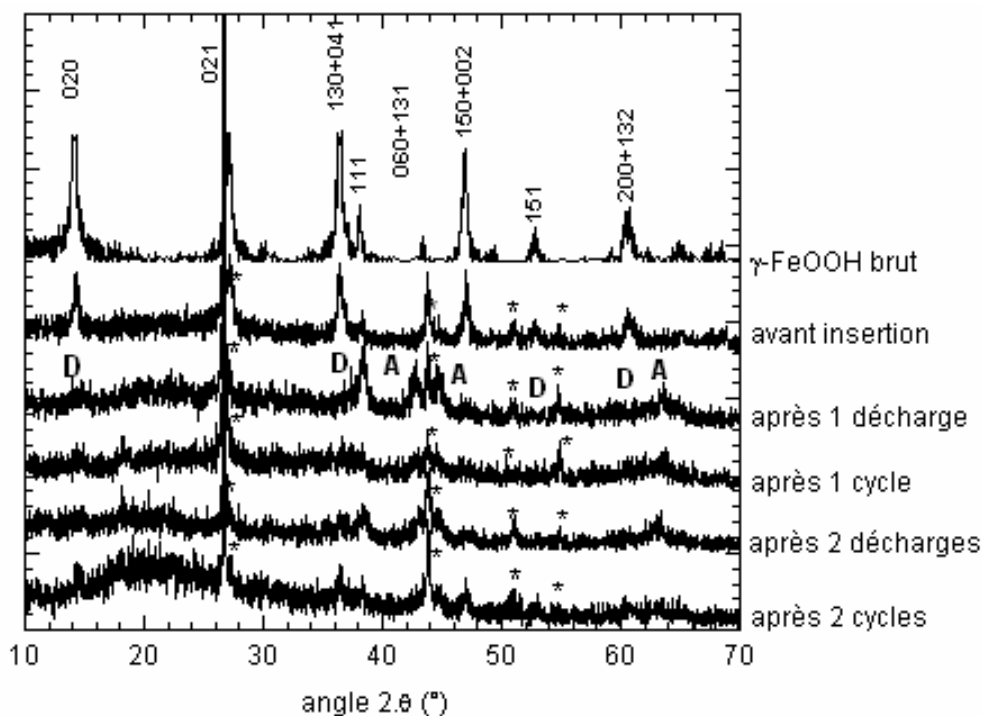


Figure II.C-12 : Évolution de la structure de γ -FeOOH au cours des cyclages

* : pics dus à la composition à l'électrode (grille, carbone graphite notamment)
 D : pic ayant disparu par rapport à γ -FeOOH
 A : pic étant apparu par rapport à γ -FeOOH

La caractérisation fine de cette nouvelle phase n'a pu être faite compte tenu de la très faible résolution des diffractogrammes des rayons X (aucun affinement Rietveld n'a pu être entrepris). Pourtant, des similitudes sont observables avec la phase LiFeO_2 orthorhombique formée par lithiation chimique de γ -FeOOH [Kanno-1996]. En effet pour cette phase, la raie de diffraction la plus intense est 012 pour $2\theta = 43^\circ$, et la raie 200 est également présente et pourrait correspondre au pic à 47° apparaissant (Figure II.C-13).

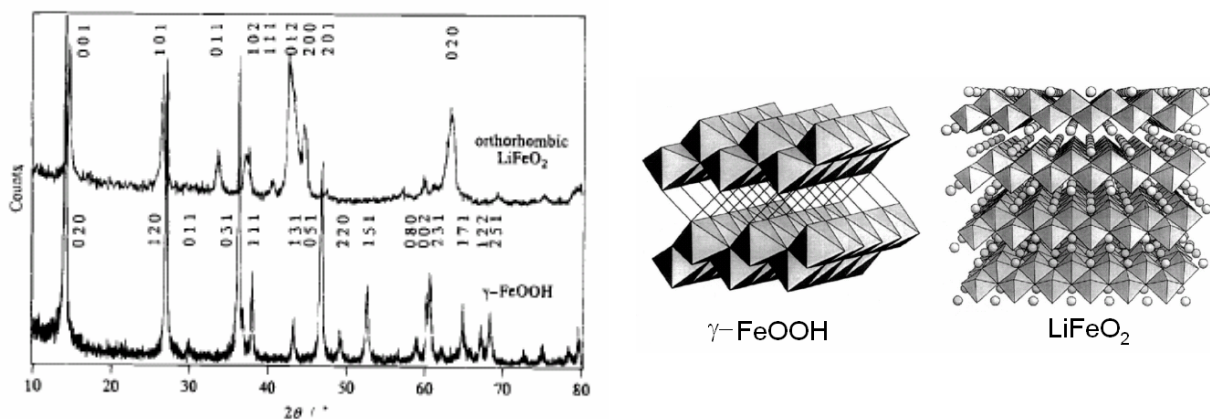


Figure II.C-13: Diffractogramme des rayons X et structures de γ -FeOOH et LiFeO_2 orthorhombique

L'insertion bien réelle de lithium dans γ -FeOOH pourrait donc correspondre à la formation d'une phase lithiée qui pourrait être proche de LiFeO_2 orthorhombique, et parallèlement à la formation d'une phase riche en fer (III).

L'élargissement des raies, la diminution de la hauteur relative des pics de diffraction et l'augmentation du bruit de fond, au fur et à mesure des cyclages, sont autant d'éléments annonçant une certaine amorphisation de la structure au cours de l'insertion – désinsertion successive du lithium.

II.C.3.1.3 Tenue en cyclage

Pour γ -FeOOH(aniline), une capacité massique maximale de 130mA.h.g^{-1} est obtenue par Hwang pour une charge d'un lithium en 14 heures (électrode composite : matériau actif 35%, liant 10%, noir d'acétylène 55%) [Hwang-1998]. Dans cette même publication, des mesures de spectroscopie d'impédance amènent au calcul d'un coefficient de diffusion de $2,97.10^{-11}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour ce matériau. Cette valeur de coefficient de diffusion est de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion généralement calculés pour les oxydes de métaux de transition ce qui indique que les ions lithium diffusent correctement dans cette cathode.

Les variations de ce coefficient de diffusion avec la stoechiométrie en lithium ne sont toutefois pas mentionnées ce qui ne permet pas de conclure sur son influence de la diffusion des ions Li^+ sur les performances du matériau, notamment lors de cyclages à forts régimes.

Dans notre cas, la capacité initiale obtenue, pour γ -FeOOH, (composite pile bouton) à C/10, est de 144 mA.h.g^{-1} (Figure II.C-14). Les données ne sont pas directement comparables à celles de Hwang. On peut toutefois remarquer que notre formulation d'électrode composite est bien plus riche en matière active γ -FeOOH (85% contre 35% pour Hwang).

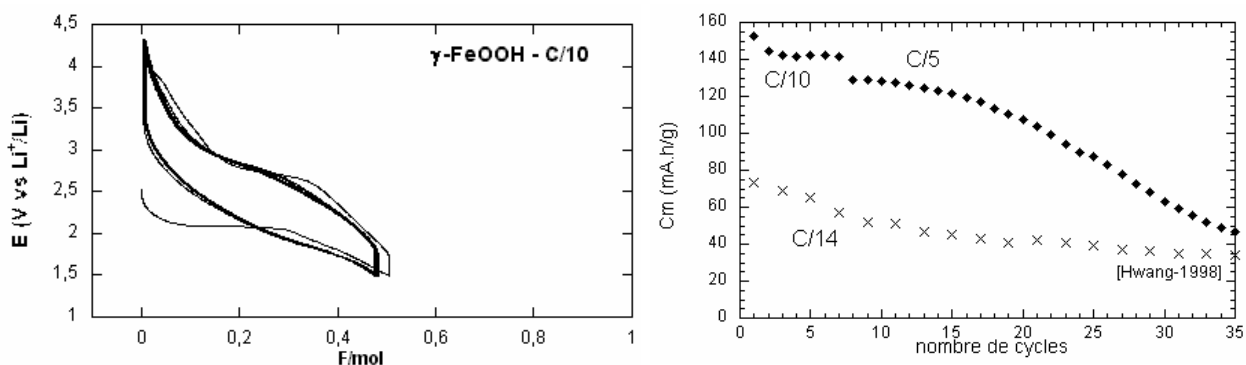


Figure II.C-14: Évolution des performances de γ -FeOOH en cyclage (pile bouton) - comparaison avec [Hwang-1998]

Néanmoins, le fait d'avoir, dans notre cas, des particules nanométriques (10 x 20 nm) permet d'obtenir une capacité supérieure à celle observée par Hwang, même à des régimes plus élevés (C/5 notamment). Cependant, la capacité spécifique ne paraît stable qu'à C/10. En effet, à C/5, cette dernière diminue continûment pour atteindre 45 mA.h.g⁻¹, après 25 cycles.

L'amélioration progressive de la structure, précédemment observée, témoigne d'une fatigue du matériau qui peut expliquer cette baisse de performance au cours des cyclages.

II.C.3.2 Modification de la conductivité électrique: utilisation de noir d'acétylène

Le noir d'acétylène est ajouté au solvant, en début de synthèse à hauteur de 5% en masse.

Le diffractogramme des rayons X obtenu correspond bien à la structure de γ -FeOOH (Figure II.C-15).

La microscopie électronique à balayage montre que la morphologie des grains a changé : il ne s'agit plus seulement d'aiguilles mais on observe également désormais des grains relativement agglomérés (30 x 200 nm).

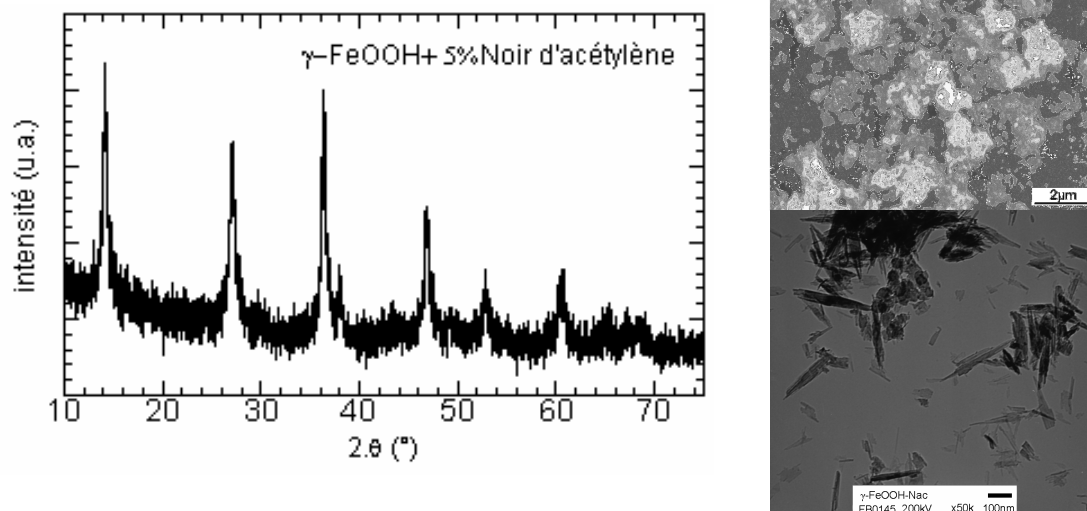


Figure II.C-15: DRX, MEB, MET de γ -FeOOH + 5% de Noir d'acétylène

La première décharge montre une insertion quantitative du lithium dans la structure, jusqu'à 0,9 lithium par fer (Figure II.C-16). Lors de la première charge, 0,35 lithium par unité formulaire sont extraits du matériau. Une très forte irréversibilité est, là encore, observée après l'introduction de noir d'acétylène.

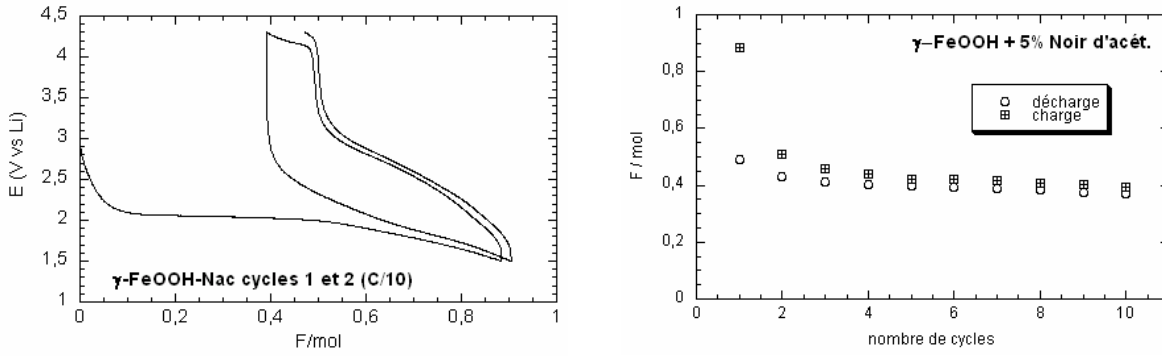


Figure II.C-16: Courbe d'insertion - désinsertion de γ -FeOOH des deux premiers cycles et évolution au cours de cyclages (C/10 – Swagelok)

Les performances par ajout de noir d'acétylène ne donnent pas de résultats suffisamment satisfaisants. Nous avons supposé que l'ajout de nanotubes de carbone n'apporterait pas non plus d'amélioration substantielle. Par contre, il est certainement possible, comme nous l'avons fait pour β -FeOOH, d'améliorer la conductivité ionique en essayant de doper la structure.

II.C.3.3 Modification de la mobilité ionique : dopage de la structure par le cobalt

II.C.3.3.1.1 Synthèse

Des échantillons ont été réalisés avec différentes quantités de cobalt.

Le cobalt, sous la forme de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), était ajouté en début de synthèse, en même temps que le chlorure de fer (III). Cette fois-ci, par contre, le milieu réactionnel, oxydant (bullage à l'air comprimé, pendant 2 heures, et addition progressive d'ammoniaque) semble propice à la transformation de Co(II) en Co(III) (en effet, $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 0,17 \text{ V/ENH}$ à $\text{pH} = 6$) et à son incorporation (en substitution du fer (III)) puisque les dosages confirment la présence importante de cobalt dans tous les échantillons.

matériau visé	Fe	Co	H ₂ O	formule
$\gamma\text{-Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{OOH}$	ICP 54,3% $\pm 0,8\%$ chimique 54,5% $\pm 1,4\%$	ICP 2,3% UV vis 2,2%	ATG 0,5 H ₂ O	$\gamma\text{-Fe}_{0,978}\text{Co}_{0,022}\text{OOH}$
$\gamma\text{-Fe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{OOH}$		UV vis 3,6%		$\gamma\text{-Fe}_{0,964}\text{Co}_{0,036}\text{OOH}$
$\gamma\text{-Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{OOH}$		UV vis 4,1%		$\gamma\text{-Fe}_{0,959}\text{Co}_{0,041}\text{OOH}$

Tableau II.C-17 : Évaluation de la composition en fer et en cobalt

Pour la lépidocrocite, le dopage de la structure est plus vraisemblable que pour l'akaganéite: au minimum 2,3% de cobalt (molaire). Néanmoins, la quantité de cobalt dans l'échantillon est largement inférieure à la quantité ajoutée en début de synthèse (Tableau II.C-17). La réaction limitante est, sans doute, l'oxydation quantitative du cobalt (II) en cobalt (III), préalable indispensable à son incorporation dans le matériau.

La lépidocrocite se forme à partir d'un précurseur : la « rouille verte » (« green rust »), stable uniquement en milieu chlorure. Toutefois, l'analyse EDX n'a pas révélé la présence d'autres éléments que Fe, O (C pour le support de la poudre et Ag pour le dépôt avant imagerie), notamment, nos échantillons sont exempts de chlorure.

La microscopie électronique à transmission (Figure II.C-18) révèle pour l'échantillon contenant 2,5% de cobalt, un aspect des particules similaire à celui de l'échantillon sans cobalt.

On perçoit tout de même quelques aiguilles légèrement plus petites (de diamètre 5 nm environ).

Contrairement à β -FeOOH, ici, l'introduction de cobalt lors de la synthèse ne modifie par la taille moyenne des particules obtenues.

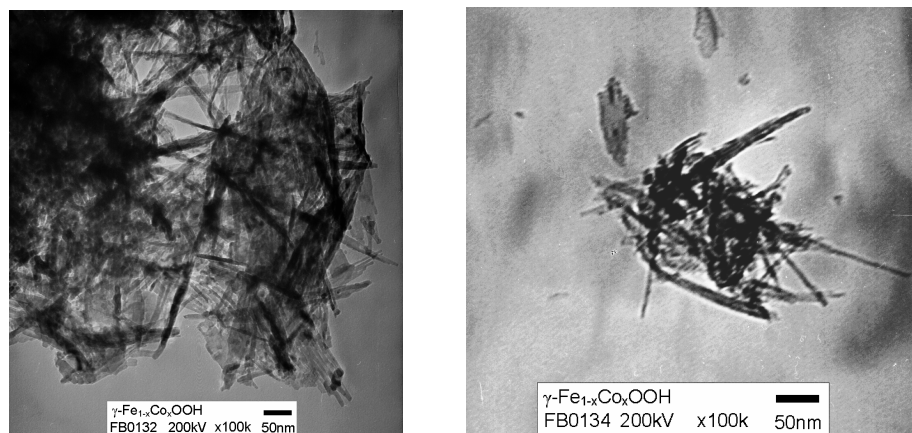


Figure II.C-18: Cliché MET γ -Fe_{0,975}Co_{0,025}OOH , 0,6H₂O

II.C.3.3.1.2 Propriétés électrochimiques

On peut noter un changement dans l'allure des premiers cycles de γ -FeOOH. Le palier correspondant au changement structural est plus court dans le cas du composé partiellement substitué par le cobalt. (Figure II.C-19)

En effet, le palier observable dans le domaine de composition compris entre 0,1 et 0,3 Li/Fe pour γ -FeOOH est réduit au domaine 0,2 à 0,25 Li/Fe pour γ -Fe_{1-x}Co_xOOH avec x = 2,3% et disparaît lorsque la teneur en cobalt est supérieure à 3,6%. On retrouve une courbe en forme de

« S » pour les taux de 3,6% et 4,1% suggérant plutôt la formation d'une solution solide entre le lithium et le composé actif.

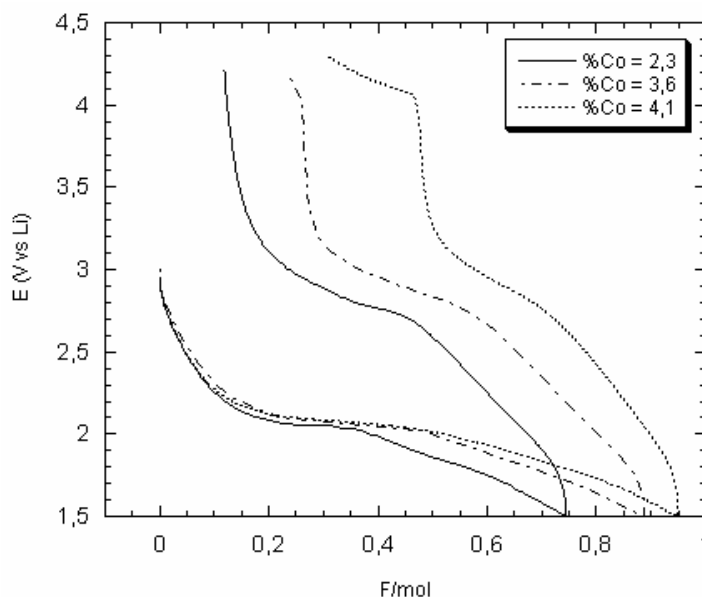


Figure II.C-19: Influence de la concentration en cobalt sur le premier cycle pour $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$ (C/10 - Swagelok)

À partir d'une certaine concentration, la présence de cobalt dans la structure ne permet plus le changement structural précédemment observé. Cette qualité est particulièrement intéressante car elle peut permettre une meilleure tenue du matériau et donc une moindre fatigue.

Lors de la réalisation des piles boutons, quelques difficultés sont apparues notamment une mauvaise adhérence de la pâte au collecteur de courant en aluminium. Ainsi, l'électrode a été réalisée de deux manières différentes : en pressant ou non le mélange sur le collecteur avant de l'intégrer dans la « pile bouton ». Lorsque la pâte n'était pas pressée après son dépôt sur le collecteur, il avait été observé fréquemment un décollement de la matière active, ce qui est néfaste pour les études ultérieures que l'on souhaite réaliser (perte de conductivité, résistance supplémentaire).

Les cycles ont été réalisés avec des changements de régime : on peut noter que la capacité massique initiale n'est pas la même, dans les deux cas (électrode pressée et non pressée), pour le même matériau (2,3% Co) (voir Figure II.C-20). L'écart est assez notable : 140 mA.h.g^{-1} (suivant décharge ou charge) dans le premier cas (électrode pressée) et 115 mA.h.g^{-1} dans le second cas (électrode non pressée). Ceci semble être corrélé avec les problèmes d'adhérence observés sur le collecteur de courant (perte de conductivité donc performances moins bonnes).

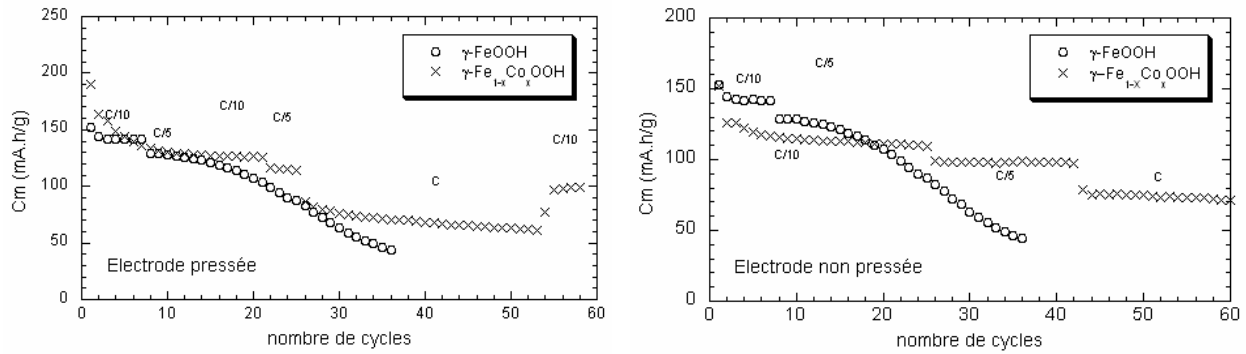


Figure II.C-20 : γ -FeOOH influence du pressage sur les propriétés électrochimiques du cobalt (pile bouton)

Dans ce cas-ci, la taille des particules est globalement la même entre γ -FeOOH et γ -Fe_{1-x}Co_xOOH. Les variations observées au niveau électrochimique ne peuvent provenir que de la présence du cobalt (dont la teneur est d'ailleurs largement supérieure à celle obtenue avec β -FeOOH).

L'effet globalement observé par le dopage au cobalt est donc une stabilisation de la capacité massique au cours des cycles.

- à C/10, on observe une stabilisation vers 115 mA.h.g⁻¹ pour le matériau substitué au cobalt contre 140 mA.h.g⁻¹ pour le matériau sans cobalt. Ce qui confirme encore une fois la présence du cobalt dans la structure (moins de fer réductible donc moins de lithium échangeable)

- à C/5, une stabilisation est observée vers 100 mA.h.g⁻¹ avec Co, contre une décroissance régulière sans Co.

- à C, on observe une stabilisation vers 75 mA.h.g⁻¹ ce qui est plus élevé que les valeurs obtenues pour β -FeOOH

Le renforcement de la structure par l'introduction de cobalt, qui empêche notamment la transformation initiale en une phase lithiée proche de LiFeO₂, permet d'obtenir un matériau dont les performances électrochimiques sont supérieures principalement au niveau du maintien de la capacité spécifique au cours des cyclages même à forts régimes (C/5 et C).

II.D Conclusion

Les oxyhydroxydes synthétisés lors de ce travail ont montré des signatures électrochimiques similaires avec les composés de la littérature.

Dans nos conditions, le dopage de β -FeOOH par le cobalt paraît peu vraisemblable. Pourtant, des effets très nets sur la capacité réversible du matériau ont été observés selon que le

composé contient ou non du cobalt. Il est fortement probable que ces effets, bénéfiques pour de faibles quantités de cobalt, soient imputables à la diminution des tailles de particules observée lors de l'addition de 15% de cobalt pendant la synthèse de β -FeOOH.

Ainsi, le composé qui semble le mieux fonctionner est le β -FeOOH contenant 1% de cobalt (synthèse dite 0,15 équivalents de cobalt), ce dernier étant probablement adsorbé à la surface du matériau.

L'ajout de noir d'acétylène lors de la synthèse a permis une meilleure cristallisation (DRX). Sur les performances, l'effet sur les performances est pourtant décevant.

De même, l'ajout de nanotubes de carbone par activation mécanique après la synthèse n'a pas permis une amélioration importante des capacités ou de la tenue en cyclage. En outre, le surcoût imposé par l'utilisation des nanotubes de carbone est très important par rapport à l'effet produit.

Un changement structural a été mis en évidence pour γ -FeOOH par l'étude combinée de la diffraction des rayons X et de la courbe de chronopotentiométrie.

En ce qui concerne γ -FeOOH, l'ajout de conducteur électronique n'a pas été très concluant mais le dopage de la structure par le cobalt qui, cette fois-ci, semble réel a permis d'obtenir un composé d'insertion très intéressant (capacité stable quelque soit le régime de fonctionnement). On obtient notamment 140 mA.h.g^{-1} à C/10 et 60 mAh.g^{-1} à C.

III Phosphate de fer lithié LiFePO_4

III.A Introduction

Depuis la démonstration faite par Goodenough en 1997 de la possibilité d'utiliser le phosphate de fer lithié comme matériau de cathode, une multitude d'études se sont succédées [Padhi-1997-a]. Ce matériau naturel, de structure type olivine, possède en effet de nombreux points forts :

- un Lithium échangeable par Fer, soit une capacité spécifique théorique de 170mA.h.g^{-1}
- un potentiel de travail de $3,5\text{V /Li}$, soit une bonne stabilité dans les électrolytes courants
- un prix de revient très réduit grâce à l'élément fer abondant
- une absence de toxicité
- une stabilité chimique (et thermique) à l'état de charge, soit un gain majeur au niveau de la sûreté de la batterie.

L'insertion / désinsertion du lithium au sein de la structure Li_xFePO_4 , se fait selon un processus majoritairement biphasé : il existe de très faibles domaines de solution solide Li-Fe-P, à température ambiante ($x < 0,05$ et $x > 0,95$) [Delacourt-2005a]. La coexistence des deux phases, l'une fortement lithiée et l'autre faiblement lithiée, est illustrée par la présence d'un palier de potentiel à $3,5\text{ V/Li}$ sur la courbe de décharge, en régime galvanostatique.

En effet, pour un système thermodynamique, la loi des phases de Gibbs s'écrit:

$$F = C - P + 2$$

avec C: nombre de constituants

P: nombre de phases présentes en équilibre

F: nombre de degrés de liberté (variables intensives telles que la température, la pression, la composition en phase)

Pour un système biphasé, $C = 2$, donc si la température et la pression sont fixées, alors $F = 0$. Ceci signifie que les valeurs de variables intensives sont fixées. En d'autres termes, pour un système biphasé, le potentiel chimique de toutes les espèces, comme le potentiel électrique sont fixés quelle que soit la quantité de matière ou de phases présentes.

Ainsi, dans cette configuration, le potentiel électrochimique ne dépend pas de la composition : son allure correspond à la figure suivante (Figure III.A-1):

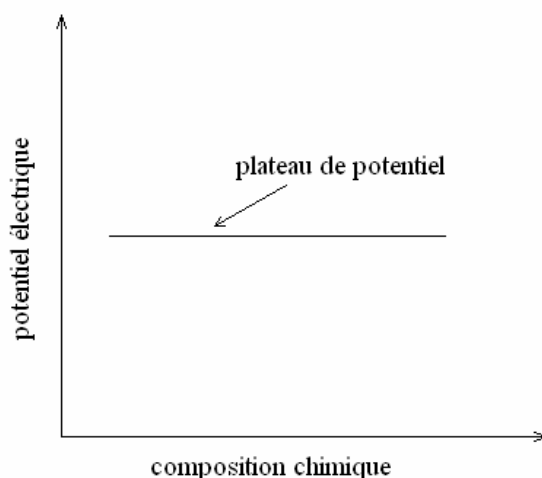


Figure III.A-1: Évolution du potentiel pour un système biphasé

Le biphasage est ici modélisé en utilisant l'approche "shrinking core", qui suppose l'existence d'un cœur (core) d'une phase recouverte par une couche de la seconde phase. Le transport des ions Li^+ dans cette dernière conduit au déplacement du front de phase vers le cœur (Figure III.A-2) [Srinivasan-2004].

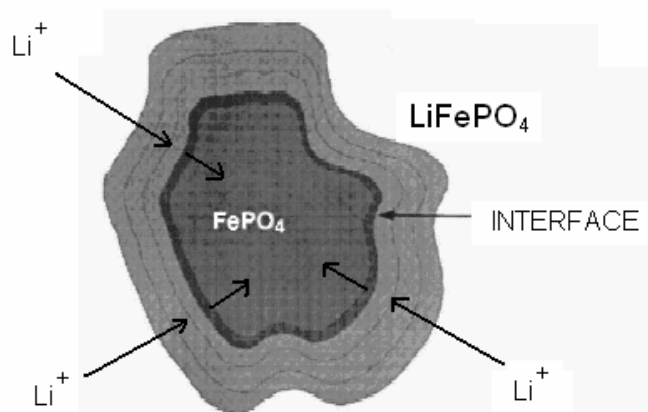


Figure III.A-2: Mécanisme d'insertion du lithium dans $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$ (modèle "shrinking core")

Il est donc légitime de s'intéresser à la structure des compositions extrêmes LiFePO_4 et FePO_4 . L'organisation des atomes au sein de la maille est un paramètre important, comme nous avons déjà pu le voir dans le chapitre précédent, lorsqu'il s'agit de comprendre le mécanisme de diffusion du lithium par exemple.

Voici donc quelques rappels sur les caractéristiques cristallographiques de LiFePO_4 et FePO_4 .

La triphylite, LiFePO_4 , cristallise dans le système orthorhombique (Pnma). La position des pics de diffraction est présentée Figure III.A-3.

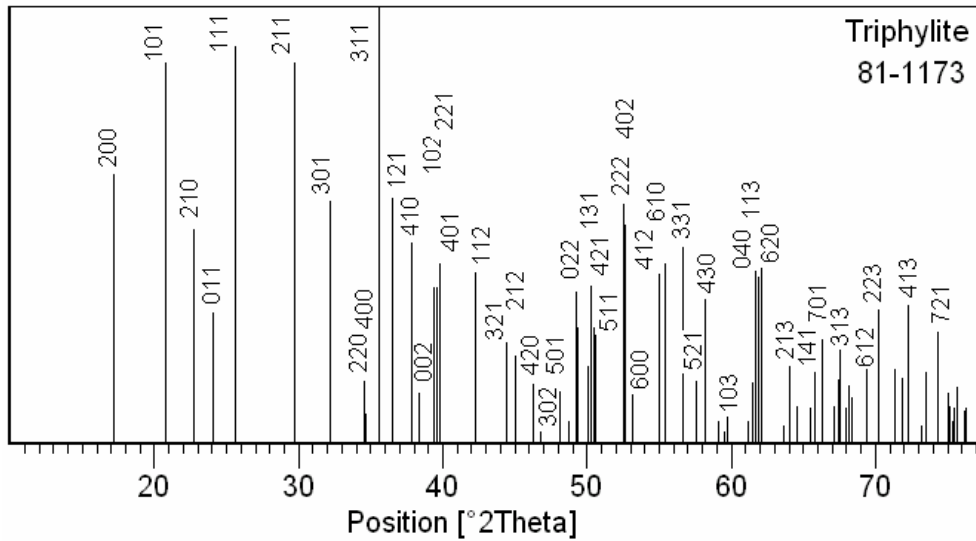


Figure III.A-3 : fiche JCPDS n° 81-1173 de LiFePO_4

Dans LiFePO_4 , les atomes de lithium occupent les positions 4a (site nommé M1) et les atomes de fer les positions 4c (site nommé M2). Les atomes de phosphore et d'oxygène occupent respectivement les positions 4c et 8d. Chaque octaèdre FeO_6 est connecté par les sommets à quatre autres octaèdres FeO_6 et également à quatre tétraèdres PO_4 , l'un relié par une arête et les autres par des sommets.

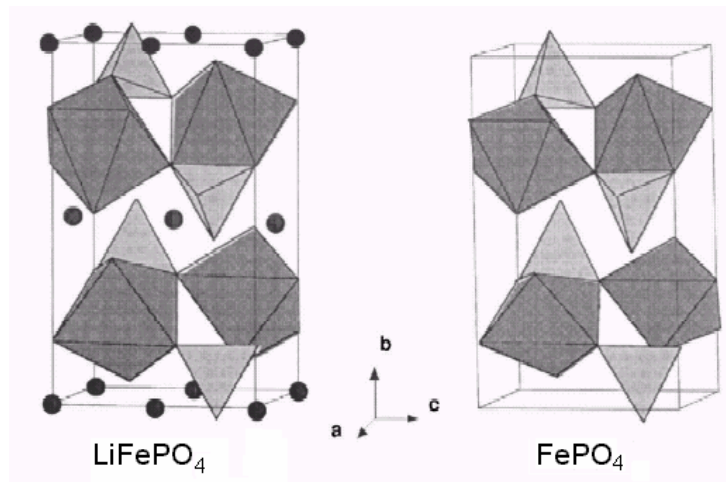


Figure III.A-4: Structure de LiFePO_4 et FePO_4

D'après Padhi et al. *J. Electrochem. Soc.*, vol.144 No.4 (1997) p.1198

Les systèmes cristallins des deux formes extrêmes sont identiques (orthorhombique, voir Figure III.A-4 – pas d'atome de lithium en M1 pour FePO_4) et les paramètres de maille sont proches (Tableau III.A-5). Ainsi, lors de cycles successifs de charges et de décharges, les variations de volume enregistrées, pour passer d'une structure à l'autre, sont faibles ($\Delta V/V \approx$

6%). Ceci est déjà intéressant car une faible variation de volume de la maille limite le délitement de l'électrode composite observé pour d'autres composés (décrépitation du silicium par exemple). On maintient ainsi une bonne cohésion de la matière de l'électrode.

groupe d'espace n°62	LiFePO ₄	FePO ₄
a (Å)	10,324(1)	9,839(1)
b (Å)	6,004(5)	5,809(3)
c (Å)	4,6953(4)	4,776(1)
V (Å ³)	291,02(5)	273,0(2)
	$\frac{\Delta V}{V} \approx 6\%$	

Tableau III.A-5: Paramètres de maille de LiFePO₄ et FePO₄

D'après C. Delacourt et al. *Solid State Sciences* 7 (2005) 1506–1516

Les limitations que l'on observera sur ce composé actif ne viendront donc pas, à priori, d'une contrainte "mécanique", structurale, appliquée à l'électrode.

Pour comprendre l'origine des problèmes qui peuvent apparaître, sur ce matériau, au cours des cycles de charge / décharge, il est important de regarder de plus près l'espace disponible pour les ions lithium, au sein de la structure, et cela afin d'avoir une idée de leur mobilité.

Les calculs des énergies de migration des ions lithium suivant les différentes directions, réalisés par Islam montrent qu'il n'y a qu'une seule direction privilégiée pour la diffusion des ions lithium [Islam-2005]. Les ions lithium Li⁺ migrent suivant la direction [010] (référentiel de Islam-2005: Pnma) selon une trajectoire courbe d'amplitude 0,5Å comme illustrée sur la Figure III.A-6.

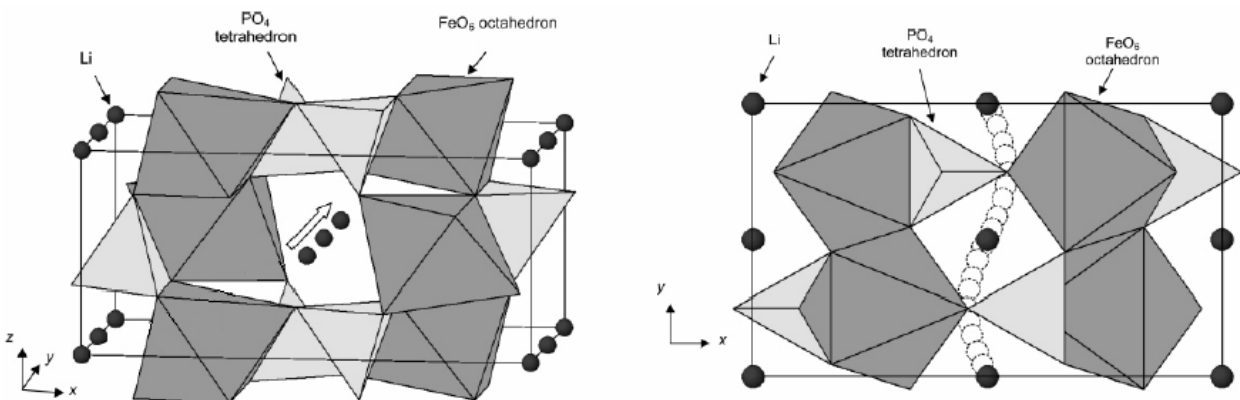


Figure III.A-6: Migration des ions Li⁺ dans la structure LiFePO₄

D'après Islam et al. *Chemical Materials* 17 (2005) p.5085-5092

Cela suggère d'ores et déjà une moindre conduction ionique de LiFePO₄ à cause du faible degré de liberté offert aux ions Li⁺ au sein de la structure. De plus, des expériences de spectroscopie Raman [Julien-2006] ont également mis en évidence une très forte interaction entre le lithium et le réseau [FePO₄]. Si Li⁺ est fortement lié au réseau, il apparaît évident que sa mobilité en sera considérablement gênée. Il ressort donc de ces premières constatations que le lithium aura beaucoup de mal à diffuser dans la structure olivine.

L'inconvénient majeur, et non des moindres, qui en résulte est la faible conductivité ionique intrinsèque de LiFePO₄.

Le mécanisme électrochimique proposé pour ce matériau (shrinking core) indique, qui plus est, la coexistence de deux phases, LiFePO₄ et FePO₄, qui sont toutes deux de très mauvais conducteurs électroniques puisqu'elles contiennent des ions fer à un seul degré d'oxydation (+2 et +3 respectivement). Un grand nombre d'études ont, dès lors, consisté à améliorer la conductivité globale de LiFePO₄ pour rendre ce matériau utilisable, à température ambiante, et à forts régimes de charge et décharge.

Pour les conducteurs mixtes, la conductivité peut être en général améliorée par des dopages. Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés sur des matériaux LiFePO₄ dopés avec divers cations « supervalents » (Mg²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺...). Les composés formés présentent alors des propriétés de conduction parfois très impressionnantes [Chung-2002] [Ni-2005] mais la réalité du dopage est extrêmement contestée à la fois sur l'effet [Delacourt-2006] et la possibilité même d'incorporer un dopant de la structure olivine [Islam-2005] [Molenda-2005].

Des travaux récents (thèse en cours de Magali Maccario – CEA/ICMCB), sur l'analyse détaillée de la cristallographie de la phase olivine, ont déjà montré qu'aucun écart notable par rapport à la stoechiométrie attendue n'était envisageable, de sorte que l'amélioration des propriétés de conduction intrinsèque du matériau ne semble pas pouvoir venir d'un quelconque dopage de la structure initiale du cristal. Il faut donc compter sur des améliorations « externes ».

Un pas important a été réalisé avec l'enrobage des grains de LiFePO₄ par du carbone le rendant ainsi meilleur conducteur électronique [Ravet-2001].

L'utilisation de citrate de fer (III) et de dihydrogénophosphate de lithium (LiH₂PO₄) par sol-gel conduit également à générer du LiFePO₄ enrobé par du carbone. Le matériau obtenu présente alors des pores plus ou moins larges dus à l'échappement des gaz produits lors de la décomposition du citrate. Les pores pourraient alors être tapissés d'une fine couche de carbone de type graphite [Gaberscek-2006]. L'enrobage par le carbone améliore les propriétés de

conductivité électronique du matériau mais également dans une certaine mesure, les propriétés de conductivité ionique.

En effet, dans les composés d'insertion, le déplacement des électrons est indissociable de celui des ions Li^+ . Le mouvement des électrons génère, au sein du grain de matière active, un champ électrique relativement important. Celui-ci est vu par les ions Li^+ et leur mobilité s'en trouve accrue. Il y a donc une certaine synergie entre les mouvements des charges dans un conducteur mixte. Il ne faut toutefois pas augmenter de façon exagérée la mobilité des électrons par rapport à celle des ions car alors, on observe l'effet inverse. En effet, dans ce cas, la faible diffusivité des ions Li^+ freine l'avancée des électrons et par un effet de rappel (dont l'origine est la conservation de l'électroneutralité du grain), ramène ces derniers au niveau du grain, créant ainsi un contre-champ électrique qui, à son tour, va s'opposer à l'avancement des ions Li^+ . En résumé, le nombre de transport des électrons doit être proche de celui des ions Li^+ . Il existe donc un optimum à atteindre au niveau de l'enrobage des grains de LiFePO_4 par le carbone.

Cependant, l'amélioration même optimisée de la conductivité électronique du matériau ne semble pas pour autant augmenter les performances du composé lors des cyclages à forts régimes. Le facteur limitant, qui reste la faible diffusion des ions Li^+ au sein de la structure, pénalise donc largement la cyclabilité de LiFePO_4 lors des fortes sollicitations.

Pour contourner la très faible conduction ionique de ce matériau, une voie d'amélioration porte sur la diminution de la taille des grains de sorte que les ions lithium aient un chemin de diffusion nettement plus court (voir démonstration dans le chapitre précédent). Cependant, diminuer la taille des particules, jusque dans le domaine nanométrique, augmente dans le même temps le rapport surface / volume de chacun des grains de matière active. Les effets de surface à l'échelle nanométrique sont ainsi particulièrement exacerbés. Nous avons choisi, au cours de ce travail, de nous focaliser sur une étude systématique (et aussi variée que possible) de l'état de surface de chaque matériau, LiFePO_4 , synthétisé.

Cette démarche est légitime dans la mesure où aucune avancée importante ne semble pouvoir venir de l'aspect cristallographique du matériau (comme précédemment illustré).

En nous appuyant sur les compétences du laboratoire en matière de physico-chimie de l'état solide, nous avons entrepris la synthèse de LiFePO_4 par différents procédés. Ceux-ci nous ont permis de faire varier, dans une large gamme, la morphologie (taille, forme, texture) des grains de matière active et d'étudier l'influence de cette dernière sur les propriétés électrochimiques de LiFePO_4 .

III.B Synthèses et caractérisations

Nous avons défini plusieurs types de synthèses à utiliser et les avons ensuite optimisées de manière à apporter des changements et améliorations (notamment pour l'enrobage des grains par le carbone).

Les poudres obtenues sont systématiquement rincées plusieurs fois à l'eau désionisée pour éliminer les ions résiduels et sont séchées (sauf indication contraire) sous vide à température ambiante. Une attention particulière est portée à l'atmosphère de synthèse. En effet, le fer (II) est instable en présence d'oxygène. Il convient donc de travailler en atmosphère inerte (voire légèrement réductrice) pour éviter toute oxydation indésirable du fer (II) en fer (III).

Pour chaque échantillon, un diagramme de diffraction des rayons X est enregistré et une observation au microscope électronique à balayage (MEB) est effectuée.

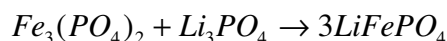
Pour certains échantillons, des analyses par spectroscopies Mössbauer et Raman ont été réalisées. L'intérêt particulier de cette dernière technique est d'avoir une information sur la nature du dépôt de carbone (état d'hybridation et conductivité possible) pour les matériaux enrobés.

De même, des techniques de caractérisation des surfaces sont mises en œuvre : microscope à force atomique, BET, calcul de rugosité. Ces techniques de principes physiques différents donnent alors une vue d'ensemble de l'état de surface des matériaux.

Les principes et détails concernant ces techniques sont exposés dans les annexes (chapitre V).

III.B.1 Synthèse hydrothermale à partir de fer (II)

Cette synthèse est effectuée par la réaction de Fe₃(PO₄)₂·xH₂O frais avec Li₃PO₄:



Un autoclave PARR 4523, d'un volume utile d'un litre, muni d'un dispositif d'agitation, d'un four et d'un serpentin de refroidissement, a été utilisé. Les conditions extrêmes accessibles avec cet appareil sont une pression maximale de 40 bars et une température de 350°C.



III.B.1.1 Mode opératoire classique

Dans un premier temps, le phosphate de fer (II) est précipité à température ambiante en mélangeant, dans un rapport $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 3/2$, les réactifs suivants: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NaOH et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le précipité bleu-vert obtenu est ensuite lavé.

Dans un deuxième temps, on introduit, dans le réacteur PARR, le phosphate de fer (II) fraîchement obtenu et le phosphate de lithium, avec un rapport $\text{Li}/\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1/1/1$, et l'on ajoute 800 mL d'eau désionisée. Le réacteur est fermé hermétiquement, puis chauffé, sous agitation, à 220°C (20 bars environ) pendant 3 heures. Après la réaction, un solide brun est récupéré par centrifugation et rincé à l'eau désionisée jusqu'à obtention d'un effluent non coloré. Le produit est alors séché dans un dessiccateur sous vide.

Dans la suite du manuscrit, le composé ainsi obtenu sera noté HY-II.

Les particules ont une forme cubique, d'arête 0,5 à $1\mu\text{m}$, comme illustré Figure III.B-1.

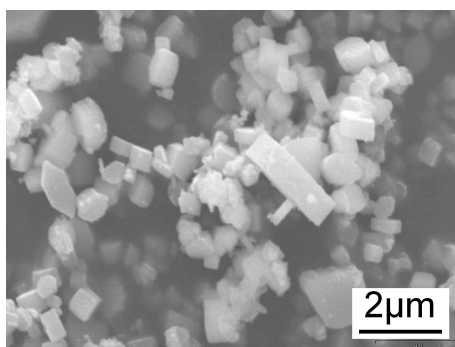


Figure III.B-1: Cliché MEB HY-II

Le diffractogramme des rayons X (Figure III.B-2) montre que la phase consiste en LiFePO_4 . Cependant, les rapports d'intensités des pics ne sont pas respectés pour HY-II. Un léger désordre est connu pour les composés formés de cette manière. On observe un échange partiel de

site : 5% des ions Fer (II) se trouvent sur les sites du lithium [Yang-2002] [Yang-2003]. Un recuit à 800°C sous atmosphère inerte rétablit l'ordre [Franger-2003].

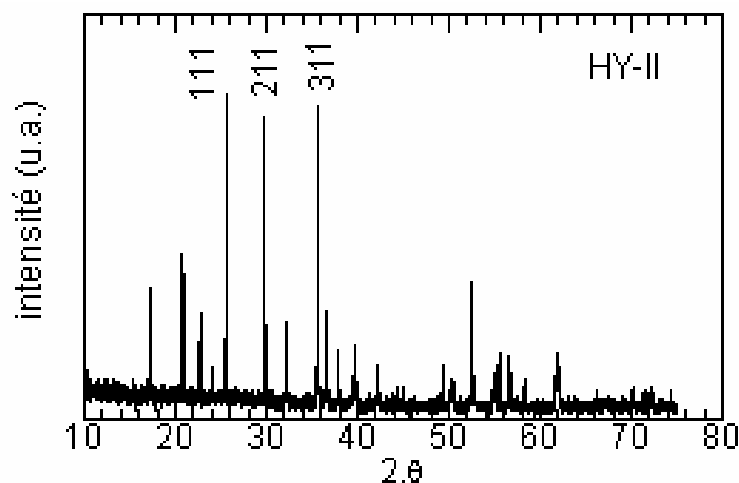


Figure III.B-2: Diffractogramme des rayons X LiFePO_4 HY-II

Bien que non détecté par diffraction des rayons X, pour HY-II, il existe près de 20% de fer (III), d'après la quantification par spectroscopie Mössbauer (Figure III.B-3).

Cette présence de fer (III) peut être expliquée par une oxydation partielle du phosphate de fer (II), $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, utilisé comme réactif. La phase contenant ce fer (III) est soit amorphe, soit en quantité insuffisante pour donner lieu à diffraction, ce qui explique son absence sur le diagramme de diffraction des rayons X correspondant.

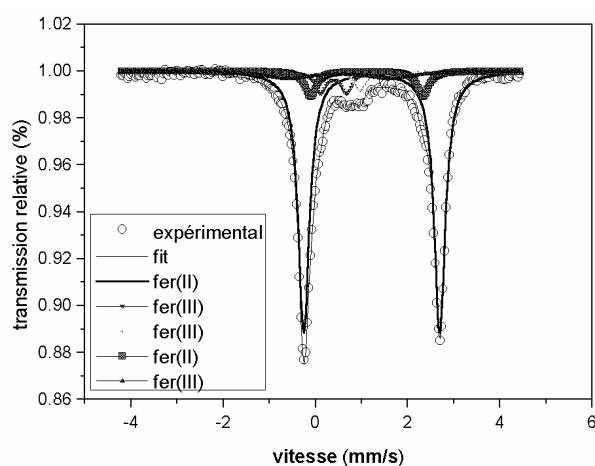


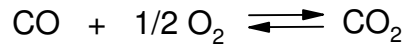
Figure III.B-3: Spectre Mössbauer LiFePO_4 HY-II

Un recuit sous atmosphère réductrice a donc été réalisé pour diminuer la quantité de fer(III) dans l'échantillon. Un mélange CO/CO_2 a été utilisé préférentiellement au mélange $\text{Ar} + \text{H}_2$ qui peut conduire à l'apparition d'une phase Fe_2P [Delacourt-2006] [Arnold-2003]. Le groupement phosphate est en effet, assez facilement réduit en phosphore par le dihydrogène.

III.B.1.2 Recuit sous CO/CO₂

Le mélange CO/CO₂ permet d'obtenir une pression partielle d'oxygène contrôlée. Le choix de la température et des proportions de CO et CO₂ conduit à des conditions oxydantes ou réductrices avec plus ou moins de force.

Les conditions expérimentales ont été choisies en s'inspirant de données, notamment pour la synthèse de Fe₃O₄ par réduction partielle de α-Fe₂O₃. La valeur de pression partielle d'oxygène est alors contrôlée par le mélange tampon CO/CO₂ suivant:



$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{ainsi} \quad \log K_p = \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} - \frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2} \quad \text{et} \quad \log P_{\text{O}_2} = 2 \cdot \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} - 2 \log K_p$$

(rapport CO/CO₂ choisi pour l'expérience)

$$\Delta_f G^\circ = -RT \cdot \ln K_p \quad \text{ou} \quad \Delta_f G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{CO})$$

(valeurs des enthalpies libres de formation tabulées)

Les conditions utilisées étaient :

- mélange de gaz: N₂ 86,4%; CO₂ 9,6%; CO 4%
- soit: $P_{\text{O}_2} = 3,7 \cdot 10^{-17}$ atm ($\log(K_p) = -17,90$ à 850°C)
- température 850°C
- durée du recuit: une heure

Le diffractogramme des rayons X montre qu'il s'agit bien de LiFePO₄. Il n'y a pas d'impureté visible par diffraction des rayons X (Figure III.B-4). On observe de plus la réorganisation attendue après recuit à 800°C. En effet, les rapports d'intensité des trois raies le plus intenses sont bien ceux attendues.

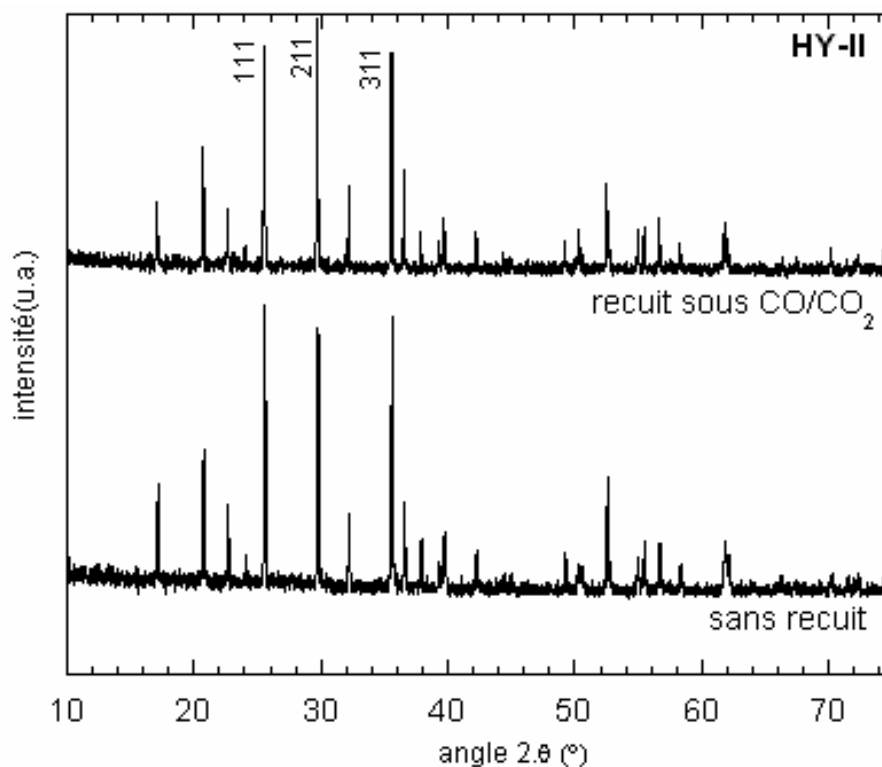


Figure III.B-4: Synthèse hydrothermale fer(II)– effet du recuit sous CO/CO₂

Le recuit sous CO/CO₂ permet de retrouver une faible concentration de fer (III) : [Fe^{III}] inférieur à 5%. Ce traitement semble donc assez efficace. Toutefois, l'aspect des grains est modifié par le recuit mais l'échelle de taille reste la même que pour les échantillons sans recuit, c'est-à-dire, de l'ordre du micromètre (Figure III.B-5).

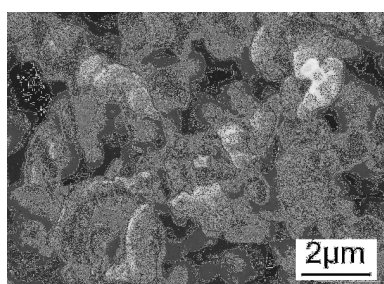


Figure III.B-5: Cliché MEB HY-II après recuit sous CO/CO₂

rapport fer(II) / fer(total) (dosage chimique)	
avant traitement	0,83
après traitement	0,95

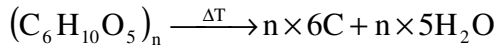
Comme nous l'avons vu dans la partie introductive de ce chapitre, l'enrobage des grains par le carbone est indispensable pour pouvoir faire fonctionner ce matériau dans une cellule électrochimique. Nous allons donc, dans le paragraphe suivant, nous attarder sur la procédure d'enrobage retenue.

III.B.1.3 Enrobage au carbone par ajout d'amidon

L'amidon a été utilisé comme source de carbone pour l'enrobage des particules. Il est mélangé au composé HY-II de base (non recuit sous CO/CO₂) par activation mécanique, pendant une nuit. Un recuit court (15 minutes) est ensuite effectué à 600°C, sous atmosphère inerte.

L'amidon a un double rôle. Sa dégradation thermique devrait permettre la formation d'une couche conductrice de carbone natif à la surface des grains de LiFePO₄. Mais il devrait aussi, lors de sa carbonisation, réduire une partie du fer (III) présent dans l'échantillon HY-II (~20% Fer (III)). Le temps de recuit utilisé est très court, ceci pour limiter la croissance des grains de LiFePO₄ et leur conserver une taille la plus faible possible.

Nous avons utilisé, pour ce travail, un taux de carbone déposé de 5% (plus la quantité de carbone est importante, meilleure sera la conduction dans une certaine mesure [les conductivités électriques et ioniques interagissent] mais moindre sera la capacité massique du matériau composite). La masse d'amidon à ajouter se calcule alors de la façon suivante:



Ainsi :

$$m(\text{carbone}) = \frac{n \times 6M_C}{n \times M_{\text{amidon}}} m(\text{amidon}) = \frac{72}{162} m(\text{amidon}) \approx 44,4\% \times m(\text{amidon})$$

Après les différents traitements (ajout d'amidon, activation mécanique et recuit) le matériau obtenu est bien LiFePO₄ comme le montre la Figure III.B-20. Le désordre d'intensité dans les pics de diffraction n'est plus observé: il y a donc, là encore, ré-arrangement des atomes de fer et de lithium sur leurs sites respectifs, à l'issue du traitement thermique.

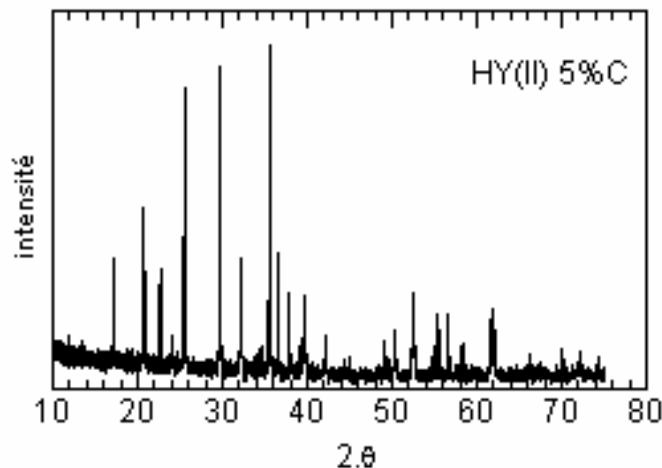


Figure III.B-6: DRX HY-II 5% (recuit avec amidon après activation mécanique)

L'aspect macroscopique des particules n'est pas non plus modifié. Les particules conservent une forme cubique d'arête 0,5 à $1\mu\text{m}$ (Figure III.B-7). L'activation mécanique ne brise pas les agrégats. Le carbone se situe en périphérie des grains, sans avoir une répartition uniforme entre les grains et sans les avoir totalement tapissés (recouvrement partiel), comme cela est illustré sur la photo TEM (Figure III.B-7 - droite).

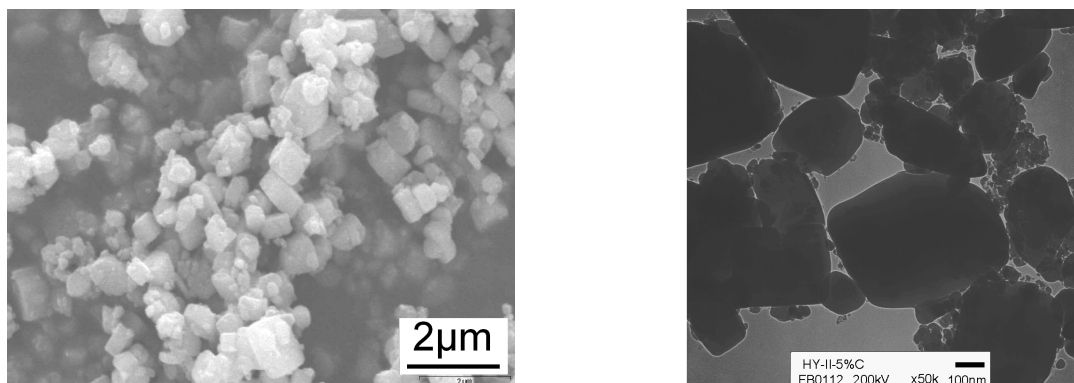


Figure III.B-7: Clichés MEB et MET échantillon LiFePO_4 HY-II - 5% C

La spectroscopie Mössbauer montre que l'ajout d'amidon et le recuit ne modifie cependant pas la quantité de fer (III) présente: celle-ci est encore de l'ordre de 20%, comme le montre la figure ci-contre.

Un dosage chimique a permis de montrer que la teneur en fer (III) était effectivement de l'ordre de 20% (présence de fer (III) confirmée par les mesures magnétiques mais sans quantification).

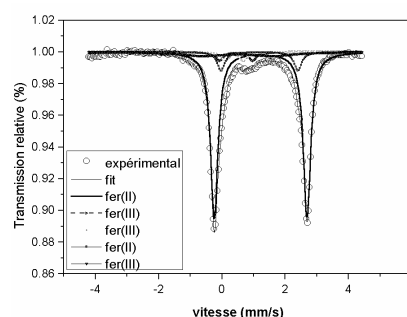


Figure III.B-8: Spectroscopie Mössbauer de HYII-5% C

L'introduction de l'amidon n'a pas eu les effets escomptés. Vu la taille (relativement grande) des particules de LiFePO_4 HY-II, il semble que le taux de carbone (5%) envisagé soit trop faible pour à la fois recouvrir efficacement tous les grains, de façon homogène, et réduire la quantité de fer (III) initialement présente dans l'échantillon.

Des mesures magnétiques ont confirmé que le produit n'était effectivement pas pur.

Les courbes d'aimantation montrent un comportement non linéaire (Figure III.B-9): le produit contient une (des) impureté(s): il existe une (des) phase(s) magnétique(s) dont le comportement est ferro ou ferrimagnétique: il pourrait entre autres s'agir de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, parfois identifié comme phase parasite lors de la synthèse de LiFePO_4 . La caractéristique d'un composé ferrimagnétique est la saturation de l'aimantation en augmentant le champ magnétique appliqué.

Ainsi, au-delà de 10 kOe, le comportement est linéaire : il n'y a plus d'effet de la composante ferromagnétique. Nous avons donc extrapolé le comportement paramagnétique pour des champs magnétiques appliqués plus faibles et nous avons soustrait la composante paramagnétique de l'aimantation mesurée expérimentalement (Figure III.B-10).

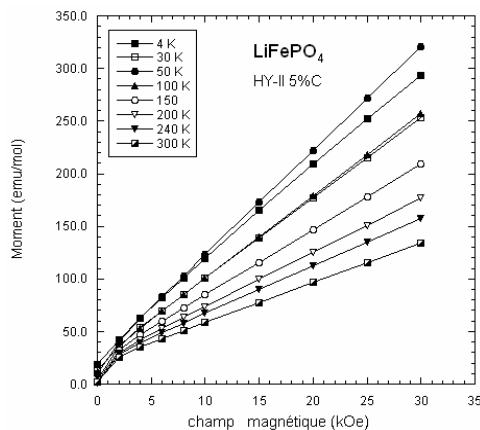


Figure III.B-9: Évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à différentes températures

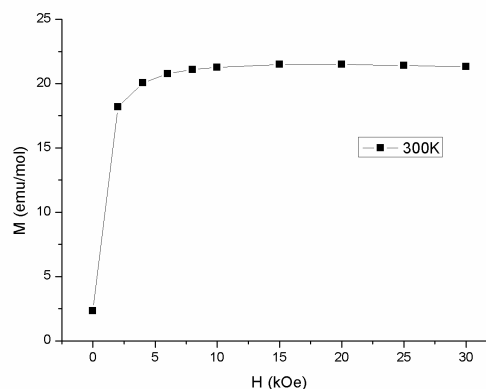


Figure III.B-10: Contribution non paramagnétique de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliquée, HY-II 5% C

La courbe ainsi obtenue présente un plateau d'aimantation pour un champ supérieur à 10 kOe d'une valeur de $21 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite parfaitement ordonnée) donne un plateau d'aimantation à saturation de 76 emu par gramme de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ soit $12\,000 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ainsi, on peut déduire que la quantité de maghémite présente dans l'échantillon est de l'ordre de 0,2%. On comprend bien qu'une concentration de maghémite aussi faible soit invisible par diffraction des rayons X.

On peut pourtant remarquer que la quantité de fer (III) dosé chimiquement était de l'ordre de 20% (et 20% pour une quantification non affinée par spectroscopie Mössbauer). Or, on ne retrouve pas, par l'analyse magnétique, une telle quantité d'impureté. Il ne doit donc pas s'agir d'impureté avec comportement magnétique saturant (tel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ni de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ dont la transition antiferromagnétique/paramagnétique n'est pas observée ($T_C = 25\text{K}$).

Deux courbes $1/\chi = f(T)$ sont représentées (Figure III.B-11). La première (\circ) est issue directement de la mesure expérimentale $M = f(T)$ pour un champ magnétique appliqué de 10 000 Oe. On a alors tracé $1/\chi = H/M = f(T)$.

On peut noter que LiFePO_4 présente une transition "antiferromagnétique \rightarrow paramagnétique" pour une température $T_N = 52\text{K}$. Pour $T > 52\text{K}$, le comportement est paramagnétique (avec quelques écarts dus à la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dont la présence a déjà été discutée précédemment). Pour les températures comprises entre 22 et 52K, le comportement est

antiferromagnétique. Pourtant, entre 4 et 22K, H/M augmente avec la température. Un tel comportement pourrait être expliqué par un désordre dans l'ordre antiferromagnétique, par exemple produit par des échanges de site lithium/fer, dont on a vu précédemment qu'ils pouvaient exister.

La seconde série de points (■) sur le graphique est obtenue en considérant que $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$.

Les valeurs de χ sont alors extraites de $M=f(H)$ à différentes températures pour une valeur de champ magnétique $H = 10\,000$ Oe. Cette valeur obtenue par dérivation permet de s'affranchir de la contribution des impuretés ferromagnétiques extrinsèques au matériau. L'écart observé entre les courbes expérimentale et dérivée $1/\chi = f(T)$ est, ici, important. On peut alors penser que l'échantillon contient une quantité assez importante d'impuretés.

Le moment magnétique effectif "apparent" est $\mu_{\text{eff}} = 6,2 \mu_B$. En effet, nous venons de le voir l'échantillon contient une part de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De la présence de cette phase magnétique au fer (III) résulte un moment magnétique supérieur à celui du fer (II) libre.

En s'affranchissant de la contribution ferrimagnétique de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, on peut calculer un moment magnétique effectif "intrinsèque" correspondant à l'échantillon sans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ainsi, on obtient un moment magnétique effectif de $3,84 \mu_B$ ce qui est inférieur à la valeur du moment effectif théorique du fer (II) libre. Comme nous avons vu par spectroscopie Mössbauer qu'il existait une quantité assez importante (20%) de fer (III), une erreur est faite sur le calcul de la quantité de LiFePO₄ présente dans l'échantillon analysé. Ainsi, une surestimation de la quantité de matière implique une sous-estimation du moment magnétique effectif.

En effet:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{CW}} = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{eff}} = 2,82 \cdot \sqrt{C}$$

avec C la constante de Curie, T_{CW} la température de Curie-Weiss, M en emu/mol

D'autre part, les mesures magnétiques peuvent être perturbées par la présence de fer (III), dans des quantités qu'on sait importantes. De récentes études (non encore publiées) identifient une phase amorphe contenant du fer (III) bas spin autour des nanoparticules de LiFePO₄. La présence d'une telle phase conduit à un moment magnétique effectif inférieur à $4,9\mu_B$. Dans notre cas, la présence de fer (III) amorphe bas spin expliquerait à la fois le moment magnétique effectif de $3,84 \mu_B$ et la quantité relativement importante de fer (III) dosée Mössbauer. D'autre part, il est également certain que de nombreux défauts sont présents dans ma maille LiFePO₄ HY-II-5%C, comme déjà illustré par les échanges de sites Li/Fe.

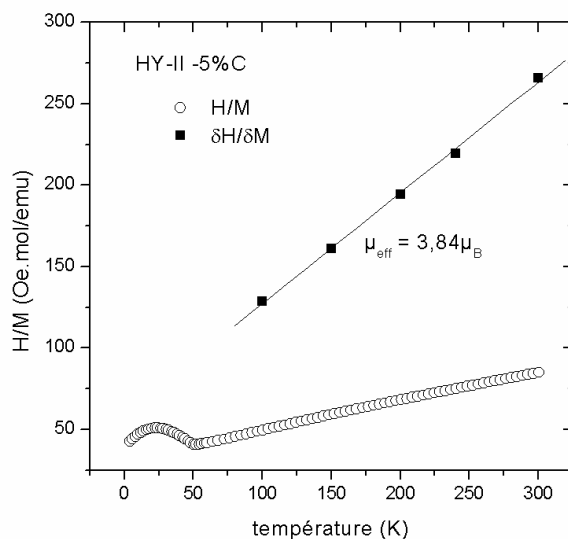


Figure III.B-11: Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (susceptibilité mesurée (○) et dérivée (■))

Pour s'en assurer, nous avons alors réalisé des mesures de spectroscopie infrarouge. Les bandes observées sur le spectre (Figure III.B-12) peuvent être identifiées comme caractéristiques de LiFePO₄. On observe toutefois deux pics de faible intensité à 534 cm⁻¹ et 912 cm⁻¹ qui ne correspondent pas à γ-Fe₂O₃ mais qui n'ont pu être identifiés.

D'autre part, le spectre infrarouge permet également de confirmer la présence de défauts, dans la maille olivine LiFePO₄.

Pour LiFePO₄ pur, en effet, il existe plusieurs modes de vibrations correspondant aux tétraèdres formés par les groupements phosphate [PO₄]. Pour ce groupement, il existe 4 modes fondamentaux de vibration. Les modes de vibrations sont dédoublés du fait d'un effet de couplage avec les liaisons Fe-O dans la maille :

- ν₁ = valence symétrique (stretching): 2 vibrations vers 900 cm⁻¹
- ν₂ = déformation symétrique (bending) : 4 vibrations entre 400 et 600 cm⁻¹
- ν₃ = valence asymétrique (stretching): 4 vibrations entre 1050 et 1150 cm⁻¹
- ν₄ = déformation asymétrique (bending) 2 vibrations entre 600 et 650 cm⁻¹

Les modes de vibrations sous 660 cm⁻¹ sont sensibles à l'environnement des ions lithium.

Le mode de vibration vers 230 cm⁻¹ correspond à un mode local des ions lithium : il s'agit des vibrations à l'intérieur des octaèdres [Li-O₆].

Pour l'échantillon HYII-5%C les modes de vibrations "fins" ne sont pas visibles: la symétrie est donc moins prononcée que dans LiFePO₄ pur.

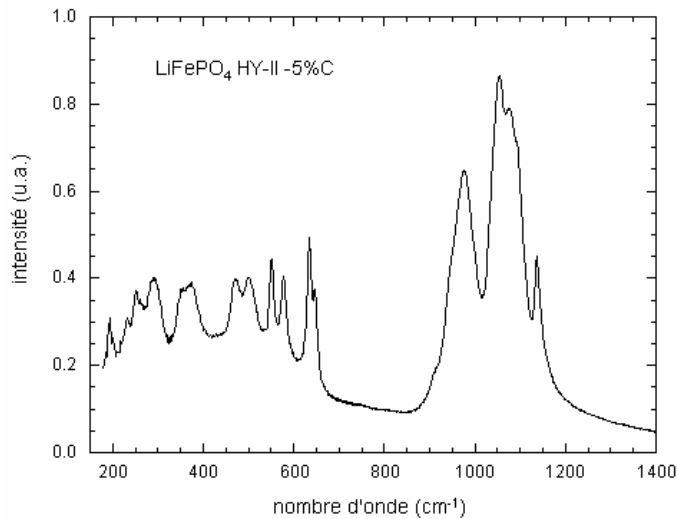


Figure III.B-12: Spectre infra-rouge de LiFePO_4 HY-II 5% C

La spectroscopie Raman permet de caractériser (qualitativement et quantitativement) l'enrobage de carbone réalisé grâce à la dégradation thermique de l'amidon. En effet, les particules de LiFePO_4 sont enrobées de carbone, qui masque les pics de vibration de LiFePO_4 . Ainsi une bande de vibration du groupement $[\text{PO}_4]$ peut être visible vers $940 - 950 \text{ cm}^{-1}$ si la couche de carbone est assez fine. Il est généralement admis que la profondeur de pénétration du faisceau est de 30 nm. [Kostecki-2001]

Pour le carbone graphitique monocristallin, appartenant au groupe de symétrie D_{6h} , la théorie des groupes n'autorise en Raman qu'un seul mode de vibration E_{2g} . Les mouvements associés à ce mode sont des mouvements de vibration dans le plan des atomes. La bande est observée à 1575 cm^{-1} .

Pour d'autres carbones, comme les carbones amorphes, deux bandes sont généralement observées: l'une à 1575 cm^{-1} et l'autre à 1350 cm^{-1} . La bande à 1575 cm^{-1} correspond au mode de type graphite (dit type G) qui correspond à un carbone ordonné. La deuxième bande à 1350 cm^{-1} correspond à un effet de taille de particule. Il y a ainsi violation des règles de sélection des modes de vibration Raman: un nouveau mode de type A_{1g} est actif [Tuinstra-1976]. Cette bande est dite de type "D" (carbone désordonné), elle correspond, en effet, à la position de la bande à 1350 cm^{-1} observée dans le diamant, sans être due à un carbone sp^3 .

Les deux bandes, à 1575 et 1350 cm^{-1} rendent donc compte du carbone hybridé sp^2 , participant à la conduction électrique.

Lors de la déconvolution d'un spectre Raman d'un carbone amorphe, l'utilisation de ces deux pics ne permet pas une bonne simulation. Il est ainsi nécessaire d'ajouter deux autres pics, dont la position est généralement vers 1195 et 1510 cm^{-1} . Ces bandes de vibrations sont attribuées à un carbone hybridé sp^3 , non conducteur [Doeff-2003] [Wilcox-2007].

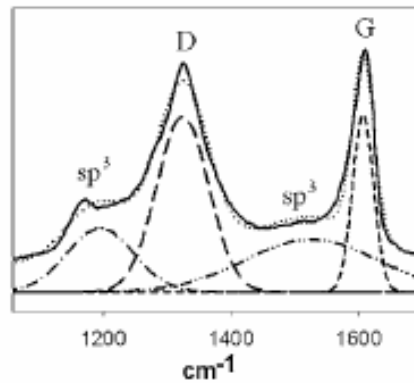


Figure III.B-13: D'après Wilcox et al. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (5) A389-A395 (2007)

Pour la déconvolution des spectres, nous avons choisi de fixer la position des pics et laisser les autres paramètres variés (largeur et amplitude du signal).

Le spectre de notre échantillon présente trois bandes: deux pics larges correspondant à l'enrobage de carbone et un pic fin correspondant au groupement $[\text{PO}_4]$. On peut remarquer qu'il n'y a pas de pic fin à 600 cm^{-1} . L'absence de pic montre que la couche carbonée est partiellement hydrogénée [Ait-Salah-2006]. Les bandes dues au carbone ont été décomposées en quatre gaussiennes. Ces bandes sont alors représentatives du désordre et de l'état d'hybridation du carbone. Il est donc possible d'évaluer, par les rapports d'intensité ou d'aire des pics, la proportion d'ordre et d'hybridation [Wilcox-2007].

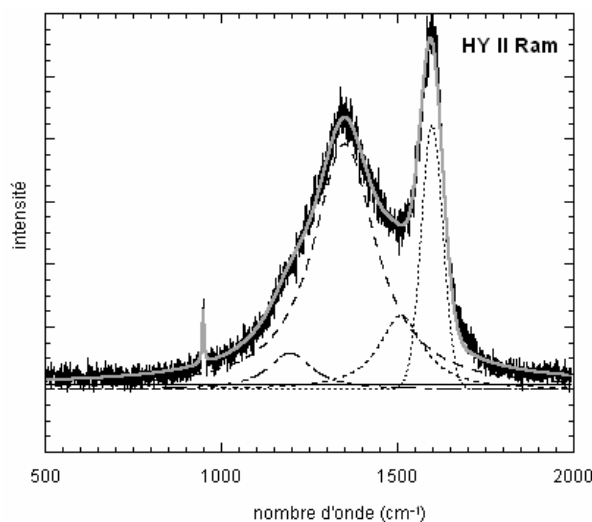


Figure III.B-14: Spectre Raman de LiFePO_4 HY-II 5% C (amidon)

HY-II 5%C	PO ₄	sp ²		sp ³		rapports	
		désordonné (D)	ordonné (G)			G/D	sp ² /sp ³
position cm ⁻¹	950	1350	1598	1195	1510		
intensité	17	78	87	12	24	1,11	4,69
surface	180	24118	6972	2593	5212	0,29	3,98
largeur 1/2h	7	216	75	151	151		

La dégradation thermique (carbonisation) de l'amidon a donc produit, dans notre cas et avec les conditions expérimentales utilisées, un carbone majoritairement sp² (graphitique) donc conducteur. De ce point de vue, le procédé est intéressant, même si l'enrobage proprement dit ne semble pas être parfaitement homogène (d'après la microscopie électronique en transmission, les particules ne sont pas uniformément recouvertes de carbone). Il convient donc d'avoir une idée de l'épaisseur moyenne de cette couche de carbone sur les grains de LiFePO₄ HY-II-5%C.

Sur le spectre Raman peut apparaître également un pic correspondant au mode de vibration du groupement phosphate [PO₄]. On peut donc évaluer l'épaisseur de la couche de carbone recouvrant les particules de LiFePO₄, en faisant plusieurs approximations (couche de carbone uniforme, coefficient d'absorption). Nous nous limiterons dans cette partie à comparer les épaisseurs de carbone entre les différents échantillons.

La caractérisation de l'état de surface des particules de LiFePO₄ HY-II peut être obtenue grâce à des mesures d'adsorption – désorption (BET).

Le comportement du matériau est de type II (Figure III.B-15). Il n'y a pas de mésopores (confirmé par les clichés de microscopie électronique à transmission (Figure III.B-7)).

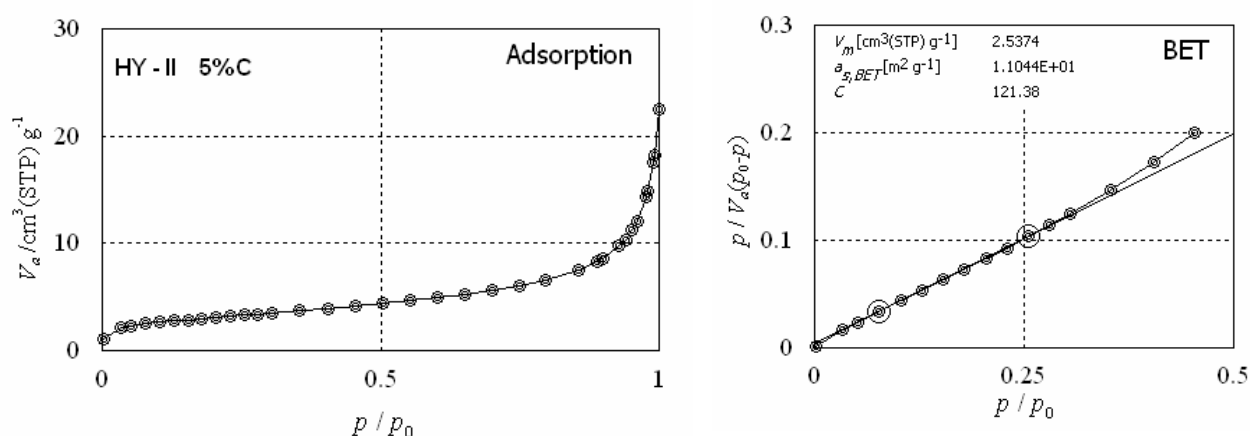
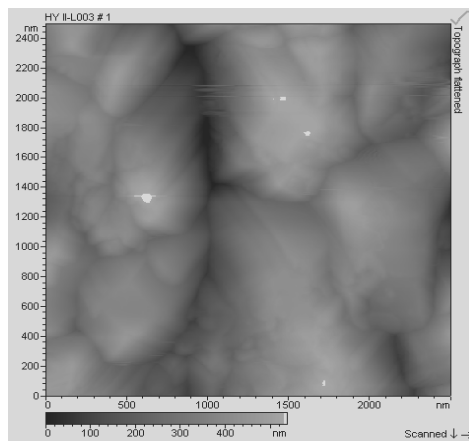


Figure III.B-15: Isotherme d'adsorption et désorption de diazote de LiFePO₄ HY-II 5%C et traitement BET

L'échantillon présente une surface spécifique (calculée entre 0,1 et 0,25 P/P₀) de 11m²/g, surface relativement importante si on considère la dimension des particules cubiques: 0,5 µm d'arête (observée par MEB). La présence de carbone natif sp² contribue sans doute pour une large part à la surface développée par le composite.

La surface a été également étudiée par microscopie à force atomique (AFM). Pour ce faire, l'échantillon sous forme de poudre, a été compacté sous forme de pastille (pressé dans un moule à pastiller) et densifié, par un deuxième pressage, dans une presse isostatique à 2500 bars.

La surface mesurée (Figure III.B-16) présente une dimension fractale de 2,14 en moyenne (calculée par le logiciel Gwyddion dont les références peuvent être consultées en annexe). Avec le même outil, la rugosité quadratique calculée est de 142 nm en moyenne (la rugosité arithmétique est de 118 nm).



dimension fractale	2,14
rugosité quadratique	142 nm
rugosité arithmétique	118 nm

Figure III.B-16: Image topographique obtenue par AFM de HY-II 5% C

(détails expérimentaux au paragraphe V.F.2)

Là encore, ces données nous serviront ultérieurement pour comparer les matériaux entre eux; afin de voir les influences éventuelles de ces paramètres "de surface" sur les propriétés électrochimiques.

Conclusion

L'étude des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon préparé par synthèse hydrothermale à partir de phosphate de fer (II) a montré que la pureté n'était pas suffisante (à la fois la présence d'une phase γ -Fe₂O₃ parasite et la présence d'une phase au fer (III) bas spin et cela malgré une absence de phase parasite observable par diffraction des rayons X). Nous avons

donc mis en place un autre mode de synthèse pour continuer l'étude des propriétés de LiFePO₄ en partant, cette fois, de fer (III).

III.B.2 Synthèse hydrothermale complexe fer-NTA

Cette synthèse se fait par la réaction entre le complexe nitrilotriacétique de fer(III), noté FeNTA et LiH₂PO₄:



Il s'agit d'une synthèse hydrothermale qui utilise le même appareillage que précédemment (réacteur sous pression PARR 4523).

III.B.2.1 Synthèse de base

Dans un premier temps, le complexe FeNTA est préparé en portant à ébullition, pendant une heure, une solution aqueuse de Fe₂(SO₄)₃ et d'acide nitrilotriacétique N(CH₂CO₂H)₃. À l'issue du chauffage, on observe la formation d'un précipité jaune vif correspondant au complexe FeNTA. Après refroidissement, le complexe est récupéré et rincé à l'eau désionisée froide. Il est ensuite séché à l'étuve, pendant une nuit, à 60°C, sous air.

Dans un deuxième temps, le complexe FeNTA est introduit dans le réacteur PARR avec une solution de Li₂HPO₄ (800mL environ) en proportions stœchiométriques. Le mélange est ensuite chauffé à 220°C pendant 2 heures (la pression atteint 20 bars).

Dans ces conditions, le complexe nitrilotriacétique de fer(III) se décompose pour donner des sous-produits très réducteurs qui vont alors transformer la totalité des ions fer(III) en fer(II) et permettre ainsi de former la phase LiFePO₄ [Franger-2003].

La poudre obtenue est de couleur gris-vert.

Le matériau correspondant sera par la suite noté HY-NTA.

III.B.2.2 Effet du refroidissement

L'observation par microscopie électronique à balayage montre des particules de forme cubique pour HY-NTA (Figure III.B-17). La taille de ces particules dépend du temps de réaction mais aussi du mode de refroidissement : pour un refroidissement rapide (réalisé par une trempe de l'autoclave s'accompagnant d'un retour à 20°C en 20 minutes environ), la croissance des particules est limitée par rapport au refroidissement lent (pour lequel le dispositif de chauffage est arrêté simplement, sans passer par le circuit d'eau froide, le retour à 25°C dure alors plus de 6

heures). Ainsi, pour un refroidissement lent, des polygones de 10 μm d'arête sont observés, ils ont des arêtes de 5 μm pour un refroidissement rapide.

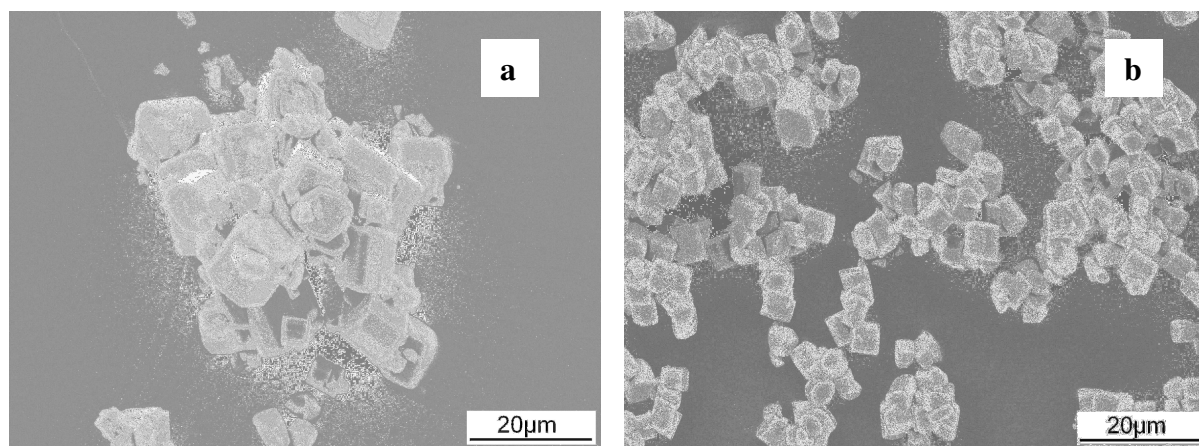


Figure III.B-17: Cliché MEB Effet du refroidissement sur LiFePO_4 HY-NTA – a : lent; b: rapide

Le diagramme de diffraction des rayons X des deux échantillons (Figure III.B-18) montre une cristallisation similaire des deux composés avec des largeurs de pics à mi-hauteur du même ordre de grandeur soit 90 nm (avec le calcul de Scherrer). On peut toutefois noter des pics légèrement plus larges pour l'échantillon dont le refroidissement était rapide, ce qui est en accord avec le rapport de taille des particules observé par la microscopie électronique à balayage.

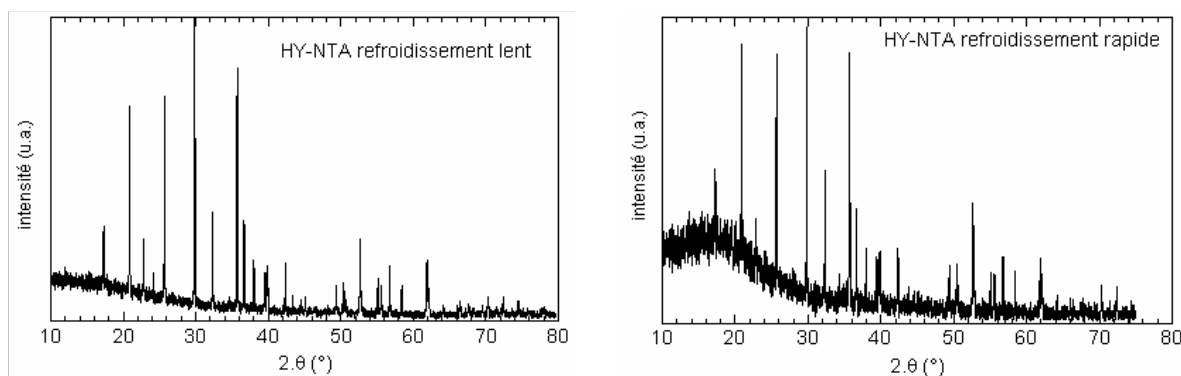


Figure III.B-18: DRX de LiFePO_4 HY-NTA effet du refroidissement; a: lent; b: rapide

Un enrobage des particules a été entrepris pour pallier la mauvaise conductivité électronique de LiFePO_4 .

III.B.2.3 Enrobage au carbone par ajout d'amidon

L'enrobage des particules de LiFePO_4 est réalisé de la même façon que pour l'échantillon préparé par synthèse hydrothermale avec le précurseur au fer (II) (HY-II). Le matériau HY-NTA cristallisé est mélangé avec 11,25% (en masse) d'amidon et soumis à une

activation mécanique pendant 15 heures. Le mélange activé est alors recuit, sous argon, pendant 15 minutes, à 600°C (matériau correspondant noté HY-NTA 5%C).

L'activation mécanique en présence d'amidon produit un éclatement d'une majorité des grains. Après recuit, ces éclats sont observés sur les clichés MEB et MET (Figure III.B-19). On peut toutefois observer qu'ici, l'enrobage est de meilleure qualité (le recouvrement des grains semble plus homogène).

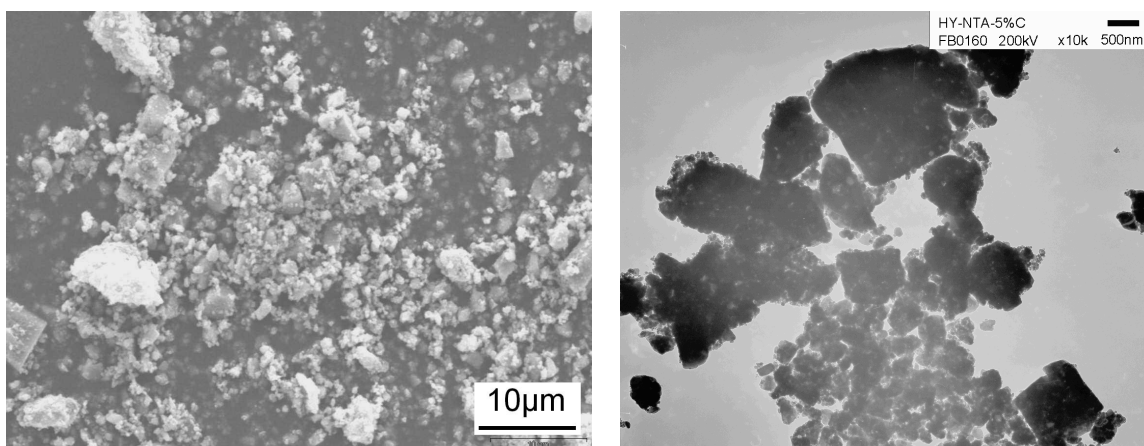


Figure III.B-19: Cliché MEB et MET HY-NTA 5% C

Il n'y a pas de phase parasite visible comme le montre le diffractogramme des rayons X (Figure III.B-20) et les rapports d'intensité sont bien respectés. Nous avons toutefois vu, dans le paragraphe précédent, que la diffraction des rayons X n'était pas suffisamment sensible pour mettre en évidence des phases parasites dont la teneur est faible.

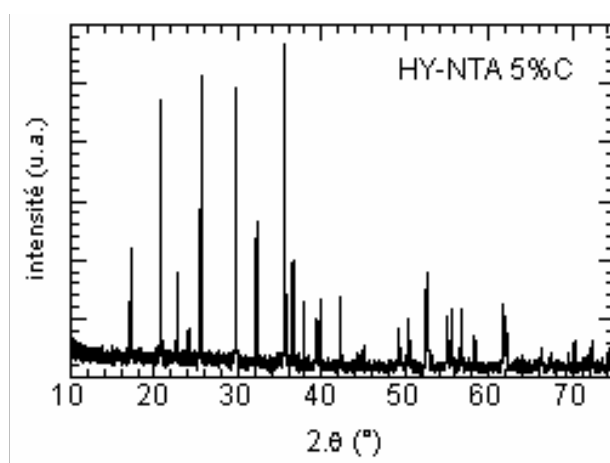


Figure III.B-20: DRX – HY-NTA 5% C (amidon)

Il convient donc de faire des dosages plus précis pour identifier la présence éventuelle de phases secondaires.

Les dosages chimiques et les analyses Mössbauer ont montré que la quantité de fer (III) contenue dans les échantillons, synthétisés par cette voie, était inférieure à 2% (atomique) (Figure III.B-21).

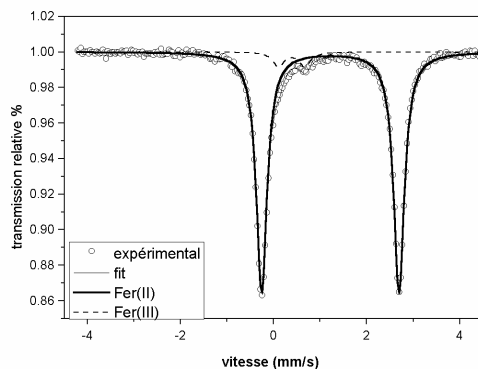


Figure III.B-21: Spectre Mössbauer HY-NTA 5% C

Nous voyons, ici, que le taux de fer (III) dans l'échantillon final est très faible, contrairement au procédé précédent (à partir de fer (II)). La taille des particules obtenues par les deux procédés étant très importante (plusieurs micromètres), l'effet de la décomposition thermique de l'amidon devrait donc être semblable dans les deux cas. Comme il s'est avéré inefficace dans le premier procédé (HY-II) et efficace dans le second (HY-NTA), c'est que la nature du matériau obtenu avant recuit doit être très importante: le taux de fer (III) apparaît conditionnant pour l'efficacité de la carbonisation. Si l'échantillon contient initialement trop de fer (III), une quantité plus importante d'amidon est sans doute nécessaire pour la réduction de la totalité de ce fer (III) en fer (II) plus l'enrobage des particules par du carbone. Dans le cas de HY-NTA, la quantité initiale de fer (II) étant relativement faible (grâce au milieu très réducteur généré par la décomposition des ligands nitrilotriacétates), la totalité du carbone disponible dans l'amidon sert à recouvrir les grains de LiFePO_4 , ce qui explique le dépôt plus homogène observé sur l'échantillon.

Par ailleurs, des analyses magnétiques ont également confirmé la très faible présence de fer (III). Le léger écart de linéarité sur la courbe d'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures (Figure III.B-22) correspond à la présence d'une phase ferrimagnétique ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de concentration extrêmement faible.

L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (Figure III.B-23) est caractéristique d'un comportement paramagnétique avec une transition vers un état antiferromagnétique à une température de 52 K (ce qui correspond, comme nous l'avons

vu précédemment, au comportement de LiFePO₄). Une augmentation de l'inverse de la susceptibilité magnétique est observée pour une température inférieure à 20 K et encore une fois, aucune trace de phase NASICON Li₃Fe₂(PO₄)₃ n'est visible par cette analyse.

On peut également noter qu'il existe un écart entre le moment magnétique effectif expérimental ($\chi = \frac{M}{H}$ extrait de $\frac{H}{M} = f(T)$) et le moment magnétique effectif dérivé (extrait de $M = f(H)$ aux différentes températures, soit $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$): 5,68 μ_B pour le moment effectif mesuré contre 5,40 μ_B pour le moment dérivé.

D'autre part, la phase LiFePO₄ n'est pas parfaitement ordonnée. En effet, le moment magnétique effectif dérivé est supérieur au moment magnétique effectif expérimental du fer (II) libre. Une telle situation peut avoir plusieurs origines. La présence de fer (III) dans la phase LiFePO₄ qui pourrait exister en association avec une lacune de lithium induirait un moment magnétique effectif plus important. Si des atomes de fer et de lithium se trouvaient échangés, des perturbations magnétiques apparaîtraient également, qui pourraient conduire à une modification du moment magnétique effectif.

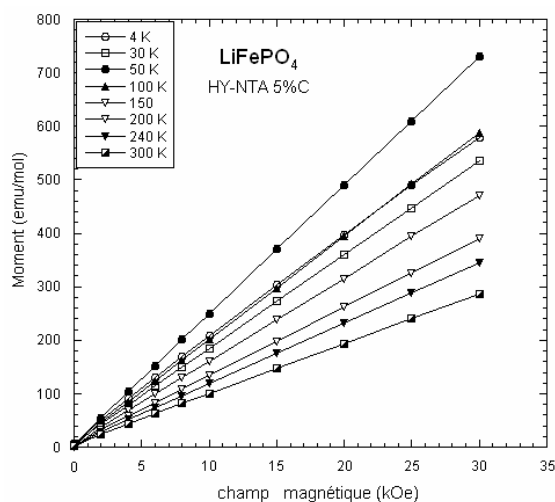


Figure III.B-22: Évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à différentes températures HY-NTA 5% C

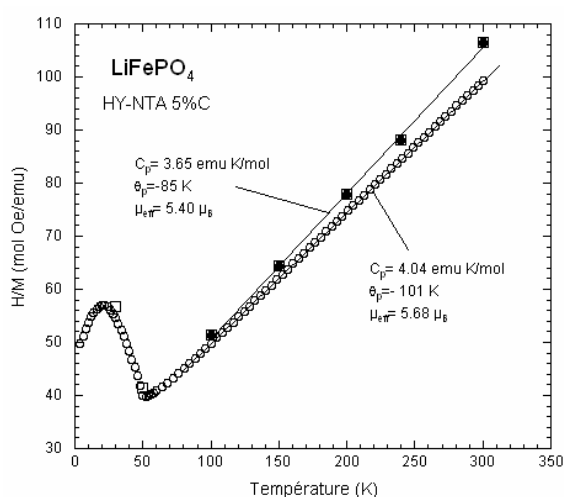


Figure III.B-23: Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (susceptibilité mesurée (○) et dérivée (■))

Il existe deux études principales qui se sont intéressées aux interactions d'échange de spin [Dai-2005] [Rousse-2003]. Rousse et al. ont obtenu un moment magnétique, obtenu par diffraction de neutrons, supérieur au moment attendu pour un ion fer (II) libre, haut spin et ont

supposé une contribution du moment orbital. Dans cette hypothèse d'un moment orbital non nul, le couplage spin-orbite de Fe^{2+} peut contribuer à un moment magnétique plus élevé. D'après Dai et al., LiFePO_4 peut être décrit, sous T_N , comme formé de plans antiferromagnétiques fortement couplés. Dans la structure, chaque atome de fer est couplé avec 8 voisins (4 dans le plan et 2×2 dans des plans supérieurs et inférieurs). Il s'agit pourtant là d'un couplage antiferromagnétique ($T < T_N$) et un couplage entre ces différents atomes peut ne pas être maintenu après la transition paramagnétique et à plus forte raison lorsque la température augmente.

Ainsi, sans quantifier l'effet, le moment magnétique effectif de $5,40\mu_B$ obtenu nous permet de supposer l'existence d'un défaut d'ordre dans la structure LiFePO_4 , sans qu'on puisse déterminer s'il s'agit d'échange de site lithium et fer ou de lacune de lithium (deux hypothèses de travail possibles).

Ces défauts dans la maille, identifiés par la caractérisation magnétique, sont ici également visibles par spectroscopie infra-rouge.

Le spectre infrarouge correspond bien à LiFePO_4 (Figure III.B-24). On peut remarquer que les pics correspondant aux impuretés présentes dans l'échantillon HY-II 5%C sont ici absents: il n'y a pas d'impureté détectable. Nous avons vu, en effet, grâce aux mesures magnétiques que la concentration en fer (III) sous forme de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ était bien inférieure dans cet échantillon HY-NTA 5%C par rapport à l'échantillon HY-II 5%C.

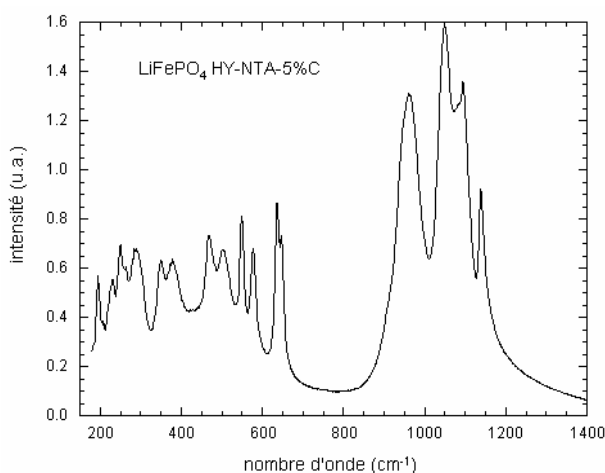


Figure III.B-24: Spectre infrarouge HY-NTA 5% C (amidon)

Les modes de vibrations correspondant aux liaisons phosphate-oxygène sont mal définis (modes de valence ν_1 , ν_3) notamment si on compare avec l'échantillon HY-II 5%C. Le non dédoublement de pic caractérise des défauts dans la maille : la symétrie est moins forte que dans le cas de l'échantillon présenté dans le paragraphe III.B.1.3. Les tétraèdres $[\text{PO}_4]$ sont encore

plus déformés. On peut supposer que cette déformation supplémentaire est due aux défauts cristallins (mis en évidence par les mesures magnétiques précédentes éventuellement présents sous forme d'un remplacement d'une paire Li⁺/Fe²⁺ par une lacune et un ion Fe³⁺).

La caractérisation, de la couche de carbone par spectroscopie Raman (Figure III.B-25) montre une absence de bande C-H : l'amidon est donc là encore correctement carbonisé (décomposition totale).

Le traitement numérique par déconvolution donne les informations suivantes :

HY-NTA 5%C	PO ₄	sp ²		sp ³		rapports	
		désordonné (D)	ordonné (G)			G/D	sp ² /sp ³
position cm ⁻¹	951	1350	1605	1195	1510		
intensité	25	148	178	52	79	1,20	2,49
surface	215	25659	14416	9745	12904	0,56	1,77
largeur 1/2h	8	162	76	176	153		

Le spectre Raman peut être simulé à l'aide de 4 gaussiennes dont les positions ont été fixées durant la simulation. Le désordre est moins important dans le cas de l'enrobage de HY-NTA-5%C: en effet, le rapport G/D est de 0,56 pour HY-NTA-5%C contre 0,29 pour HY-II-5%C présenté précédemment. Cette différence est due en majorité aux pics plus fins pour cet échantillon. A l'inverse, le rapport sp²/sp³ est plus petit pour HY-NTA-5%C (1,77 contre 3,96 précédemment).

Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'effet de l'enrobage de carbone par décomposition thermique de l'amidon soit moins efficace, pour HY-NTA 5%C, en terme d'amélioration de la conduction électronique.

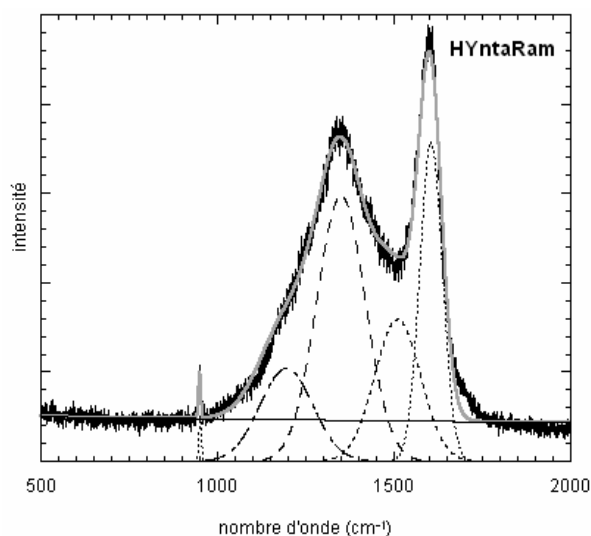


Figure III.B-25: Spectre Raman LiFePO₄ HY-NTA 5% C (amidon)

D'autre part, on peut noter que l'intensité relative du pic de vibration du polyèdre $[\text{PO}_4]$ par rapport à la bande D, sp^2 est moins importante que pour l'échantillon présenté précédemment: 14% pour HY-NTA-5%C contre 19% pour HY-II-5%C. On peut donc en conclure que l'épaisseur de la couche d'enrobage au carbone est plus importante pour ce nouvel échantillon (en effet, il y a plus d'atténuation du signal de la bande de vibration $[\text{PO}_4]$). Ceci confirme la plus forte présence de carbone dans cet échantillon que dans le précédent.

Pour cet échantillon, des mesures de microscopie à force atomique ont été réalisées dans deux buts différents. Tout d'abord, il s'agit de mesures en topographie (similaires à celles présentées pour HY-II-5%C précédemment). On a ainsi pu caractériser la surface: rugosité et dimension fractale. D'autre part, des mesures avec une pointe conductrice ont été également réalisées de manière à caractériser la conductivité de surface de l'échantillon.

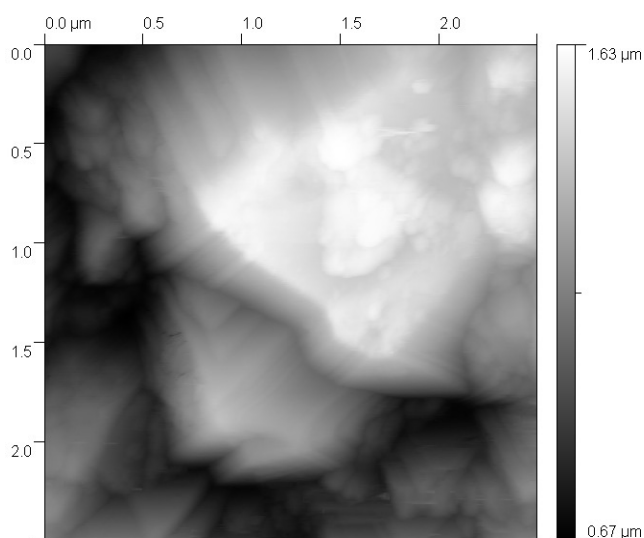


Figure III.B-26: Image AFM topographique HY-NTA 5% C (amidon)

La microscopie à force atomique (Figure III.B-26) nous permet de montrer que la dimension fractale (calculée par la méthode cubique) est de 2,11.

La rugosité arithmétique est de 262 nm, soit près de deux fois plus que pour l'échantillon HY-II-5%C avec le précurseur au fer (II).

Cette valeur de rugosité est importante puisque les grains sont de plus grande taille pour cet échantillon par rapport à celui préparé avec le précurseur au fer (II). La zone sondée par la pointe de l'appareil possède donc des écarts plus importants entre les sommets et les vallées, d'où une rugosité plus importante. D'autre part, le paramètre de dimension fractale est lui légèrement

plus petit (2,11 contre 2,14 précédemment). L'échantillon HY-NTA-5%C présente donc une surface plus plane (composée de larges faces) mais plus "étagée".

Pour ce qui est de l'analyse avec pointe conductrice, réalisée avec une polarisation de +1V, la surface est relativement isolante: la résistance est supérieure à $1.10^9 \Omega$ pour toute la surface de l'échantillon (Figure III.B-27).

Néanmoins, 43,5% de la surface possède une résistance comprise entre 1.10^5 et $5.10^{11} \Omega$. Nous verrons dans la suite (paragraphe III.E.5.2.) que pour un échantillon nanostructuré avec la même quantité d'amidon, la surface relative à cet intervalle de résistance est beaucoup moins importante. Ici, avant l'ajout d'amidon, la concentration en fer (III) dans l'échantillon est déjà faible (<2%), la totalité du carbone contenu dans l'amidon est donc utile pour l'enrobage (contrairement à l'échantillon précédent qui contient du fer (III)). De plus, la taille des grains pour cet échantillon est importante ($>5\mu\text{m}$), mais sa surface développée est plus faible que pour un échantillon constitué de petites particules (comme l'échantillon nanostructuré). Une couche de carbone plus épaisse peut donc recouvrir l'ensemble des grains. On a ainsi une meilleure conductivité de la surface pour HY-NTA-5%C.

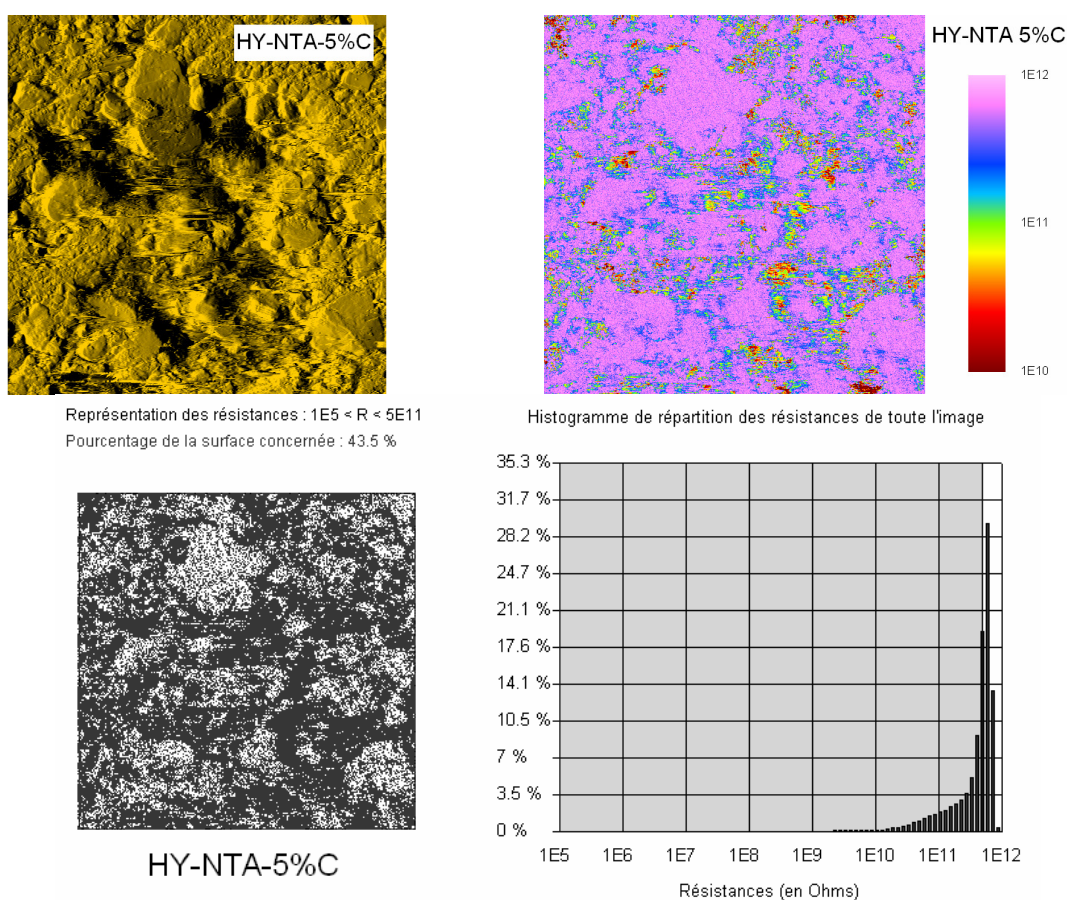


Figure III.B-27: Images AFM topographique et électriques - histogramme des répartitions des résistances

Une autre caractérisation de la surface a été réalisée en étudiant le comportement du matériau vis-à-vis de l'adsorption – désorption de l'azote à basse température (mesure BET).

Sur l'isotherme d'adsorption et désorption correspondante (Figure III.B-28), on peut noter la présence d'une hystérèse. Son comportement est celui d'un matériau mésoporeux, de diamètre de pore 1,86 μm (calcul par la méthode BJH pour la partie désorption). Pourtant la microscopie électronique et l'AFM ont montré qu'il n'y avait pas de porosité. On peut donc considérer que l'hystérèse est plus probablement le résultat de pseudo-pores formés par les joints de grains.

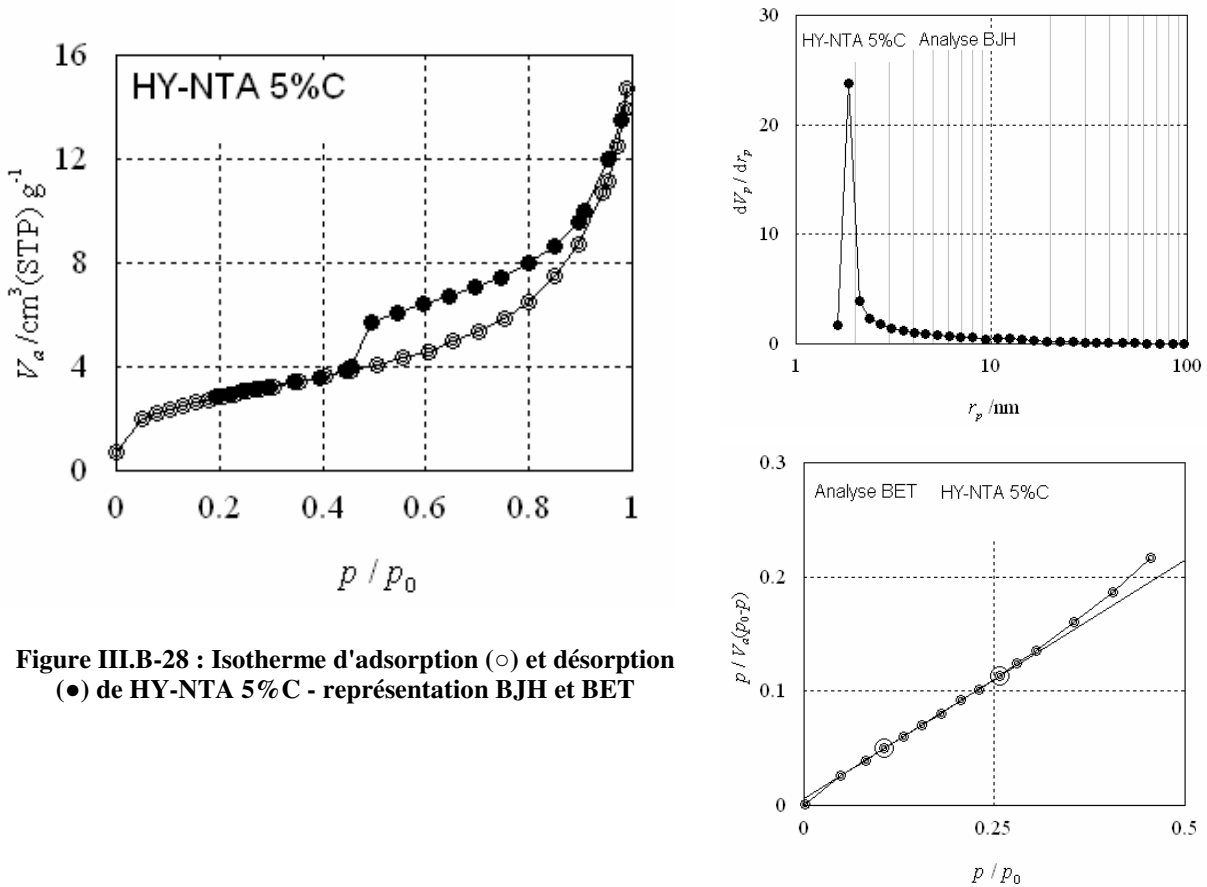


Figure III.B-28 : Isotherme d'adsorption (○) et désorption (●) de HY-NTA 5% C - représentation BJH et BET

On peut donc dire que les joints de grains sont plus larges pour cette morphologie que pour la précédente.

La dimension fractale de la surface peut également être calculée à partir de l'analyse de la courbe d'adsorption [Jung-2006].

L'hypothèse est faite que la surface possède des caractéristiques fractales selon la théorie modifiée de Frenkel-Hasley-Hill sur l'adsorption multicouche.

$$\ln\left(\frac{V}{V_{mono}}\right) = cste + A \left[\ln\left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right) \right]$$

$$A = d_F - 3 \text{ (pour une grande surface couverte)}$$

avec V volume occupés par les molécules de gaz adsorbées

V_{mono} volume occupé par la monocouche adsorbée

p° pression saturante du gaz

p pression d'équilibre d'adsorption

A coefficient exposant de loi de puissance, dépendant de d_F

d_F dimension fractale

Pour cela, on trace le logarithme népérien du logarithme népérien de P₀/P en fonction du logarithme népérien de V, volume de gaz adsorbé. La pente obtenue correspond à d_F - 3.

On obtient alors une dimension fractale de 2,59, plus importante que celle obtenue par l'analyse AFM (d_F(AFM) = 2,11).

Du fait de sa très petite taille, la sonde "molécule de diazote" est plus sensible que la pointe AFM pour déterminer la dimension fractale du matériau.

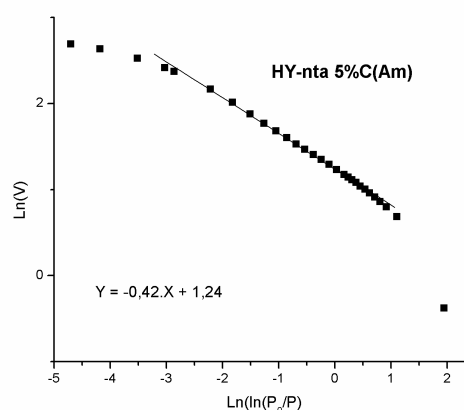


Figure III.B-29: courbe Ln(Ln(P₀/P)) = Ln(V) - HY-NTA 5% C

Conclusion

En utilisant le complexe nitrilotriacétate de fer (III), on peut donc synthétiser LiFePO₄ avec moins de 2% de fer (III). Néanmoins, cette voie de synthèse conduit à des tailles de particules assez importantes (5µm) ce qui pourrait être défavorable lors des processus de charge et décharge du matériau à fort régime et le matériau possède des défauts cristallins (comme pour l'autre précédé hydrothermal).

Nous avons également vu, dans cette partie, que l'utilisation d'un broyeur – mélangeur (activation mécanique) pouvait réduire la taille des particules (concassage des grains). Il semble donc intéressant d'étudier plus spécifiquement ce procédé.

III.B.3 Synthèse par activation mécanique

III.B.3.1 Protocole expérimental

Dans un bol en agate, on place les différentes poudres ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et Li_3PO_4) avec (ou sans) l'amidon et on ajoute des billes en agate : ces billes vont mélanger intimement les poudres mais des chocs vont également avoir lieu avec la paroi ce qui va créer des échauffements locaux et amorcer la réaction chimique et la cristallisation. Un recuit est ensuite réalisé, dans un tube scellé, sous argon. Les conditions de recuit sont respectivement, une température de 600°C , pour un temps de chauffage de 15 minutes : le tube scellé est introduit rapidement dans le four chaud et ressorti du four dès que le temps est écoulé pour éviter la croissance (et la coalescence) des grains. Le recuit rapide permet de terminer la réaction initiée (activée) lors du broyage mécanique.

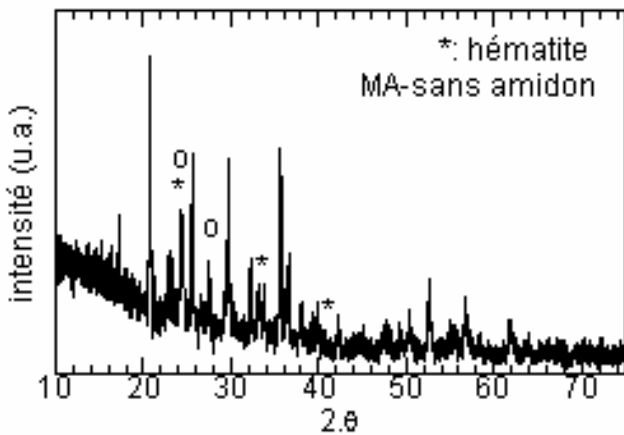


Figure III.B-30: DRX synthèse par activation mécanique et recuit sans carbone – 600°C

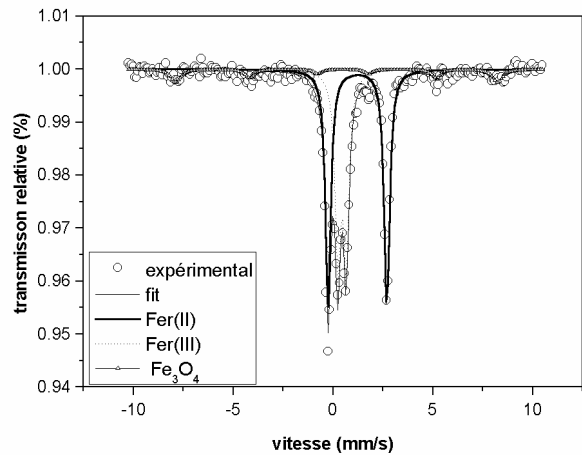


Figure III.B-31: Spectre Mössbauer MA sans carbone – 600°C

Sans ajout d'amidon, on n'obtient pas de LiFePO_4 pur. On distingue, en effet, par diffraction des rayons X, de l'oxyde de fer (III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Figure III.B-30)

La spectroscopie Mössbauer confirme en outre la présence de fer (III) à près de 65% dans cet échantillon (Figure III.B-31).

La présence de fer (III) s'explique encore une fois par une oxydation partielle du précurseur, le phosphate de fer (II) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, qu'il est difficile d'obtenir pur (ce composé n'est d'ailleurs pas disponible commercialement).

Pour limiter l'oxydation du fer, on utilise donc l'amidon comme source d'enrobage de carbone et comme agent réducteur du fer (III).

III.B.3.2 Ajout d'amidon

L'amidon est ajouté à l'ensemble des poudres avant l'activation mécanique. Le mélange est activé et recuit de la même manière que précédemment: activation 15 heures et recuit 15 minutes à 600°C .

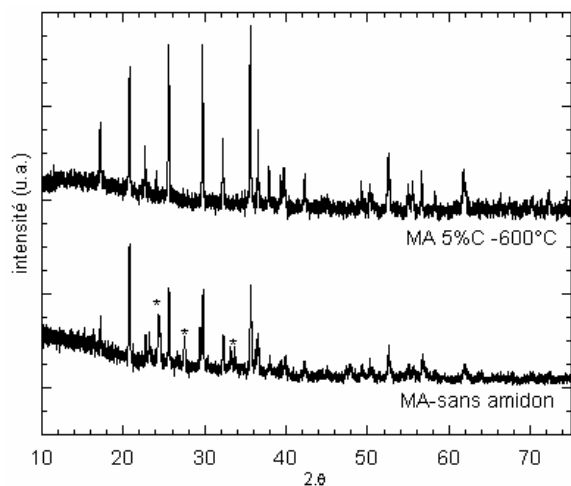


Figure III.B-32: DRX effet de l'ajout d'amidon lors de l'activation mécanique

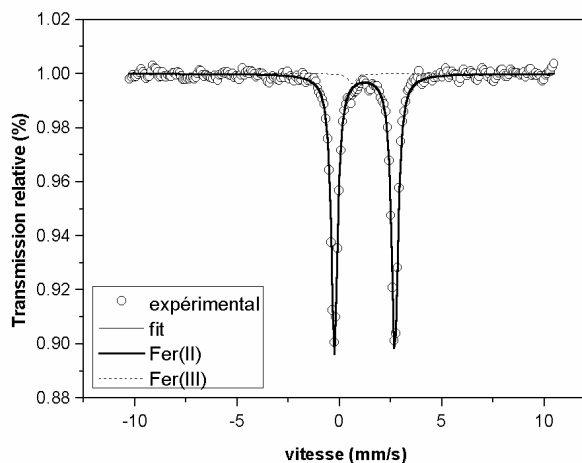


Figure III.B-33: Spectre Mössbauer de la synthèse de LiFePO_4 par activation mécanique avec amidon

L'utilisation d'amidon lors du recuit permet d'obtenir un produit monophasé: seules les raies de diffraction de LiFePO_4 sont visibles. On n'observe plus l'oxyde de fer (III) (Figure III.B-32). Le fer (III) initialement présent dans le précurseur utilisé (phosphate de fer (II)) a été réduit lors de la dégradation thermique de l'amidon. L'analyse par spectroscopie Mössbauer confirme, en effet, l'absence de fer (III) (Figure III.B-33).

Conclusion

La dégradation de l'amidon produit donc, lors du recuit, des conditions réductrices pour le fer (III) initialement présent, notamment en formant un mélange CO/H_2 . Toutefois, comme précédemment mentionné, la quantité de carbone présente sur les grains (enrobage) devient dans ce cas inférieure à la quantité attendue (5%).

III.B.4 Synthèse par co-précipitation

La co-précipitation a été utilisée pour limiter la croissance des particules et favoriser le mélange intime des éléments. En effet, le mélange des réactifs est réalisé au niveau moléculaire, au sein de la solution aqueuse.

Pour obtenir la précipitation de LiFePO_4 , nous avons cherché un domaine de pH où Li_3PO_4 et $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, connus pour être de bons précurseurs pouvaient précipiter simultanément [Delacourt-2005] [Arnold-2003] [Franger-2002].

Une étude théorique reprenant les équilibres mis en jeu dans nos conditions a été menée et a permis de valider la méthode.

III.B.4.1 Chimie des solutions rappels

III.B.4.1.1 Notations utilisées

- $K_s(\text{AB})$ représente la constante de précipitation de l'espèce AB
- $pK_s(\text{AB})$ est l'opposé du logarithme décimal de la constante de solubilité
- $[\text{A}]$ = concentration en espèce A (mol.L^{-1})
- β_x constante de complexation à l'ordre x : x ligands
- K_{a_x} correspond à la constant d'acidité pour la "x" ième acidité
- PO_4 est utilisé pour signifier « phosphate » sous toutes ces formes (sous entendu acido-basiques)
- Fe^{II} est utilisé pour signifier « fer au degrés d'oxydation II » sous toutes ces formes (sous entendu Fe^{2+} et les formes complexes $\text{Fe}(\text{A}^{a-})_n^{2-n.a}$)
- α_A coefficient de complexation de l'espèce A

Approximations

Nous avons supposé que la phase la plus insoluble consommait quantitativement les réactifs (sauf produit insoluble) sans précipitation d'autre phase contenant les mêmes ions (pas de précipitation conjointe de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$, seul le plus insoluble précipite).

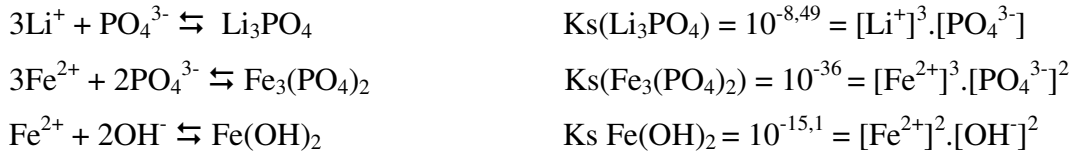
Nous avons assimilé les activités aux concentrations (même si, dans notre cas de solution non diluée, cette approximation est grossière, ceci est réalisé dans un souci de simplicité).

Nous avons également utilisé les constantes de réaction (complexation, précipitation, acido-basique) sans tenir compte des variations de force ionique.

III.B.4.1.2 Approche théorique

Parmi les principales réactions pouvant intervenir et devant être prises en compte, nous avons: les complexations (ion fer (II), ion lithium), les équilibres acido-basique (notamment avec le phosphate).

Équilibres simples :

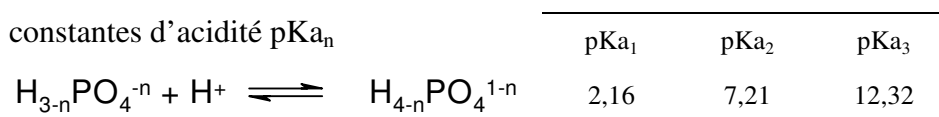


Plusieurs valeurs numériques ont été trouvées pour la constante de précipitation de Fe₃(PO₄)₂.xH₂O. Nous avons choisi d'utiliser pK_s(Fe₃(PO₄)₂.xH₂O) = 36 (ce choix a été orienté par une valeur de constante trouvée dans la littérature de pK_s(Fe₃(PO₄)₂.xH₂O) = 35,767 à 25°C [Al-Borno-1994]). Cette constante semble convenir aux observations expérimentales puisque le début de précipitation de Fe₃(PO₄)₂.xH₂O est observé pour un pH assez bas (dès pH = 4) et bien que Delacourt utilise une constante plus petite (pK_s(Fe₃(PO₄)₂.xH₂O) = 21,9) [Delacourt-2005]

Expérimentalement, le pH de début de précipitation de Li₃PO₄, pour une concentration en [Li⁺] = 1M, était proche de 6. Il s'agit bien de la valeur de pH de début de précipitation obtenue par de calcul de solubilité des espèces avec une constante de précipitation de pK_s(Li₃PO₄) = 8,49.

En présence des différentes espèces, les équilibres à considérer sont plus complexes : équilibres acido-basique, complexation par différents ions (hydroxyde, phosphate).

- propriétés acido-basiques de PO₄³⁻ :



Propriétés acido-basiques de l'acide phosphorique

$$\begin{aligned}
 [\text{PO}_4]_{\text{tot}} &= [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \\
 &= [\text{PO}_4^{3-}] \cdot \{ 10^{\text{pK}_1 + \text{pK}_2 + \text{pK}_3 - 3\text{pH}} + 10^{\text{pK}_1 + \text{pK}_2 - 2\text{pH}} + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}} \} \\
 &= [\text{PO}_4^{3-}] \cdot \alpha(\text{PO}_4)
 \end{aligned}$$

- formation de l'hydroxyde :

$$\begin{aligned}
 \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ \quad \beta &= [\text{Fe}(\text{OH})^+]/[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \text{ et } [\text{Fe}(\text{OH})^+]/[\text{Fe}^{2+}] = \beta \cdot 10^{-14}/[\text{H}^+] \\
 &= 10^{-4,5}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe(II)}]_{\text{tot}} &= [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}^+] \\
 &= [\text{Fe}^{2+}] \cdot \{1 + \beta \cdot 10^{-14} / [\text{H}^+]\} \\
 &= [\text{Fe}^{2+}] \cdot \alpha_{(\text{Fe}^{2+})}
 \end{aligned}$$

On aboutit finalement au diagramme de solubilité suivant.

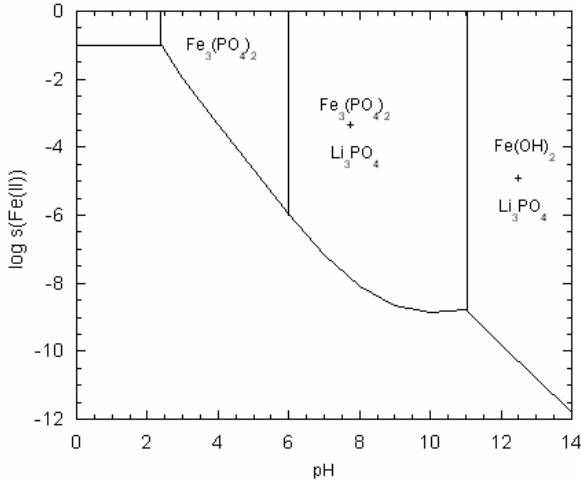
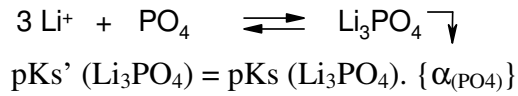
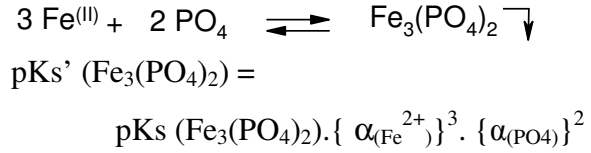


Figure III.B-34: Diagramme de solubilité conditionnelle du fer(II), avec $[\text{Li}^+]_{\text{tot}}=1\text{M}$, $[\text{Fe(II)}]_{\text{tot}}=0,1\text{M}$, $[\text{PO}_4]_{\text{tot}}=0,1\text{M}$



Il semble donc que la précipitation conjointe de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4 se situe entre $\text{pH} = 6$ et $\text{pH} = 11$.

Afin de confirmer (ou infirmer) ces calculs, nous avons entrepris quelques vérifications expérimentales, en solution aqueuse.

III.B.4.1.3 Vérifications expérimentales

Les réactifs utilisés pour la co-précipitation sont: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, LiH_2PO_4 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 concentré et NaOH (4M en solution aqueuse), pour des concentrations en espèces sous toutes leurs formes: $[\text{Fe(II)}]_{\text{tot}} = 0,1\text{M}$; $[\text{PO}_4]_{\text{tot}} = 0,1\text{M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{tot}} = 1\text{M}$

L'analyse structurale (par diffraction des rayons X - Figure III.B-35) des précipités obtenus, en fonction des domaines étudiés, a permis de faire les observations suivantes:

- $6 < \text{pH} < 10$: précipitation conjointe de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et Li_3PO_4
- $\text{pH} > 11$: précipitation d'un mélange de Fe(OH)_2 et Li_3PO_4 .

(Li_3PO_4 obtenu par co-précipitation est moins bien cristallisé que le composé commercial)

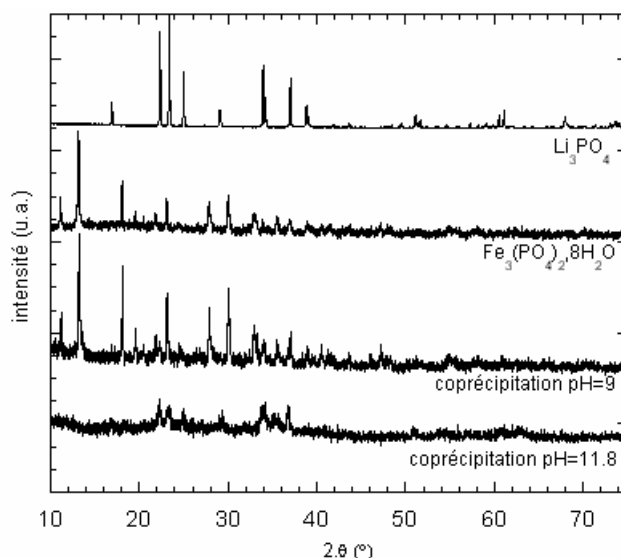


Figure III.B-35: Diffraction des rayons X de Li_3PO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et produit coprécipité à $\text{pH}=9$ et $\text{pH}=11,8$ ($[\text{Fe(II)}]_{\text{tot}}=0,1\text{M}$, $[\text{PO}_4]_{\text{tot}}=0,1\text{M}$, $[\text{Li}^+]_{\text{tot}}=1\text{M}$)

Nos essais sont donc en bon accord avec le diagramme de solubilité précédemment établi. Nous pouvons donc nous appuyer dessus pour la mise en place de nos synthèses par cette voie "co-précipitation".

III.B.4.2 Co-précipitation « simple »

LiH_2PO_4 (1Eq) et LiOH (9Eq) sont mis en solution et dissous en milieu acide (HNO_3 est utilisé pour l'acidification). $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1eq) est alors ajouté. Les concentrations obtenues des différentes espèces sont: $[\text{Fe(II)}]_{\text{tot}}=0,1\text{M}$; $[\text{PO}_4]_{\text{tot}}=0,1\text{M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{tot}}=1\text{M}$. Le milieu est progressivement rendu basique par l'ajout d'une solution concentrée de $[\text{OH}^-]=4\text{M}$ (NaOH) jusqu'à un pH proche de 9, afin d'observer la co-précipitation conjointe des phosphates de fer et de lithium. Le précipité est alors centrifugé et rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre. Le gel récupéré est séché dans le dessiccateur sous vide.

La formation de la phase LiFePO_4 peut être obtenue par un recuit ultérieur de ce mélange à 600°C pendant 15 minutes, sous argon.

Par la suite, le matériau correspondant sera noté CP.

Expérimentalement, un recuit sous atmosphère inerte conduit à un mélange de phase LiFePO_4 et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. L'obtention de la phase NASICON est due à la présence de fer(III) dans le mélange utilisé de co-précipités $\{\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4\}$.

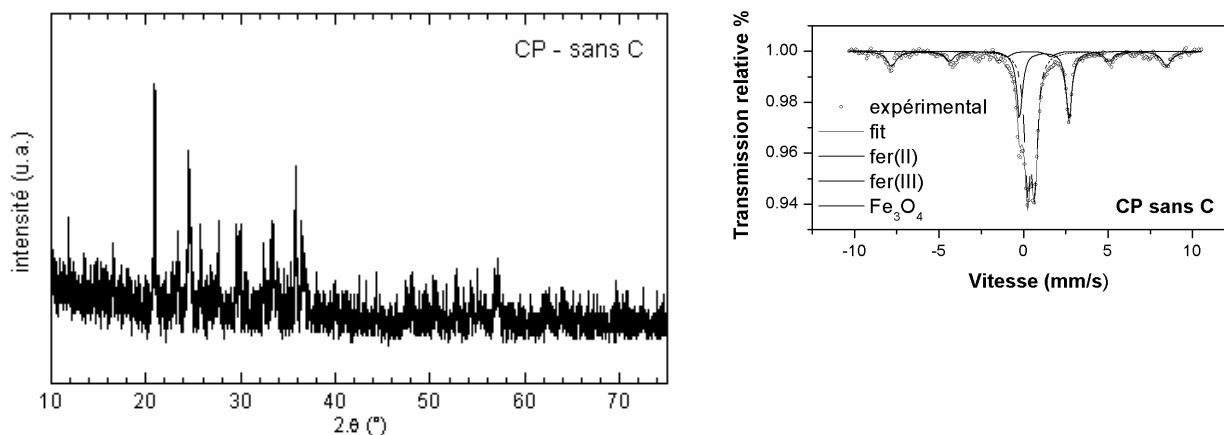


Figure III.B-36: DRX et spectre Mössbauer de l'échantillon obtenu par co-précipitation et recuit sans carbone

En effet, pour ce mélange, la quantité de fer (III) dosé, par spectroscopie Mössbauer, est de plus de 60%.

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

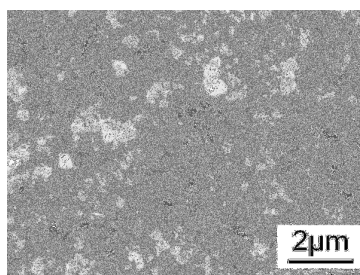


Figure III.B-37: Cliché MEB CP sans carbone

Néanmoins, pour réduire la quantité de fer (III), on réalise alors un recuit sous atmosphère réductrice.

III.B.4.3 Recuit sous atmosphère réductrice contrôlée

Un mélange CO/CO₂ est utilisé pour réduire le fer (III) présent dans le phosphate de fer (II). Les conditions utilisées sont identiques à celles employées lors du recuit pour l'échantillon issu de la synthèse hydrothermale au fer (II) HY-II, soit:

- mélange de gaz: N₂ 86,4%; CO₂ 9,6%; CO 4%
- $P_{O_2} = 3,7 \cdot 10^{-17}$ atm ($\log(K_p) = -17,90$ à 850°C)
- température 850°C
- durée: 1 heure

La diffraction des rayons X a montré qu'il s'agit bien de LiFePO_4 cristallisé (sans autre impureté cristallisée) (Figure III.B-38). Le mélange de gaz utilisé permet bien de réduire le fer (III).

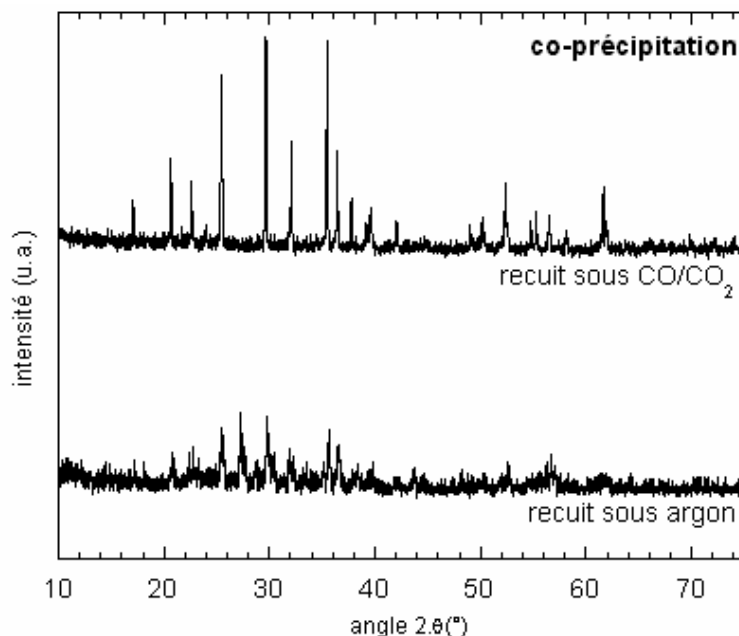


Figure III.B-38: Effet de l'atmosphère de recuit sur la diffraction des rayons X - échantillon co-précipité sans carbone (référence Figure III.A-3)

Les dosages chimiques ont montré la bonne réduction du fer (III) puisque la quantité de fer (III) restante correspond à celles obtenues pour les autres synthèses : hydrothermale NTA HY-NTA-5%C et mécano-synthèse avec amidon MA-5%C, (soit inférieure à 4%)

rapport fer(II)/fer(total) – dosage chimique	
Avant recuit	0,62
Après recuit	0,95

Un frittage des grains est cependant visible après le recuit CO/CO_2 (Figure III.B-39). En effet, on peut observer l'importante coalescence des particules et l'augmentation générale de la taille des cristallites.

Il est donc essentiel de diminuer le plus possible la formation de fer (III) dès le début de la synthèse.

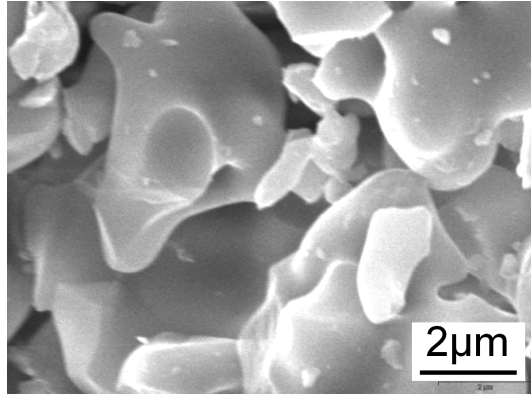


Figure III.B-39: Cliché MEB échantillon LiFePO4 co-précipité et recuit sous CO/CO2

Dans cette optique, nous avons tenté d'utiliser un complexant du fer (II) lors de la coprécipitation.

III.B.4.4 Co-précipitation avec complexant

L'ajout d'un complexant spécifique du fer (II) va permettre d'augmenter le potentiel du couple fer(II)/fer(III) et ainsi limiter l'oxydation du fer dans la solution .

Ainsi, l'ortho-phénanthroline (Figure III.B-40) a été utilisée comme agent complexant.

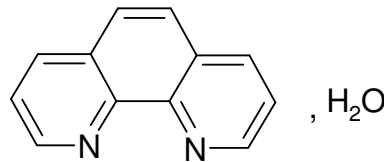
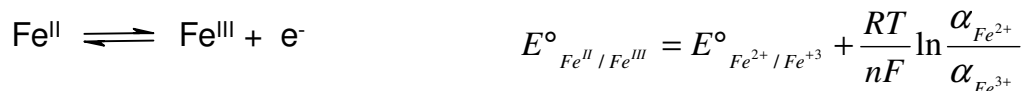
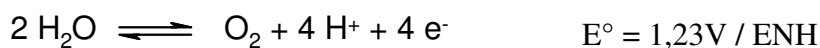


Figure III.B-40: Formule développée de l'ortho-phénanthroline

En effet, l'o-phénanthroline complexe le fer (II) mais pas le fer (III). Le potentiel apparent du couple Fer(II)/Fer(III) va augmenter en présence de ce complexant.



Son utilisation va donc rendre le fer (II) moins réducteur, notamment vis-à-vis de l'oxygène.

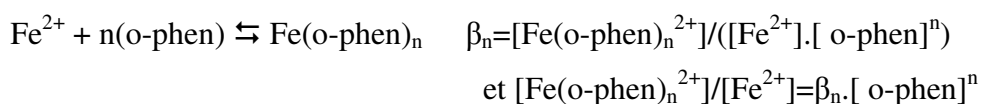


Mais dans le même temps, la solubilité des phases contenant le fer (II) va augmenter. Il faut donc trouver une concentration de complexant correcte pour ne pas empêcher la précipitation.

$$S_{\text{Fe(II)}} = S_{\text{Fe}^{2+}} \times \alpha_{\text{Fe}^{2+}}$$

Les notations utilisées sont les mêmes que précédemment avec o-phen la concentration en orthophénanthroline.

En cas de complexation par l'o-phénanthroline :



constantes de complexation	log β_1	log β_2	log β_3
o-phénanthroline/fer	5.9	11.1	21.3

Tableau III.B-41 : Constantes de complexation du fer (II) avec l'ortho-phénanthroline

constantes d'acidité	pKa ₁	pKa ₂
$(\text{o-phen}) + n \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{o-phen})(\text{H}_n)^{n+}$	0,70	4,98

Figure III.B-42 : Propriétés acido-basiques de l'ortho-phénanthroline

$$\begin{aligned} [\text{Fe(II)}]_{\text{tot}} &= [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] + [\text{Fe}(\text{o-phen})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{o-phen})_2^{2+}] + [\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}] \\ &= [\text{Fe}^{2+}] \cdot \{ 1 + \beta \cdot 10^{-14} / [\text{H}^+] + [\text{o-phen}] \cdot \beta_1 + [\text{o-phen}]^2 \cdot \beta_2 + [\text{o-phen}]^3 \cdot \beta_3 \} \\ &= [\text{Fe}^{2+}] \cdot \alpha_{(\text{Fe}^{2+})} \end{aligned}$$

Avec présence de complexant, la solubilité du fer (II) est plus importante, il faut donc une concentration en espèces métalliques plus grandes pour obtenir la précipitation.

Le milieu réactionnel utilisé est une solution aqueuse contenant [o-phén] = 10⁻² M. Les autres réactifs utilisés sont les mêmes que pour la co-précipitation "simple", soit: LiH₂PO₄ (1Eq) et LiOH (9Eq), FeSO₄·7H₂O (1eq). Les concentrations des différentes espèces sont [Fe(II)]_{tot} = 0,1 M; [PO₄]_{tot} = 0,1 M; [Li⁺]_{tot} = 1 M. L'acide nitrique concentré est ajouté, tout au début, au goutte à goutte, pour solubiliser les premiers précipités formés. La solution est ensuite progressivement rendue basique par l'ajout d'une solution concentrée de [OH⁻] = 4 M jusqu'à un pH proche de 9. Le précipité est alors centrifugé et rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre. Les complexes fer-o-phénanthroline ont une coloration rouge "sang". Ainsi, on peut également contrôler par la couleur des effluents l'efficacité du rinçage. Le composé récupéré est ensuite séché dans un dessiccateur, sous vide.

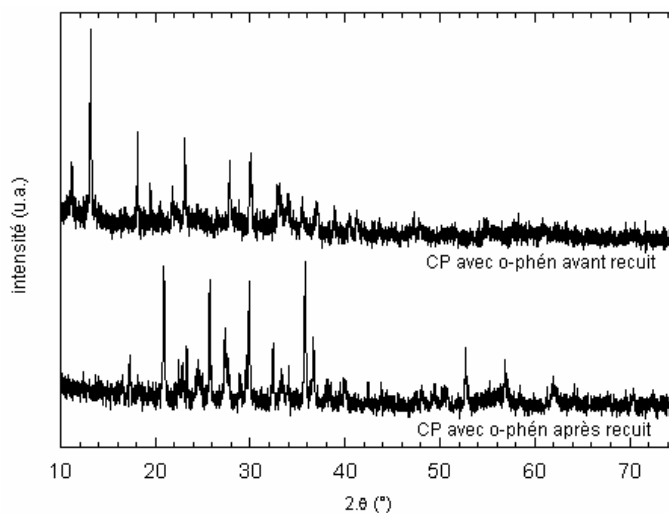


Figure III.B-43: Diffraction des rayons X avant et après recuit (sans additif carboné) Co-précipitation avec complexant ortho-phénanthroline (10^{-2} M)

Le mélange récupéré après la co-précipitation correspond bien au mélange $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et Li_3PO_4 (Figure III.B-43). Après le recuit, réalisé sous argon, pendant 15 minutes, à 600°C , LiFePO_4 est bien visible mais on observe également les pics de diffraction correspondant à la phase NASICON déjà précédemment citée $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ plus une nouvelle phase contenant du fer (III): $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$. Ainsi, l'utilisation du complexant n'a pas été efficace pour empêcher la formation du fer (III).

On peut néanmoins remarquer que la proportion de fer (III) est plus faible : en effet le recuit conduit à une majorité de LiFePO_4 (54% contre 37% pour la co-précipitation sans complexant – ce taux étant calculé en utilisant les rapports de pics théoriques et expérimentaux à partir de leurs fiches de référence JCPDS respectives)

L'utilisation de complexant permet de réduire la quantité de fer (III) du produit co-précipité sans pour autant la supprimer totalement. De plus, l'ajout d'ortho-phénanthroline complique le mode opératoire : la complexation du fer (II) avec l'o-phénanthroline est importante, un grand nombre de lavage (5 fois plus que pour la synthèse simple) est nécessaire.

Pour réduire la quantité de fer (III) contenue dans le phosphate de fer (II) co-précipité, l'utilisation d'une source de carbone peut là encore être avantageusement envisagée (comme nous l'avons montré pour l'échantillon préparé par mécano-synthèse).

Cette technique est en effet beaucoup plus simple à mettre en œuvre et permet de diminuer considérablement le taux de fer (III) grâce à une réduction carbothermale.

Profitant du milieu aqueux, dans lequel la co-précipitation est réalisée, nous avons envisagé l'introduction de deux sources de carbone différentes.

III.B.4.5 Ajout de conducteur électronique en solution

III.B.4.5.1 Utilisation de noir d'acétylène

Lors de la synthèse, nous avons ajouté du noir d'acétylène, à hauteur de 5% en masse de produit final attendu. Cet ajout a été réalisé au début de la synthèse lors de la dissolution des autres réactifs, en pH acide. L'ajout de soude se fait alors de la même façon que pour la co-précipitation présentée précédemment jusqu'à $\text{pH} = 9$. Le précipité est récupéré par centrifugation, rincé et séché dans un dessiccateur sous vide. Un recuit est alors réalisé, pendant 15 minutes, à 600°C , sous argon (comme précédemment).

Le produit alors obtenu, contenant 5% en masse de noir d'acétylène, ne correspond pas à LiFePO_4 pur (Figure III.B-44). Un mélange de phases est obtenu, contenant en majorité $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ et $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ après recuit. Le produit final contient donc beaucoup de fer (III). Le noir d'acétylène n'a pas permis de réduire ce taux de fer (III) important malgré le recuit. Il semblerait donc que le carbone ne soit pas, à lui seul, l'espèce responsable de la réduction du fer (III). Il s'agirait plutôt, comme précédemment suggéré, des produits de dégradation de carbohydrates, notamment CO et H_2 . L'utilisation du terme "réduction carbothermale" est donc à proscrire dans notre cas, le carbone n'ayant visiblement aucune propriété réductrice des ions Fe^{III} à 600°C .

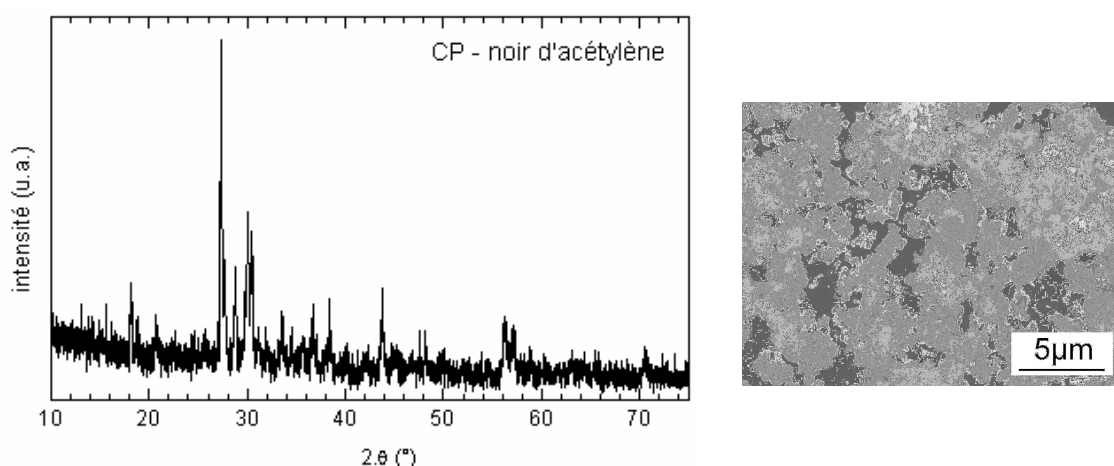


Figure III.B-44: DRX et cliché MEB des échantillons préparés par ajout de carbone en solution sous forme de noir d'acétylène après recuit rapide sous argon

Un autre essai est donc réalisé en solubilisant cette fois-ci de l'amidon, dont on sait que la décomposition thermique produit des conditions réductrices capables de diminuer quantitativement le taux de fer (III) contenu dans les réactifs initiaux.

III.B.4.5.2 Utilisation d'amidon soluble

45g/L d'amidon ont pu être solubilisés à chaud dans l'eau désionisée. Le mode opératoire est identique à la co-précipitation présentée précédemment mais en utilisant la solution amidonnée comme milieu réactionnel.

Le mélange obtenu en fin de précipitation correspond à $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Un recuit est réalisé à 600°C pendant 15 minutes sous argon.

Après ce traitement thermique, la phase LiFePO_4 est obtenue avec des traces de Li_3PO_4 et une autre phase non identifiée (cette phase pourrait correspondre à FePO_4 hexagonal). Dans cette hypothèse, l'échantillon contiendrait 96% de LiFePO_4 (Figure III.B-45).

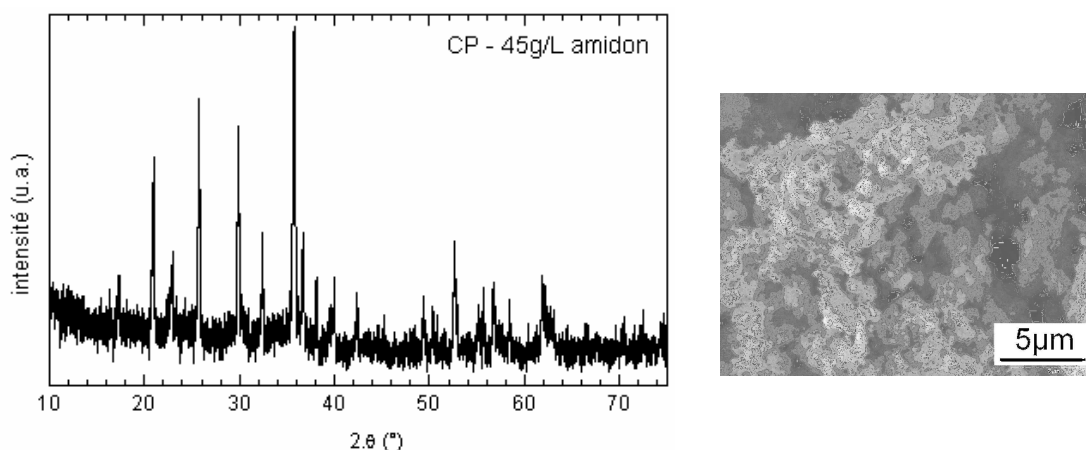


Figure III.B-45: DRX et cliché MEB co-précipitation avec 45g/L l'amidon en solution - après recuit rapide sous argon

Nous avons voulu savoir s'il y avait une influence du mode d'introduction de l'amidon. C'est pourquoi, nous avons ensuite envisagé l'ajout d'amidon (solide) avec une étape d'activation mécanique avant recuit (< 2%).

III.B.4.6 Ajout d'amidon par activation mécanique

Une nouvelle synthèse par co-précipitation est réalisée, reprenant le mode opératoire présenté dans le paragraphe III.B.4.2. Le produit issu de la co-précipitation est mélangé par activation mécanique à l'amidon (déjà utilisé précédemment pour la synthèse par activation mécanique, paragraphe III.B.3.2) de façon à apporter 5% de carbone en masse après recuit.

Un recuit est alors réalisé sous argon, pendant 15 minutes à 600°C (même conditions de recuit que pour les synthèses précédentes). Cet échantillon sera appelé par la suite CP-5%C.

L'aspect (sphérique) et la taille des particules (dizaine de nanomètres) sont semblables au matériau LiFePO_4 synthétisé par activation mécanique avec le mélange des deux réactifs, phosphate de fer et phosphate de lithium.

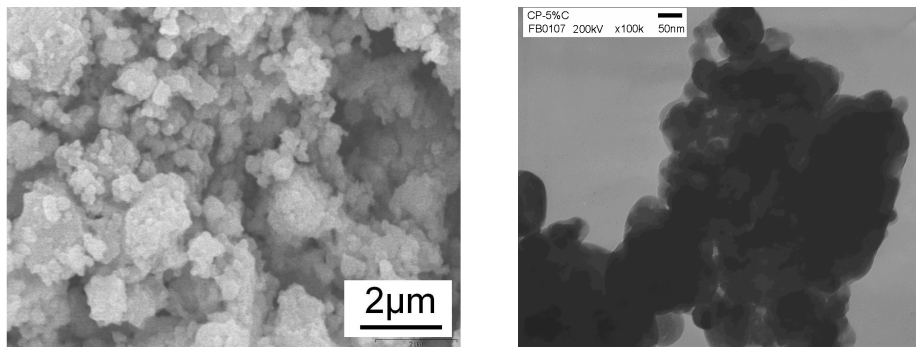


Figure III.B-46: Clichés MEB et MET de LiFePO_4 co-précipité enrobé avec carbone, recuit à 600°C sous Argon (source= amidon)

Le produit ainsi synthétisé correspond à LiFePO_4 (comme le montre la diffraction des rayons X), il n'y a pas d'autre phase observée. D'autre part, la spectroscopie Mössbauer indique que la quantité de fer (III) est faible : inférieure à 5%.

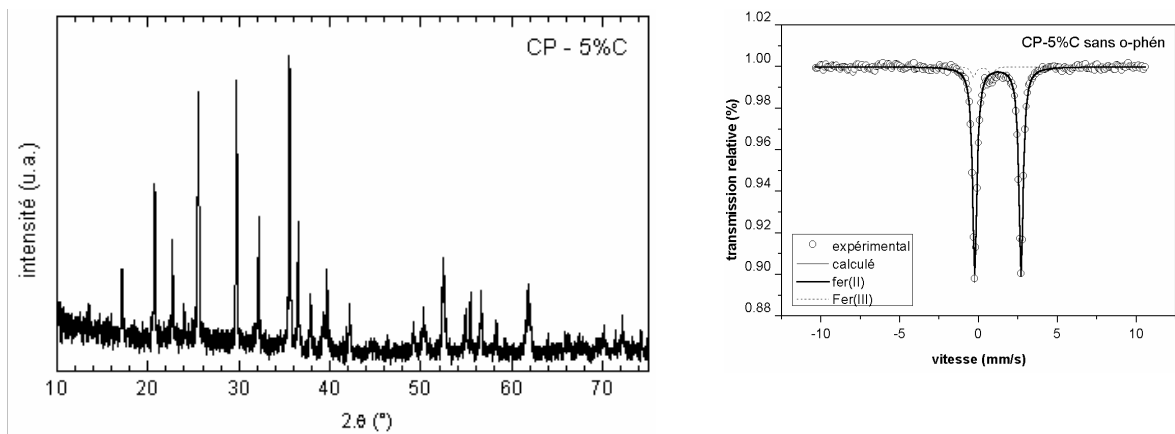


Figure III.B-47: DRX et spectre Mössbauer LiFePO_4 co-précipité avec enrobage de carbone (source amidon)

Des analyses magnétiques ont, là encore, confirmé la faible présence de fer (III).

Un léger écart de linéarité est visible sur la courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 4K (Figure III.B-48). De même un écart de linéarité, présent mais plus faible, est visible à 30K. L'échantillon contient une impureté extrinsèque (phase parasite) de nature différente de celle observée pour HY-II-5%C: il ne s'agit pas de maghémite, puisque l'effet observé se limite aux températures inférieures à 50 K. Des traces de ce produit sont pourtant

possibles puisque les droites $M = f(H)$ ne passent pas par l'origine mais le taux de maghémite γ - Fe_2O_3 est alors très faible, voire négligeable.

L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (Figure III.B-49) est là encore caractéristique de LiFePO_4 , c'est-à-dire, d'un comportement paramagnétique avec une transition vers un état antiferromagnétique à une température de 52 K. L'écart de linéarité du comportement antiferromagnétique est observé pour une température de 30 K, température plus importante que pour les précédents échantillons (HY-NTA 5%C et HY-II 5%C) ce qui pourrait signifier un plus grand désordre. Aucune trace de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ n'est visible par cette analyse.

Sur la courbe $H/M = f(T)$, on peut noter qu'il n'y a pas concordance entre la droite expérimentale et la droite dérivée $1/\chi = (\partial H / \partial M)$ (Figure III.B-49). Ceci illustre encore une fois la présence d'une petite quantité de phases parasites dans le composé.

Cet échantillon contient toutefois moins d'impuretés extrinsèques que HY-NTA 5%C ($\Delta\mu$ plus petit), mais la quantité de défauts intrinsèques (LiFePO_4) y est plus importante: cet échantillon possède en effet un moment magnétique effectif dérivé plus important $5,52\mu_B$ ($5,40\mu_B$ pour HY-NTA 5%C). On peut penser que le taux de défaut plus important, dans cet échantillon, est responsable de l'observation de la fin de l'ordre antiferromagnétique à température plus élevée.

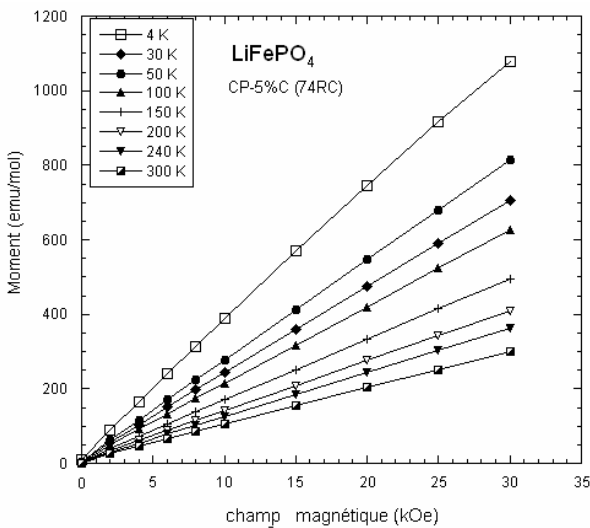


Figure III.B-48: Évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à différentes températures CP 5% C

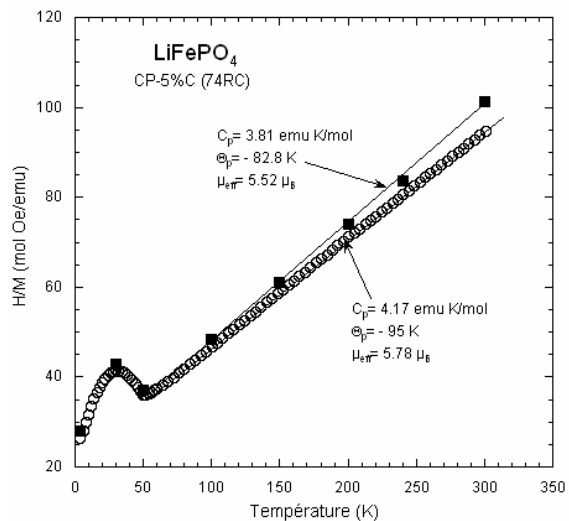


Figure III.B-49: Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (susceptibilité mesurée (○) et dérivée (■))

Ces impuretés et défauts dans la maille identifiés par la caractérisation magnétique ne sont pas visibles par spectroscopie infra-rouge.

Le spectre infrarouge correspond bien à LiFePO_4 (Figure III.B-50 - gauche). On retrouve des pics déjà présents dans l'échantillon HY-II-5%C à 534 cm^{-1} et 912 cm^{-1} . Pourtant, les quantités d'impuretés visibles par les mesures magnétiques sont bien inférieures à celles obtenus pour l'échantillon HY-II-5%C. Ces bandes de vibration peuvent donc correspondre à des impuretés dont le comportement magnétique n'est pas caractérisé par un plateau de saturation du moment magnétique.

Les modes de vibration correspondants aux liaisons phosphate-oxygène sont encore un peu moins bien définis que pour les deux échantillons précédents avec l'échantillon HY-II 5%C et HY-NTA 5%C. La symétrie dans la maille pourrait donc être moins prononcée que pour les échantillons précédents. Cette observation est à mettre en parallèle avec les défauts de maille plus nombreux mis en évidence par les mesures magnétiques (25% de défaut en plus par rapport à HY-NTA 5%C).

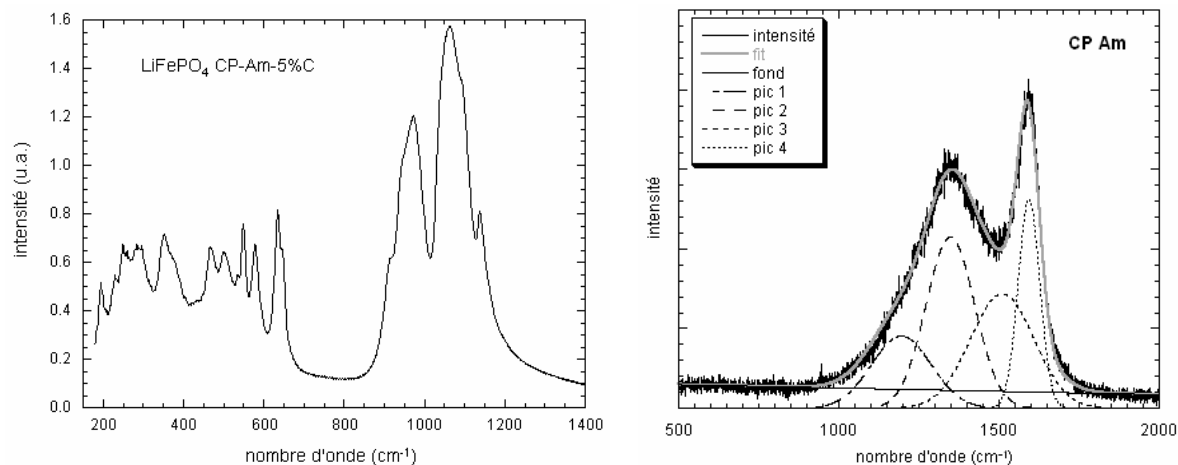


Figure III.B-50: Spectre infra rouge (gauche) et Raman (droite) de LiFePO_4 obtenu par co-précipitation, activation mécanique avec amidon et recuit rapide sous argon

La caractérisation de la couche de carbone par spectroscopie Raman (Figure III.B-50-gauche) montre une absence de bande C-H : l'amidon est donc là encore correctement dégradé sous forme de carbone natif.

Le traitement numérique par déconvolution donne les informations suivantes :

CP-5%C	PO ₄	sp ²		sp ³		rapports	
		désordonné (D)	ordonné (G)			G/D	sp ² /sp ³
position cm ⁻¹	945	1348	1510	1195	1594		
intensité	8	108	72	46	131	1,22	2,03
surface	80	20345	17920	10545	11057	0,54	1,10
largeur 1/2h	10	178	234	217	80		

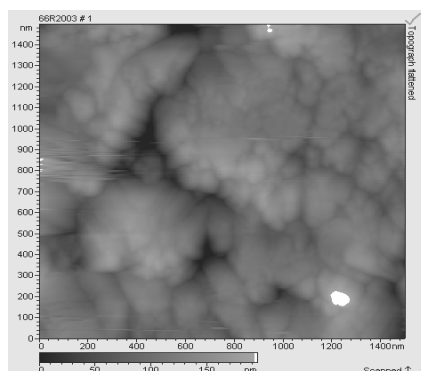
Le spectre Raman peut être simulé à l'aide de 4 gaussiennes dont les positions ont été fixées durant la simulation. Au niveau du carbone formé, le désordre est identique pour cet échantillon à l'échantillon HY-NTA-5%C et donc inférieur au désordre de HY-II-5%C) En effet, le rapport G/D est ici de 0,54 (CP-5%C) contre 0,56 pour HY-NTA-5%C et 0,29 pour HY-II-5%C. A l'inverse, le rapport sp²/sp³, ici de 1,1, est encore plus petit pour cet échantillon que pour HY-NTA-5%C et HY-II 5%C (pour lesquels les rapports étaient de 1,77 et 3,96 respectivement).

Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'enrobage soit moins conducteur que pour les échantillons précédents.

D'autre part, on peut noter que l'intensité relative du pic de vibration du polyèdre [PO₄] par rapport à la bande D, sp² est encore plus faible que précédemment. Pour cet échantillon, on a une intensité relative de 6% (CP-5%Cam) alors que l'intensité est de 14% pour HY-NTA-5%C et de 19% pour HY-II-5%C. On peut donc en conclure que l'épaisseur de la couche d'enrobage est plus importante pour cet échantillon.

Pourtant, il a été observé au microscope électronique à transmission des grains de faible dimension (dizaine de nanomètre) contre quelques micromètres pour ceux issus des synthèses hydrothermales. En réduisant la taille des particules, on s'attend à une augmentation de la surface développée et donc pour une même quantité de carbone (ou de précurseur de carbone) à avoir une couche de carbone plus fine. Il est donc possible que l'enrobage ne soit pas homogène sur l'ensemble des grains.

La microscopie à force atomique confirme que l'échantillon est constitué de grains plus fins (Figure III.B-51). En effet, la rugosité quadratique obtenue à partir d'une image (1,5µm x 1,5µm) est de 68 nm. Pour une même taille d'image, les échantillons HY-NTA 5%C et HY-II-5%C présentaient des rugosités quadratiques de 297 nm et 141 nm respectivement. Le paramètre de dimension fractale, lui, varie peu. Il vaut 2,16 ici et il était de 2,08 pour HY-NTA-5%C; 2,10 pour HY-II-5%C.



dimension fractale	2,16
rugosité quadratique	68 nm
rugosité arithmétique	54 nm

Figure III.B-51: Image topographique obtenue par AFM de CP- 5% C (amidon)

Conclusion

Ce mode de synthèse permet donc d'accéder à des particules nanométriques de LiFePO₄. Le matériau est relativement pur (peu de phases parasites [Fe(III)] < 2%) mais présente beaucoup de défauts cristallins. Il est possible que la cinétique rapide de coprécipitation soit à l'origine de ces nombreux défauts puisque les précurseurs sont peut-être, eux-mêmes, très peu ordonnés.

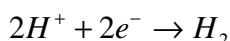
Il conviendrait donc mieux, toutes choses égales par ailleurs, de ralentir la cinétique de coprécipitation afin d'avoir des réactifs mieux cristallisés. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

III.B.4.7 Co-précipitation électrochimique

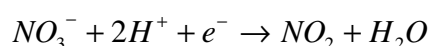
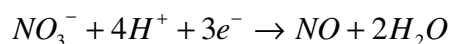
La démarche utilisée est la même que pour la co-précipitation « simple »: les concentrations utilisées sont identiques. Mais, dans ce cas, c'est la consommation des protons par la réaction de réduction de l'eau qui permettra la précipitation des produits par augmentation du pH à la cathode et non plus l'ajout de NaOH. La variation de pH sera donc beaucoup plus lente (elle peut être contrôlée par l'imposition du courant d'électrolyse).

On réalise un montage à deux électrodes (voir Figure III.B-52).

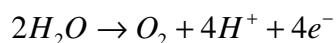
A la cathode, on utilise une électrode de graphite ou une électrode de platine de grande surface. Au niveau de cette électrode, c'est la réduction des protons qui a lieu: on a donc une diminution localisée du pH:



La synthèse est réalisée en milieu nitrate. Ainsi, la réduction des ions nitrates s'accompagne d'une consommation de protons qui contribue également à l'augmentation du pH de la solution:



A l'anode, on utilise une électrode de platine. Celle-ci est séparée par un compartiment en verre fritté pour l'isoler partiellement du reste de la solution. En effet, au niveau de cette électrode, la réaction obtenue est l'oxydation de l'eau:



Il y a donc production de protons (défavorable à la réaction de précipitation, en annulant l'effet produit à la cathode) et de dioxygène (agent oxydant pouvant augmenter le taux de fer (III) dans le composé final).

La co-précipitation des produits est extrêmement lente (7 jours d'imposition du courant pour atteindre le pH de précipitation quantitative) contre une heure de manipulation avec l'ajout direct de NaOH. Grâce à la co-précipitation électrochimique, la cinétique, largement plus lente que pour la co-précipitation par ajout de solution basique, permet une meilleure homogénéité du mélange des espèces précipitées et devrait favoriser une meilleure dispersion des grains (moins agglomérés).

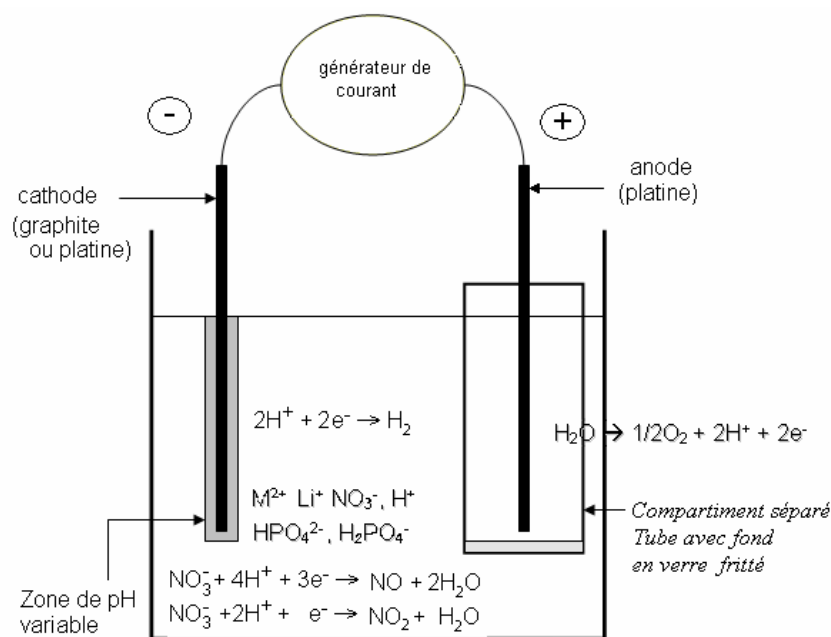


Figure III.B-52: Schéma du montage utilisé pour la co-précipitation électrochimique

La présence de dihydrogène dans l'environnement immédiat de la cathode devrait minimiser, voire supprimer, l'oxydation du fer (II) en fer (III). Cependant, il n'a pas été observé de différence significative sur le taux de fer (III) au final.

Des dosages ont révélé une teneur en fer (III) de l'ordre de 30% pour tous les échantillons. L'utilisation d'un bullage à l'azote lors de la synthèse ou de complexants du fer (II) ne changent pas le rapport Fer (II) / Fer (III) (Tableau III.B-53).

variante de synthèse	rapport fer(II)/ fer (total)
précipitation simple	67% +/- 5%
co-précipitation sans o-phénanthroline	52%

Tableau III.B-53: Variations du taux de fer(II)/fer(III) suivant les échantillons (avant recuit – dosage chimique)

La synthèse est réalisée, comme précédemment, en utilisant les mêmes sels et les mêmes concentrations que pour la co-précipitation simple.

LiH₂PO₄ (1Eq) et LiOH (9Eq) sont dissous en milieu acide (HNO₃ est utilisé pour l'acidification). FeSO₄·7H₂O (1eq) est alors ajouté. Les concentrations obtenues des différentes espèces sont: [Fe(II)]_{tot} = 0,1M; [PO₄]_{tot} = 0,1M; [Li⁺]_{tot} = 1M. Le milieu est progressivement rendu basique par la consommation des ions H⁺ lors de l'électrolyse de l'eau à la cathode. Le courant imposé a été modifié au cours du temps et a varié entre 0,5 mA (en début de l'expérience) et 50 mA (à la fin de l'expérience). Après 8 journées d'imposition du courant, l'électrolyse est arrêtée. Le pH était proche de 6. Le précipité est alors centrifugé et rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le mélange récupéré est séché dans un dessiccateur sous vide.

Un recuit, sans additif, est réalisé pendant 15 minutes à 600°C sous argon. Le solide brun obtenu, analysé par diffraction des rayons X, est constitué d'un mélange de LiFePO₄ et Li₃Fe₂(PO₄)₃.

En utilisant l'amidon, mélangé par activation mécanique (pendant une nuit), et un recuit à 600°C, sous argon, pendant 15 minutes, la phase LiFePO₄ est alors obtenue seule, comme le montre le diffractogramme des rayons X présenté Figure III.B-54.

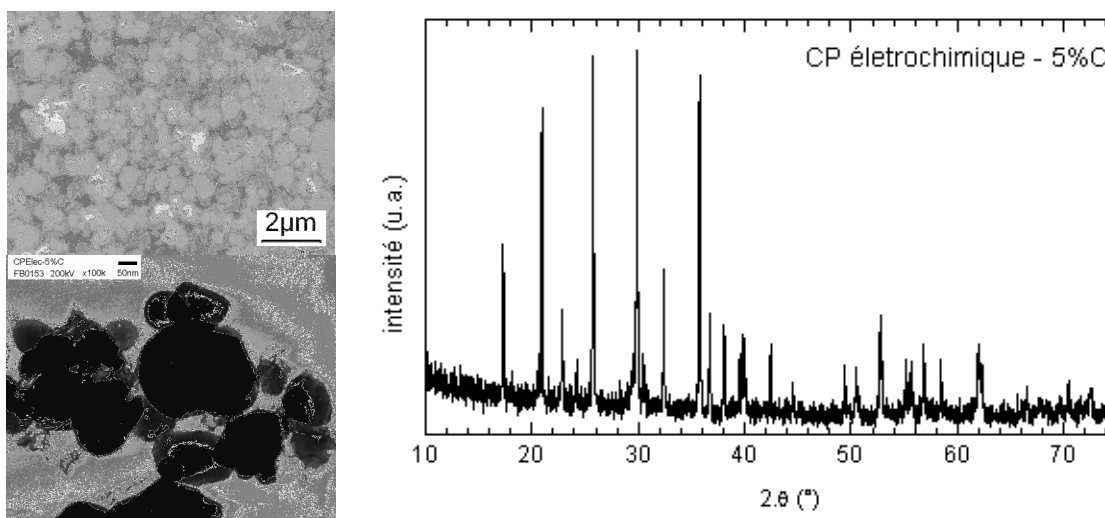


Figure III.B-54: LiFePO₄ préparé par co-précipitation électrochimique avec amidon ajouté par activation mécanique et après recuit à 600°C

L'emploi de l'amidon apparaît, là encore, comme essentiel pour réduire efficacement le fer (III), toujours plus ou moins présent dans les échantillons "bruts" (issus directement de la synthèse).

On peut noter que les dimensions des particules observées sur les clichés MET sont plus importantes que celles obtenues précédemment pour la co-précipitation "normale": 50 à 70 nm contre 30 à 50 nm.

Ceci est sans doute dû à la cinétique de co-précipitation, très lente, qui laisse donc le temps aux particules de croître au niveau de l'électrode.

Les mesures magnétiques montrent que l'échantillon est de bonne pureté : pas de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) avec une possible présence de traces de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ caractérisée par une rupture de pente de l'inverse de la susceptibilité vers 20 K. La correspondance entre l'inverse de la susceptibilité obtenue directement et par dérivée est bonne: il n'y a donc que des impuretés ferromagnétiques de $T_C > 50\text{K}$. En effet, le moment magnétique effectif calculé est de $5,25\mu_B$. Le moment magnétique effectif est supérieur à celui du fer (II) libre mais inférieur à ceux trouvés précédemment pour HY-NTA-5%C et CP-5%C. Ainsi, il existe encore du désordre dans la maille LiFePO_4 obtenue ici mais ce désordre est moins important que pour les échantillons précédents.

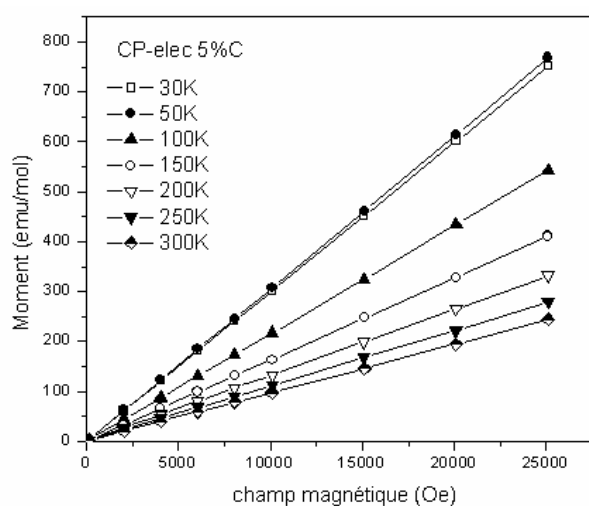


Figure III.B-55: Évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à différentes températures CP Elec-5%C

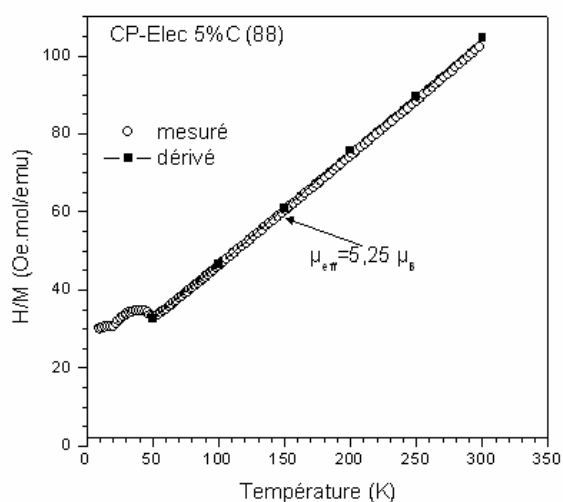


Figure III.B-56: Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (susceptibilité mesurée (o) et dérivée (■))

Cet échantillon est donc de bonne pureté et contient moins de défauts que les échantillons précédents.

III.C Récapitulatif des synthèses étudiées

synthèse	base	recuit sous CO/CO ₂	avec carbone
HY-II (hydrothermale précurseur fer (II))	HY-II	HY-II-CO/CO ₂	Amidon à sec: HY-II-5%C
HY-NTA (hydrothermale précurseur complexe Fer-NTA)	HY-NTA	-	Amidon à sec HY-NTA-5%C
MA (activation mécanique)	MA	-	Amidon à sec MA-5%C
CP (co-précipitation)	CP	CP-CO/CO ₂	Amidon à sec CP-5%C Amidon soluble CP-Am-45g/L Noir d'acétylène CP-Nac
CP-Elec (co-précipitation électrochimique)	CP-Elec	-	Amidon à sec CP-Elec-5%C

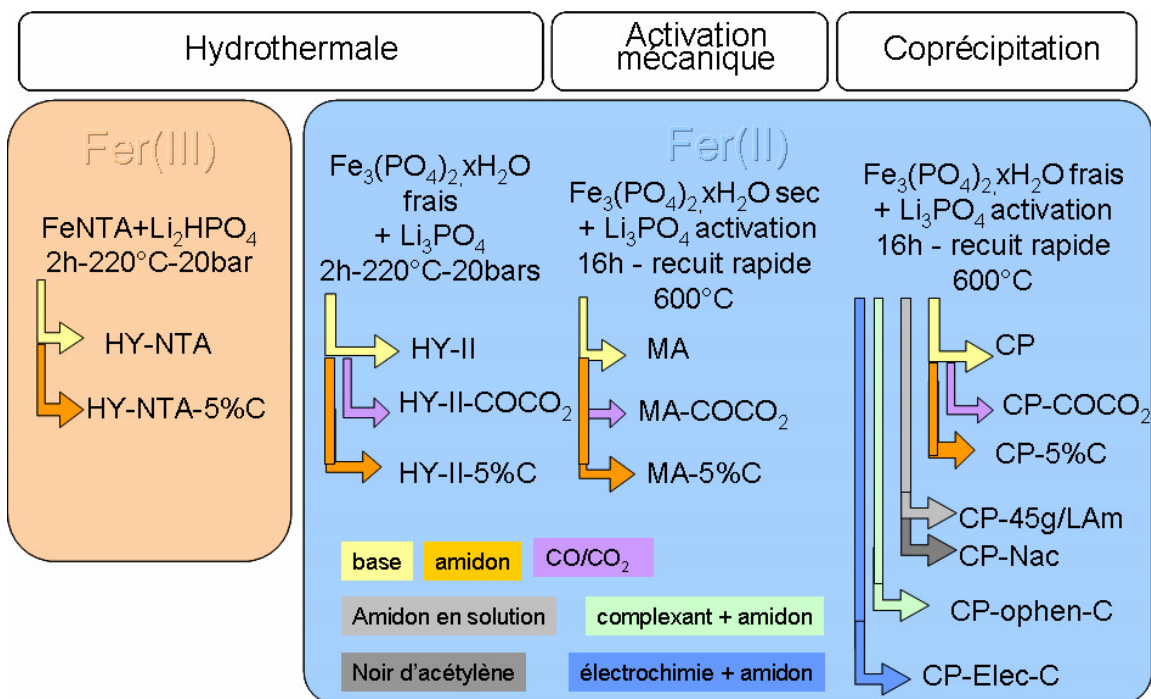


Figure III.C-1 Synthèses et variations étudiées

Chapitre III

	DRX nombre de phase ou taille des cristallites (Scherrer)	Dosage chimique % fer (III)	MEB morphologie des grains et taille moyenne	infra rouge nombre de phase et résolution
HY-II	60 à 80 nm	15 à 20%	cube 500 nm	
HY-II CO/CO ₂	90 nm	< 5%	frittage >2 μm	
HY-II 5% C	80 nm	15 à 20%	cubes 500 nm	2 ^{ème} phase moyenne
HY-NTA	80 nm	< 2%	parallélépipède 5 μm	
HY-NTA 5% C	80 nm	< 2%	parallélépipèdes éclatés	1 phase moyenne (+)
MA	2 phases	> 65%		
MA 5% C	50 nm	< 5%	< 100 nm	
CP	2 phases	> 50%		
CP CO/CO ₂		< 5%	frittage >5 μm	
CP o-phén.	2 phases	> 35%		
CP Noir d'acét.	2 phases	-		
CP 45g/L amidon	2 phases	5%		
CP 5% C	50 nm	< 5%	< 100 nm	2 ^{ème} phase moyenne (-)
CP-élec 5% C	60 nm	< 5%	< 100 nm	

Phosphate de fer lithié LiFePO₄

	magnétisme μ_{eff} observé (dérivé) en μ_B	Raman - D/G - sp ² /sp ³ - PO ₄ /G	AFM - rugosité arithmétique - dimension fractale	BET - surface spécifique - dimension fractale
HY-II				
HY-II CO/CO ₂				
HY-II 5% C	6,6 phase ferromagnétique visible et fer(III) bas spin	3,98 0,29 19%	118 nm 2,14	11 m ² /g
HY-NTA				
HY-NTA 5% C	5,7 (5,4)	0,56 1,77 14%	262 nm 2,11	10 m ² /g 2,59
MA				
MA 5% C				
CP				
CP CO/CO ₂				
CP o-phén.				
CP Noir d'acét.				
CP 45g/L amidon				
CP 5% C	5,8 (5,5)	0,54 1,10 6%	54 nm 2,16	7 m ² /g, 2,59
CP-élec 5% C	5,25 (5,25)			

III.D Comportement électrochimique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la désinsertion du lithium de LiFePO_4 se fait selon un processus biphasé, un palier de potentiel est observé lorsqu'il y a coexistence des deux phases (fortement lithiée et faiblement lithiée) et celui-ci se situe aux environs de 3,5V/Li.

Un lithium, maximum, est échangeable par fer, et la capacité spécifique théorique est ainsi de 170mA.h.g^{-1} .

Afin de comparer les échantillons de LiFePO_4 synthétisés, des analyses de chronopotentiométrie (mesure dans le temps de l'évolution du potentiel à intensité de courant fixée) ont été réalisées. En routine, un régime de charge de C/10 est employé (soit l'insertion d'une mole de lithium par mole de matériau en 10 heures).

La gamme de potentiel étudiées est de [+ 2,0 V ; + 4,3 V] par rapport au couple Li/Li^+ utilisé comme référence.

III.D.1 Premiers cycles de charge – décharge à courant imposé (chronopotentiométrie)

III.D.1.1 LiFePO_4 préparé par synthèse hydrothermale avec précurseur au fer (II) (HY-II)

Pour les échantillons issus des synthèses hydrothermales avec précurseur au fer (II), nous avons établi, grâce aux différentes techniques (dosage chimique, Mössbauer, magnétisme) que le produit final était partiellement oxydé (mélange de LiFePO_4 + phase contenant du fer (III)). Pourtant sur la courbe chronopotentiométrique, il n'a pas été observé de réduction au-delà de la quantité de fer oxydé lors de la charge. La phase contenant le fer (III), dont l'identification cristallographique n'a pu être réalisée, ne doit pas permettre l'insertion réversible des ions lithium. Nous verrons plus loin que pour d'autres échantillons, la phase contenant le fer (III) peut être, au contraire, électrochimiquement active, dans le domaine de potentiels utilisé.

L'emploi d'amidon pour l'enrobage au carbone, ne permet pas pour les échantillons HY-II de réduire la proportion de fer (III) initialement présente. L'enrobage des grains de LiFePO_4 , par la formation d'une couche conductrice de carbone (riche en carbone sp^2 , comme observé par spectroscopie Raman) permet une amélioration notable des propriétés électrochimiques: on observe, en effet, un gain de l'ordre de 20% sur le nombre d'ions lithium échangeables pour un

régime donné identique (Figure III.D-1). Ce gain de capacité s'explique par une meilleure mobilité des électrons grâce à l'enrobage conducteur de carbone qui crée un réseau électronique entre les grains de matière active. Cependant, la diffusion des ions à l'intérieur des grains de LiFePO_4 reste difficile ce qui conduit à la faible quantité de lithium échangeable: $0,25\text{Li}/\text{Fe}$ (25%). La mauvaise diffusion des ions Li^+ dans HY-II est d'ailleurs mise en évidence sur la courbe par l'observation d'une polarisation importante ($\sim 300\text{mV}$) entre la charge et la décharge.

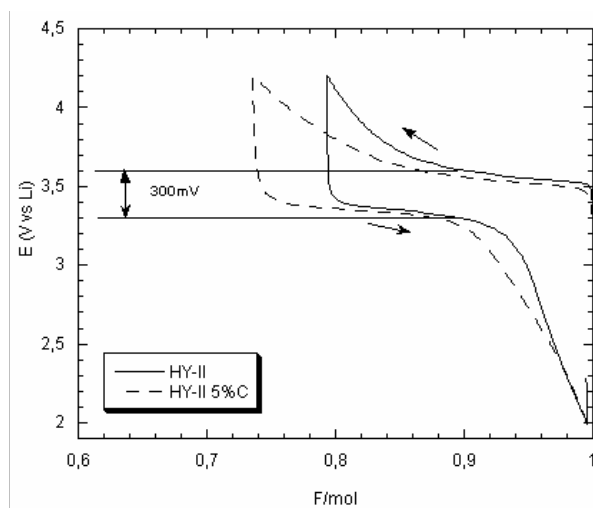


Figure III.D-1: Effet de l'enrobage par le carbone généré par recuit d'amidon sur le premier cycle LiFePO_4 préparé par synthèse hydrothermale au précurseur de fer (II) HY-II (C/10- Swagelok)

L'échantillon préparé par recuit, sous atmosphère réductrice avec un mélange CO/CO_2 , ne contient, lui, pas de fer (III) mais possède des tailles des particules plus élevées (à cause du traitement thermique).

On peut voir sur le premier cycle galvanostatique que le taux de lithium extrait lors de la première charge est identique à celui obtenu pour l'échantillon non recuit et donc contenant du fer (III) (Figure III.D-2). La différence importante entre les deux lots est l'allure de la première charge: on ne voit pas de plateau de potentiel et la polarisation est importante (elle était déjà assez notable précédemment pour HY-II). Le potentiel est largement supérieur à celui qui est généralement observé pour le couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Ici, le potentiel de charge est de près de $4,0\text{V}$ (vs Li/Li^+). La désinsertion du lithium est donc plus difficile. Le recuit sous CO/CO_2 a, en effet, produit un frittage (densification) et une coalescence (soudure) des grains. Pourtant, la décharge a une allure plus conventionnelle: l'insertion des ions lithium se fait selon un processus biphasé qui ne semble pas se mettre en place à la première désinsertion. La quantité d'ions lithium qu'il est possible de ré-insérer dans le matériau est plus faible que la quantité extraite: une partie non réversible existe ($0,04\text{Li}/\text{Fe}$). On peut également noter que l'on retrouve un plateau dès la deuxième charge (ainsi que pour les suivantes non représentées ici).

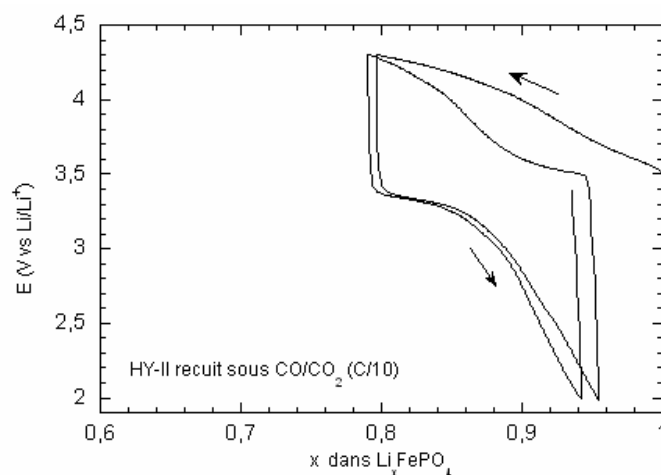


Figure III.D-2: LiFePO₄ HY-II suivi de recuit sous CO/CO₂ - deux premiers cycles (C/10 - Swagelok)

Il existe donc un effet de taille des particules de matière active (LiFePO₄) sur le mécanisme électrochimique notamment au niveau de la première charge qui semble ne pas faire intervenir de processus biphasé lorsque les grains sont relativement gros.

III.D.1.2 LiFePO₄ par synthèse hydrothermale au complexe fer – NTA (HY-NTA)

L'échantillon issu de la synthèse hydrothermale avec un précurseur au fer-nitrilotriacétique montre une très faible capacité (10% de la capacité théorique) (Figure III.D-3). Un effet de taille des particules est là encore visible : pour l'échantillon refroidi lentement (et présentant des tailles de particules de 10 μ m), on n'observe pas de plateau lors de la première charge (polarisation forte et quasi linéaire). L'aspect de cette charge rappelle, en outre, celle obtenue pour HY-II avec recuit sous CO/CO₂. Par contre, l'échantillon refroidi rapidement (et dont les grains mesurent 5 μ m environ) présente une courbe de charge plus "classique": on retrouve en effet l'esquisse d'un plateau de potentiel (la désinsertion selon un processus biphasé avec ces grains plus petits). On peut également noter que la courbe de décharge pour les deux échantillons présente un plateau: comme pour HY-II CO/CO₂, la décharge se fait avec formation d'une nouvelle phase. La diffusion est, en outre, plus facile avec des petits grains (HY-NTA rapide) qu'avec des grains plus gros (HY-NTA lent), puisque la polarisation est moins importante avec HY-NTA rapide.

Contrairement à HY-II, l'utilisation d'amidon et de l'activation mécanique pour l'enrobage des particules du composé HY-NTA rapide, permet une amélioration notable (+300%). Une capacité réversible de 30% par rapport à la capacité théorique est alors obtenue. La désinsertion des ions Li⁺ est plus facile avec l'enrobage (liée à la meilleure conductivité du

matériau) mais la diffusion des ions lithium, dans les grains, doit encore être difficile au vu de la forte polarisation qui peut être observée sur la courbe correspondante. La décharge est là encore plus facile (polarisation moins importante et processus biphasé plus marqué). Néanmoins, il existe une part d'irréversibilité lors de la décharge: tout le volume de matière active disponible, ayant travaillé lors de la charge, ne peut être réutilisé.

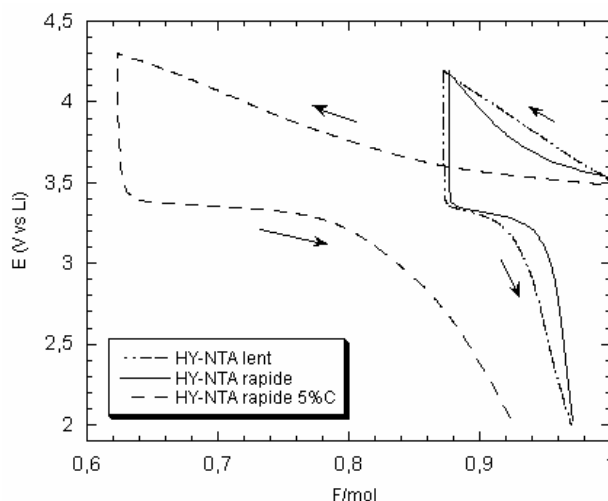


Figure III.D-3: Effet de la vitesse de refroidissement et de l'enrobage sur les performances en cyclage de l'échantillon synthétisé par voie hydrothermale en partant du complexe fer-NTA (C/10 – Swagelok)

III.D.1.3 LiFePO_4 préparé par activation mécanique (MA)

Sans l'emploi d'amidon pour l'enrobage de carbone du matériau synthétisé par activation mécanique, il existe une importante quantité de fer (III) (détectée en diffraction des rayons X sous forme de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et dosée à hauteur de 67% par rapport au fer total). L'étude électrochimique de ce matériau activé mécaniquement montre une faible capacité réversible. Ceci est dû à la faible conductivité intrinsèque de LiFePO_4 : 0,32Li/Fe peuvent être extraits lors de la première charge.

Sur la courbe de cyclage galvanostatique (Figure III.D-4), on observe également la présence de fer (III): en effet, lors de la première décharge, la réduction du fer peut être continuée au-delà de 1Li/Fe (qui correspond à la réduction de la quantité de fer (II) oxydé lors de la première charge). On peut réduire la portion de fer (III) contenue initialement dans l'échantillon (l'excédent de capacité faradique atteint alors près de 20%). Le fer réduit vient d'une phase différente de FePO_4 (dont le plateau est située vers 3,5V/ Li^+): on observe en effet la présence de deux petits plateaux de potentiel à 2,85 et 2,65V, qui correspondent à la signature électrochimique de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [Wurm-2001].

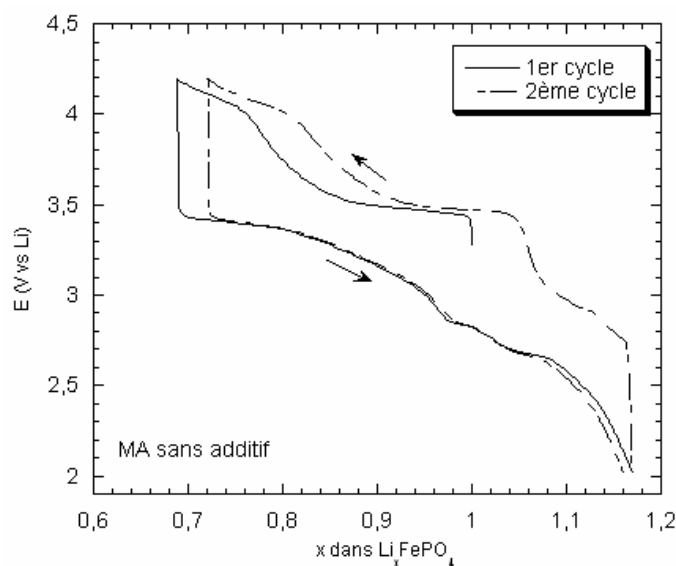


Figure III.D-4: Allure des deux premiers cycles galvanostatique correspondant du produit obtenu par activation mécanique, sans dépôt de carbone (C/10 – Swagelok)

Il est intéressant de remarquer, qu'ici, on observe bien un plateau de potentiel à 3,5V/Li pour le système $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ ce qui confirme la mise en place d'un processus biphasé, dès la première charge. Les particules de matière active sont, dans le cas de cet échantillon, de l'ordre de 50 nm. Encore une fois, il semble donc que l'apparition d'un biphasage ne puisse se faire qu'avec une taille de particule relativement petite.

L'échantillon préparé par activation mécanique, avec amidon (pour un dépôt de carbone final de 5%) sous atmosphère réductrice (mélange CO/CO_2), et présentant des tailles de particules de l'ordre de 1 μm , présente quelques caractéristiques similaires à l'échantillon HY-II recuit sous CO/CO_2 . En effet, la première charge présente une pente quasi constante (Figure III.D-5). La polarisation initiale est forte mais l'extraction est beaucoup plus importante que pour l'échantillon précédent: on extrait, en effet, 0,72 lithium par fer.

Comme pour l'échantillon HY-II recuit sous CO/CO_2 , l'insertion se fait ensuite selon un processus biphasé (plateau visible) mais de manière incomplète: 0,45 Li/Fe peuvent seulement être ré-insérés. Les courbes galvanostatiques suivantes présentent également toutes un palier de potentiel à 3,5V/Li, caractéristique du couple étudié, et bien qu'au cours des cycles successifs, la quantité de lithium échangée soit de plus en plus importante (jusqu'à atteindre 0,6 lithium échangeables au 10^{ème} cycle), le procédé de préparation comporte une étape de recuit supplémentaire, plus longue, à température élevée, et demande un mélange de gaz dangereux

$(\text{CO}+\text{CO}_2)$, ce qui ne présente pas un intérêt majeur. De plus, ce mode de synthèse provoque une croissance des grains, défavorable à des cinétiques de diffusion du lithium rapides.

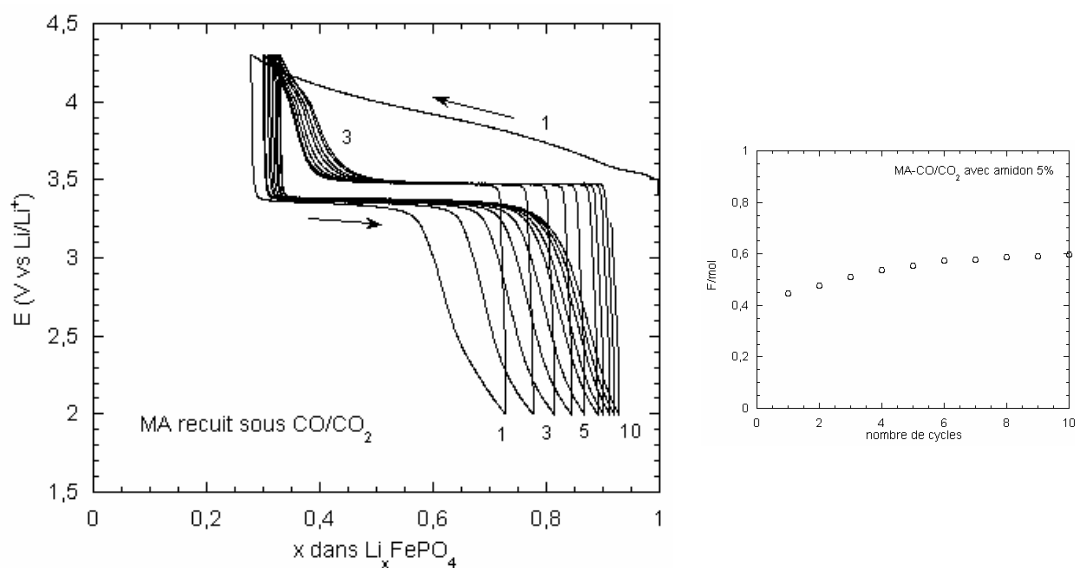


Figure III.D-5: Cycles galvanostatiques de LiFePO_4 obtenu par activation mécanique et recuit sous CO/CO_2 avec dépôt de carbone (source amidon) (C/10 – Swagelok)

L'échantillon préparé par activation mécanique avec amidon à 600°C présente des tailles de particules de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La première charge correspond déjà à un processus biphasé (présence d'un long plateau). On peut, de plus, remarquer la faible polarisation (~ 100 mV) qui intervient entre la charge et la décharge de ce matériau. Ceci suggère déjà une bonne aptitude électrochimique (conductions électronique et ionique optimisées). Il s'agit, de fait, de la plus forte insertion constatée dans l'un de nos échantillons : 0,9 Li/Fe sont échangeables de façon réversible.

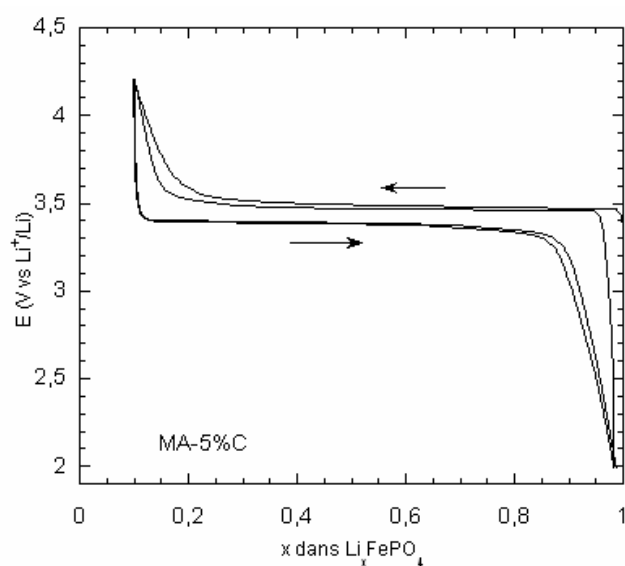


Figure III.D-6: Courbe galvanostatique de LiFePO_4 obtenu par activation mécanique avec carbone (source amidon) (C/10 – Swagelok)

III.D.1.4 LiFePO₄ préparé par co-précipitation (CP)

Le mode de synthèse par co-précipitation, sans agent réducteur, conduit à un mélange de phases contenant notamment Li₃Fe₂(PO₄)₃. Son comportement électrochimique se rapprochera donc de celui de l'échantillon préparé par activation mécanique sans additif (présenté dans le paragraphe précédent). Il ne sera donc pas étudié dans cette partie.

Le recuit, réalisé sous mélange CO/CO₂, a permis de réduire la quantité de fer (III) initialement présente dans l'échantillon et d'obtenir un matériau LiFePO₄ relativement pur. L'échantillon ainsi réalisé présentait cependant de gros grains (5µm en moyenne), avec un frittage bien plus important que pour l'échantillon activé mécaniquement avec amidon. La courbe de charge - décharge (Figure III.D-7) montre d'un part, qu'une très faible quantité de lithium est échangeable pour cet échantillon: en effet, seuls 0,03 Li/Fe peuvent être extraits de la structure LiFePO₄. Ce comportement peut s'expliquer de deux façons. Les grains sont très gros, ainsi le chemin de diffusion des ions Li⁺ est trop important, et il n'y a eu aucune utilisation d'additif carboné, ce qui conduit à une mauvaise conduction électrique (LiFePO₄ est en effet un isolant et rien ne vient aider ici la conduction intrinsèque du matériau actif). D'autre part, la première charge montre encore un comportement non classique. Le processus de désinsertion du lithium, même limité, ne fait pas apparaître de biphasage (pas de plateau de potentiel observable). Ceci est, une fois de plus, à rapprocher de la taille, élevée, des particules de LiFePO₄ utilisée et qui conditionne, de façon certaine désormais, l'étape de première extraction du lithium.

De manière équivalente aux autres cas déjà illustrés dans ce paragraphe III.D, on retrouve ensuite (dès la première décharge) l'amorce d'un plateau de potentiel à 3,5V/Li indiquant la mise en place du mécanisme biphasé attendu pour le couple LiFePO₄/FePO₄.

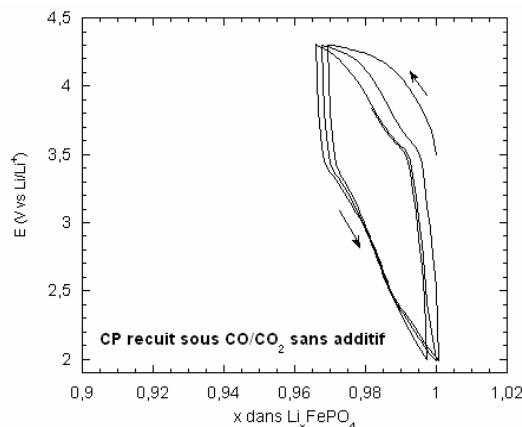


Figure III.D-7: Cycles galvanostatique de LiFePO₄ co-précipité sans additif, recuit sous CO/CO₂ (C/10 Swagelok)

Pour tous les autres échantillons préparés par co-précipitation, une source de carbone a été utilisée, pour augmenter la conduction électronique, et des temps de recuit courts à des températures plus faibles (600°C) ont été utilisées afin de conserver des tailles de particules petites.

Lors de la présentation des différentes synthèses, nous avons vu que la préparation de LiFePO_4 dans une solution contenant 45g/L d'amidon menait à un matériau presque pur (présence d'une faible quantité de Li_3PO_4). Le comportement électrochimique de ce matériau est meilleur que pour le recuit sous CO/CO_2 (Figure III.D-8). Pourtant, on observe encore une polarisation assez importante: plus de 350 mV entre la charge et la décharge. L'allure des courbes de décharges est peu différenciée. Toutefois, au fur et à mesure des cycles, on observe une faible perte de capacité (11% par cycle). On peut également noter qu'au premier cycle, $0,04\text{Li}^+/\text{Fe}$ désinsérés ne peuvent être réinsérés (irréversibilité).

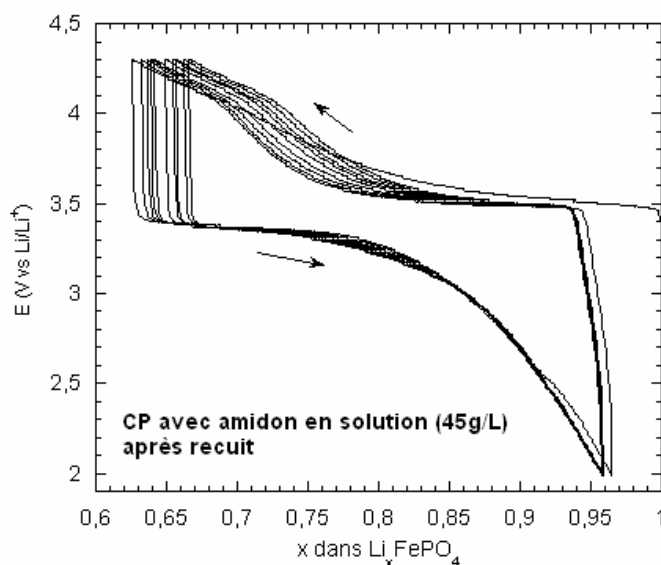


Figure III.D-8: Courbes galvanostatiques LiFePO_4 co-précipité avec amidon en solution 45g/L (CP 45g/L Amidon) (C/10 – Swagelok)

Nous avons souhaité comparer les propriétés de l'amidon ajouté en solution (échantillon précédent) par rapport à l'amidon ajouté par activation mécanique.

Ainsi, sont présentées, Figure III.D-9 (gauche), les courbes galvanostatiques obtenues, pour la co-précipitation simple, avec amidon ajouté par activation mécanique.

Pour ce matériau, la capacité obtenue au premier cycle est moins importante qu'avec l'amidon en solution ($0,2\text{ Li}^+$ échangés contre $0,3\text{Li}^+$ échangés précédemment); on retrouve néanmoins, pour la première charge, une polarisation forte mais sur les charges suivantes

l'extraction du lithium est plus importante. Ainsi, au début, moins de lithium sont échangeables avec l'amidon activé qu'avec l'amidon en solution mais alors que LiFePO_4 avec amidon en solution perd de la capacité d'échange, LiFePO_4 avec amidon activé mécaniquement en gagne, au cours des cyclages.

A titre de comparaison, l'échantillon coprécipité préparé avec complexant et enrobé montre une capacité en cyclage bien meilleure (Figure III.D-9 – droite). Une polarisation est certes encore observée pour la première charge mais le plateau est plus prononcé que précédemment. Pour le premier cycle, on a 150mV de polarisation et seulement 100 mV pour les cycles suivants. En outre, la capacité réversible est stable avec 0,55 Li^+ échangeables.

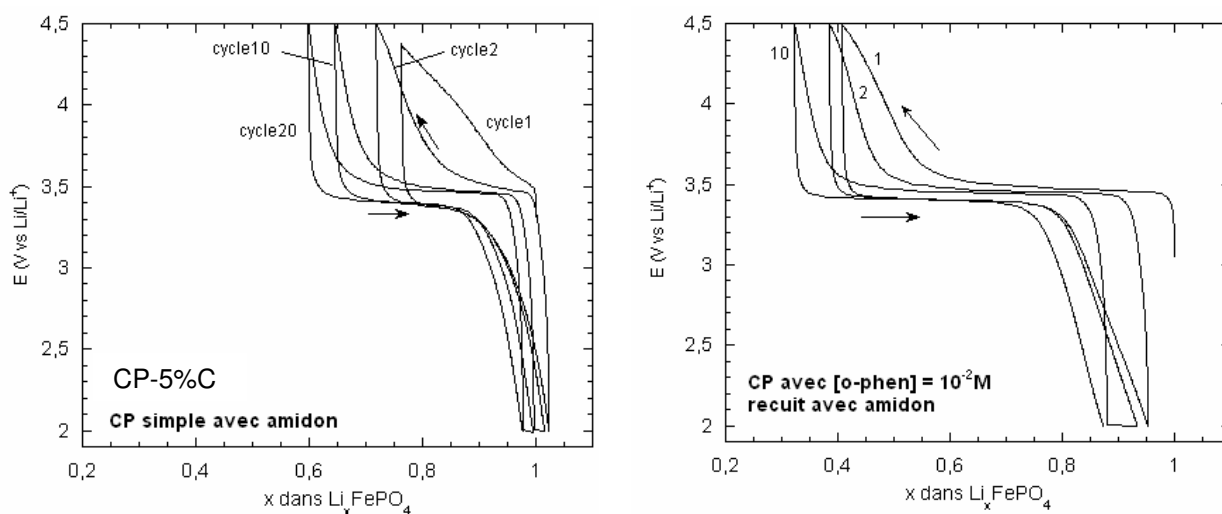


Figure III.D-9: Courbes galvanostatiques de LiFePO_4 préparé par co-précipitation et enrobé par de l'amidon: sans complexant (à gauche) et avec complexant (à droite) (Pile bouton - C/10)

L'échantillon synthétisé par co-précipitation électrochimique (activé avec l'amidon et recuit) présente des propriétés très intéressantes. Là encore, la capacité d'échange est importante et l'on observe un plateau de potentiel dès la première charge. Il existe une très faible fraction irréversible: 0,08 lithium ayant été extraits ne peuvent être réinsérés lors de la première décharge. Le matériau cycle ensuite réversiblement, autour des bornes imposées lors du premier cycle charge – décharge. On a ainsi obtenu, pour ce mode de synthèse, la capacité réversible la plus importante avec 0,8 lithium échangeables, sur 10 cycles. La polarisation est, de plus, très faible (~100mV) comparée aux autres échantillons. Ceci est dû à la fois à la faible taille des particules (qui contourne la mauvaise conduction ionique) et à l'enrobage efficace des grains par du carbone conducteur (provenant de la décomposition de l'amidon).

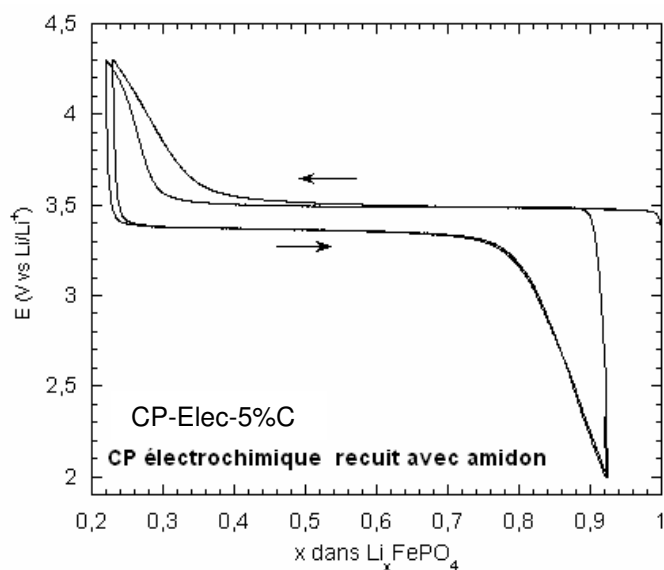


Figure III.D-10: Courbes de charge – décharge de LiFePO_4 préparé par co-précipitation électrochimique et enrobé par du carbone (Swagelok C/10)

	%	attribution
CP sans C	28	$\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$
	50	Fe^{III}
	22	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
CP-5%C	95	$\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$
	45	Fe^{III}
CP-5%C [o-phen]	85	$\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$
	3	Fe^{III}
	12	Fe_3O_4

Les différents essais de synthèse par co-précipitation ont montré que l'utilisation de l'ortho-phénanthroline n'avait pas d'effet notable sur le rapport fer(II)/fer(III). Il semblerait plutôt à l'inverse que la présence de ce complexant diminue la quantité de LiFePO_4 produite au final.

En revanche, il semble que son utilisation permette d'améliorer légèrement les performances du matériau en cyclage : 0,45 F/mol avec $[\text{o-phén}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 0,52 F/mol avec $[\text{o-phén}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ contre 0,23 F/mol sans complexant.

Pour la co-précipitation par voie électrochimie, 0,8 F/mol échangeables sont obtenus (sans ajout d'ortho-phénanthroline). Le désavantage de cette méthode de synthèse est la faible quantité de produit (500 mg après 8 jours d'imposition de courant).

III.D.2 Discussion

Dans tous les cas présentés dans cette partie, il y a une assez bonne rétention (Figure III.D-11) de la capacité massique pour un régime donné (+1% après 10 cycles pour HY-II-5%C, MA-5%C et CP-ophen-5%C; +27% pour CP-5%C mais -4% et -7% respectivement pour CP-Elec-5%C et HY-NTA). Par contre, des différences notables sont observées entre les matériaux.

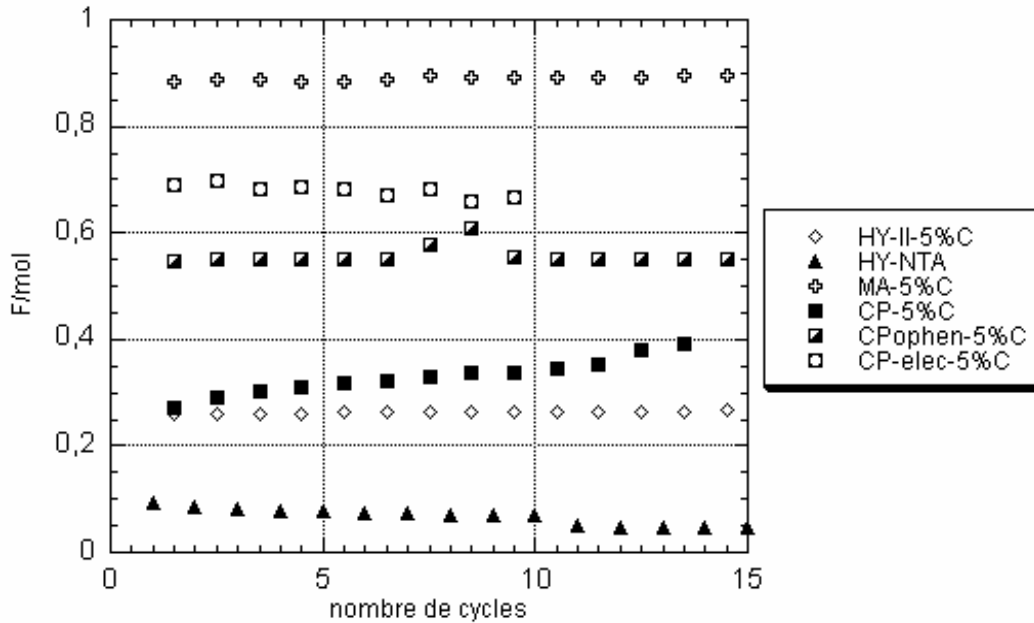


Figure III.D-11: Rétentions de capacité en fonction du nombre de cycles réalisés (C/10)

Dans un premier temps, on peut observer que, pour un régime donné, plus la taille des grains est importante, plus la capacité spécifique efficace obtenue est faible (Figure III.D-12). Cet effet est, toutefois, à moduler puisque la co-précipitation (CP) et l'activation mécanique (MA), qui donnent des tailles de particules semblables (à l'échelle nanométrique), ne montrent pas les mêmes capacités : 0,25 Li^+ échangeables (CP-5%C) contre 0,9 Li^+ (MA-5%C).

D'autre part, le processus électrochimique inhérent à la première charge semble d'être fortement conditionné par la taille des particules de matière active. En effet, le mécanisme de biphasage $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ ne semble se mettre en place dès l'origine que pour des tailles relativement petites. Néanmoins, dans le cas de la co-précipitation, on doit encore modérer notre propos puisque pour des tailles équivalentes, on observe des variations importantes dans le comportement électrochimique ("pseudo-solution solide" pour CP-5%C, "biphasage" pour CP-ophen-5%C)

Ceci montre, encore une fois l'importance de la morphologie générale des grains et de l'état de surface.

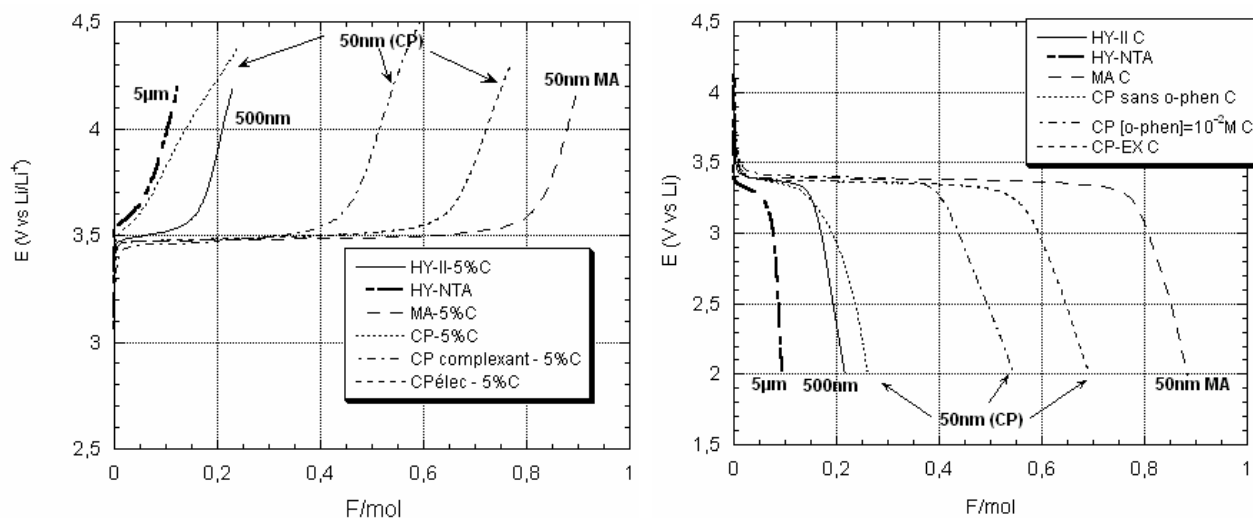


Figure III.D-12: Comparaison des premières charges (à droite) et premières décharges (à gauche) pour les différents modes de synthèse - Effet des tailles des particules

Pour tenter de comprendre les différences de comportement électrochimique entre ces composés issus des différentes voies de synthèse et notamment mieux appréhender l'influence de la morphologie et de la surface active du matériau, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées. Les échantillons analysés ont pour seul point commun d'être tous enrobés par du carbone provenant de la décomposition de l'amidon.

La gamme de fréquence utilisée est 2,23 kHz à 1,58 mHz. La perturbation sinusoïdale du signal en tension est d'une amplitude de 10 mV, 20 points de mesures sont enregistrés par décade. (voir le paragraphe V.G.2, page 162 pour les explications de la technique)

Comme c'était le cas pour l'étude de l'akaganéite, $\beta\text{-FeOOH}$, un montage à trois électrodes (de type "cellule de verre") est utilisé: la référence et la contre-électrode sont en lithium métallique et l'électrolyte est constitué d'un sel de lithium (LiPF_6 1M) dans un mélange Ethylène carbonate / diméthyl carbonate (1:1 en volume). Les mesures sont réalisées à l'équilibre ($dE/dt < 1\text{mV.h}^{-1}$).

Les spectres expérimentaux sont assez proches du spectre théorique attendu pour une électrode à insertion (schéma de Randles). Il existe néanmoins quelques distorsions: les boucles de transfert de charge sont aplaties, la remontée capacitive attendu à 90° est observée pour des angles plus faibles (autour de 63°). Ces écarts peuvent, entre autres, provenir de porosités de l'électrode composite.

Il est possible de caractériser l'état de surface de l'électrode en calculant sa dimension fractale. En effet, Jung et al. ont observé que, pour des films minces de V_2O_5 , un aplatissement de la boucle relative à la double couche est reliée à l'augmentation de la rugosité de surface [Jung-2005].

En effet, l'impédance de la capacité de double couche est définie par la relation suivante:

$$Z_{in}(\omega) = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha_{in}}$$

avec ω la fréquence angulaire

C la capacité interfaciale

α_{in} l'exposant de capacité interfaciale

Pajkossy et Niykos [Niykos-1985], ont montré que l'exposant de capacité interfaciale était relié au paramètre de dimension fractale par la relation suivante:

$$\alpha_{in} = \frac{1}{d_F - 1} \quad \text{d'où} \quad d_F = \frac{1}{\alpha_{in}} + 1$$

On remarque donc, comme Jung et al., que plus l'aplatissement est important (α petit), plus le paramètre de dimension fractale d_F (relié à la rugosité de la surface de l'électrode) est grand.

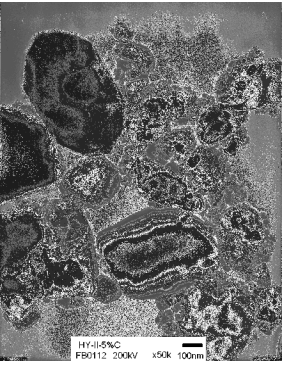
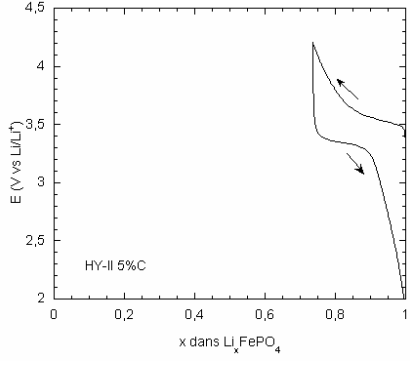
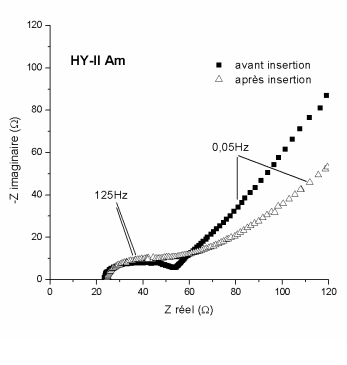
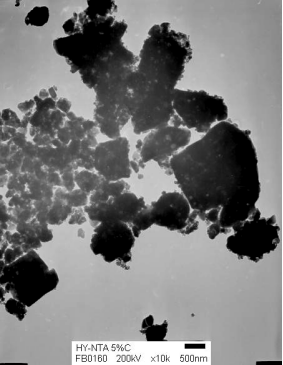
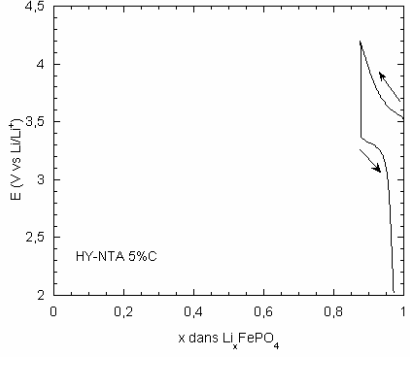
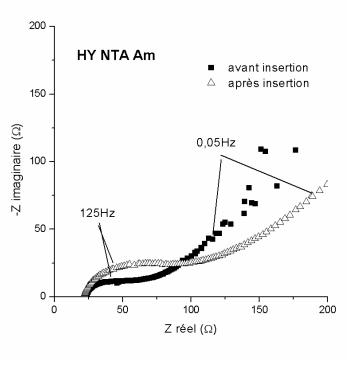
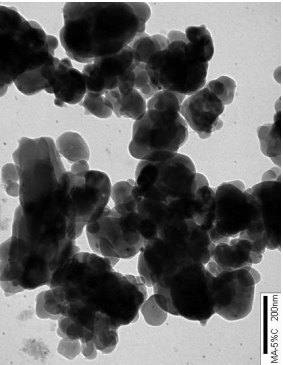
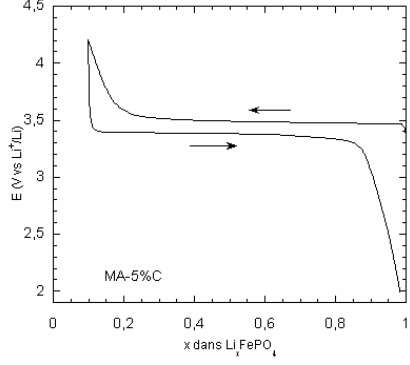
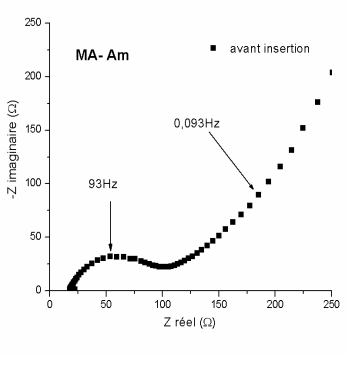
La spectroscopie d'impédance permet donc également d'approcher le paramètre de dimension fractale (déjà estimé par AFM ou BET) mais avec une meilleure précision encore puisque la sonde électrochimique est encore plus fine que la pointe AFM où la molécule de diazote (BET). Le calcul de d_F à partir des spectres EIS sera donc sans doute plus proche d'une réalité physique pour l'état de surface de l'électrode.

Ainsi, les valeurs de dimension fractale suivantes peuvent être extraites des résultats de spectroscopie d'impédance:

échantillon	HY-II 5%C	HY-NTA 5%C	CP-5%C	CPelec5%C*
Rtc (Ω)	33	33	30	26
d_F (EIS)	2,67	2,92	2,25	2,31

On peut remarquer qu'il n'y a pas de changement important de la valeur de la résistance du transfert de charge malgré les tailles et morphologies très différentes. A l'inverse, on voit que le paramètre de dimension fractale est, lui, très différent: les échantillons de tailles de grains les plus importantes présentent la plus grande dimension fractale. Les deux échantillons préparés par co-précipitation, de tailles de grains semblables ont les plus petits paramètres de dimension

fractale (et $d_F(\text{Cp-elec-5\%C}) > d_F(\text{CP-5\%C})$ et la synthèse par co-précipitation électrochimique conduit à des grains légèrement plus grands). Pourtant, nous avons vu que l'échantillon co-précipité électrochimiquement avait de meilleures propriétés d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ que l'échantillon co-précipité "simple". La surface, bien que déterminante, n'est donc pas le seul paramètre important.

	MET	Premier cycle galvanostatique (C/10)	Spectroscopie d'impédance (■) avant insertion (Δ) après insertion
HY-II 5%C			
HY-NTA 5%C			
MA-5%C			

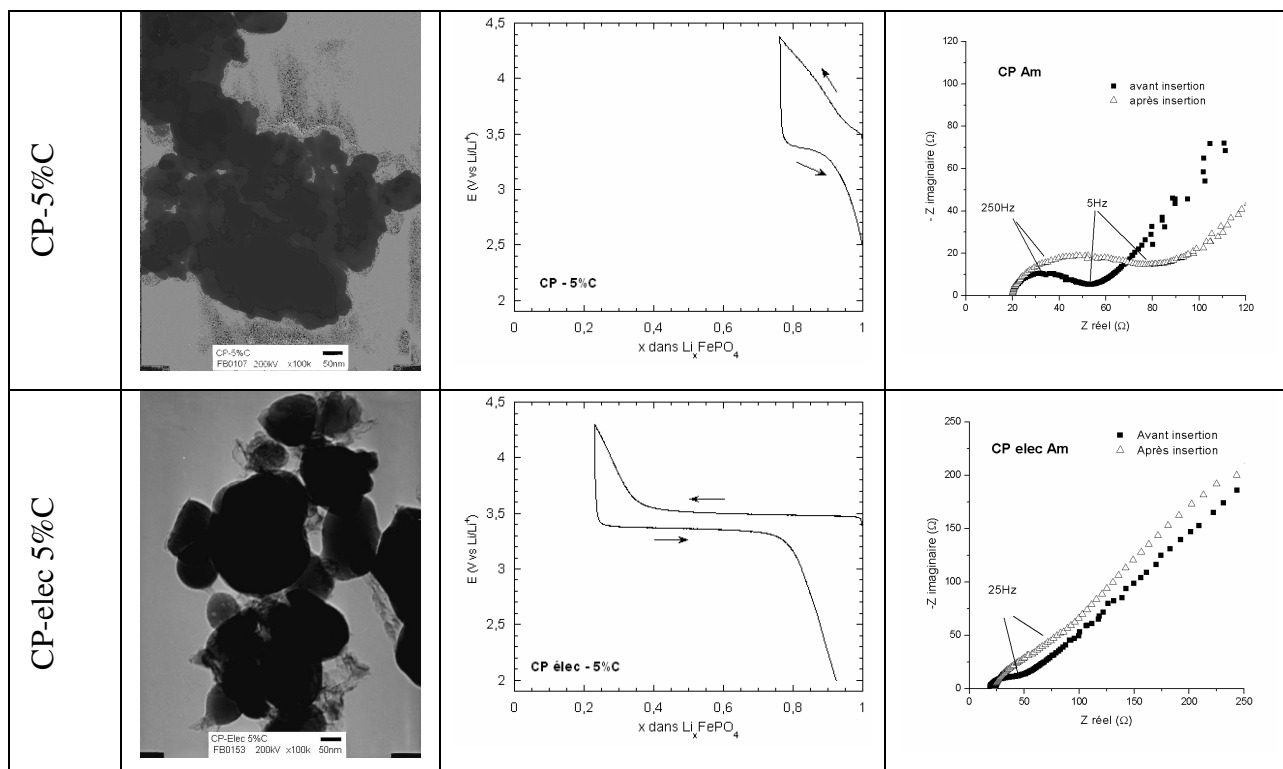


Figure III.D-13: Spectres d'impédance de LiFePO_4 , échantillons préparé par synthèse hydrothermale au fer (II) (HY-II 5% C), hydrothermale au complexe fer(NTA) (HY-NTA 5% C), co-précipitation simple et électrochimique – tous les échantillons sont enrobés de carbone (source amidon) à hauteur de 5% en masse.

Les propriétés magnétiques des échantillons (qui n'ont pu être tous étudiés) se sont révélées très intéressantes car la présence de défauts dans les cristaux de LiFePO_4 pourrait également être un facteur déterminant pour les propriétés électrochimiques et notamment pour la signature observée lors de la première charge (plateau de potentiel ou évolution monotone du potentiel avec la composition en lithium).

	HY-NTA-5%C	CP-5%C	Cpelec-5%C
μ_{eff} (intrinsèque) (μ_B)	5,40	5,52	5,25
écart avec $\mu_{\text{théorique}}$	10%	13%	7%
capacité d'insertion 1 ^{er} cycle	0,30 (+10% 5 cycles)	0,30 (+17% 5cycles)	0,70 (-2% 5cycles)

L'échantillon CP-Elec-5%C, est de bonne pureté: il n'y a pas d'impuretés extrinsèques (bonne correspondance entre H/M et dH/dM). Le moment magnétique effectif obtenu ($5,25\mu_B$) est inférieur à celui de l'échantillon co-précipité "simple" CP-5%C ($5,52\mu_B$). Il est possible qu'un taux de défaut intrinsèque important induise un comportement de type "solution solide". En effet, CP-Elec-5%C possédant moins de défauts, présente un comportement biphasé (plateau de

potentiel) alors que CP-5%C avec plus de défauts cristallins se comporte, pour le premier cycle, comme une pseudo solution solide (évolution monotone du potentiel avec le taux de lithium).

Après la première charge (extraction de lithium), l'ordre cationique dans la maille est rétabli, les processus d'insertion deviennent alors biphasés pour les décharges et charges suivantes.

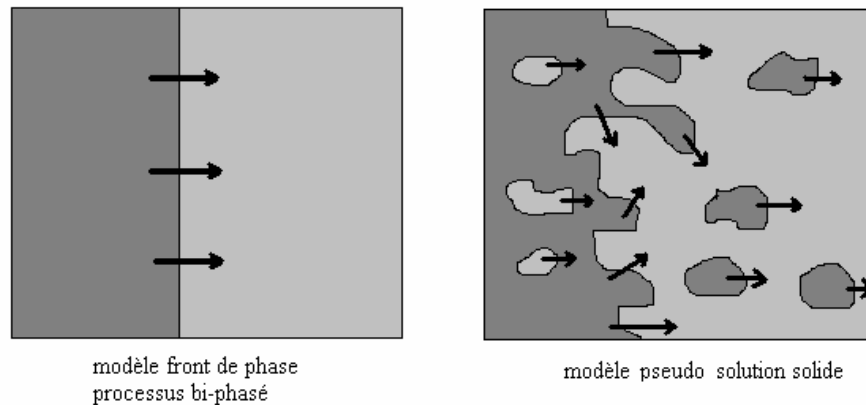


Figure III.D-14: Schéma illustrant les processus biphasés et de pseudo solution solide

Pour ce qui est des échantillons préparés par voies hydrothermales, aucun plateau de potentiel (signature d'un biphasage) n'est observé lorsque les particules sont de tailles importantes ($> 5\mu\text{m}$). Le mouvement des ions lithium Li^+ est limité par deux phénomènes: un faible coefficient de diffusion des ions lithium et une faible conduction électronique à l'intérieur des grains de LiFePO_4 . Ainsi, seule la périphérie des particules est électrochimiquement active. Or, la densité de défauts est généralement maximale à la périphérie des grains, on peut donc encore une fois penser que la présence de ces défauts cristallins conditionne l'établissement d'une pseudo solution solide lors de la première désinsertion des ions Li^+ .

Des analyses complémentaires ont été réalisées sur deux échantillons de LiFePO_4 , préparés par activation mécanique au CEA (thèse de Magali Macarrio ICMCB/CEA, en cours). Le premier préparé, recuit 580°C , présente une absence totale de défaut intrinsèques ($\mu_{\text{eff}} = 4,96\mu_{\text{B}}$), engendre un processus biphasé, mais conduit cependant à une moindre insertion: 0,45 Li^+ échangeables. Le deuxième échantillon préparé à une température plus élevée (800°C), présente un taux de défauts plus important ($\mu_{\text{eff}} = 5,39\mu_{\text{B}}$) et conduit à une plus grande insertion: 0,8 Li^+ échangeables.

On voit ainsi que l'échantillon contenant le plus de désordre magnétique (qui se trouve pourtant être celui qui possède les grains les plus gros) est celui qui est le plus efficace électrochimiquement.

En résumé, la présence de défauts dans la maille (qui pourraient notamment faire apparaître des lacunes de lithium et des ions fer (III) dans la structure) permettrait, dans une certaine mesure, d'avoir:

- un gain de conductivité électronique intrinsèque du matériau (présence simultanée de Fe^{3+} et Fe^{2+})
- une meilleure mobilité des ions lithium (hopping possible d'un site occupé à un site vacant)

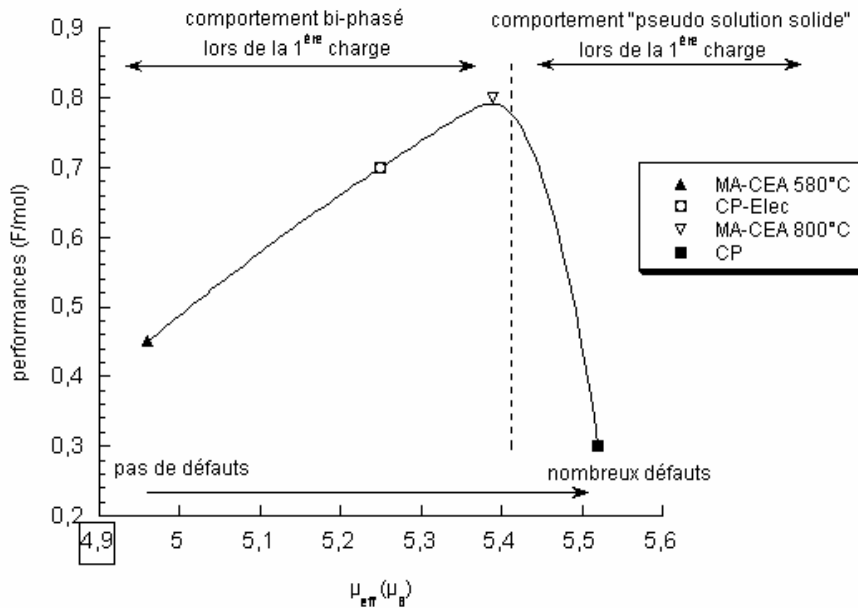


Figure III.D-15: Évolution des performances électrochimiques en fonction du moment magnétique effectif (MA-CEA activation mécanique avec cellulose 5% – préparés au CEA; CP et CP-Elec : co-précipités avec amidon 5%)

Il faut donc privilégier les modes de synthèse qui permettent l'obtention de quelques défauts cristallins dans la maille LiFePO_4 afin d'avoir des propriétés de conduction intrinsèque améliorées.

On voit toutefois que la marche de manœuvre est relativement restreinte puisque trop de défauts semblent néfastes à une bonne efficacité électrochimique. Il est donc toujours intéressant d'essayer d'améliorer les propriétés extrinsèques de la phase olivine (notamment l'enrobage).

Ceci fait l'objet du paragraphe suivant, où différentes sources de carbone ont été étudiées afin de dégager les pistes pour une amélioration éventuelle de la couche carbonée que l'on peut déposer à la surface des grains de matière active.

III.E Étude comparée sur les variations d'enrobage

Pour le matériau LiFePO_4 synthétisé par co-précipitation, nous avons choisi de faire varier le précurseur pour l'enrobage de carbone et cela afin d'obtenir des dépôts de nature différente (taux de C sp^2 , dégradation partielle donc recouvrement incomplet...).

Cette comparaison porte sur l'amidon, la cellulose, le polyacrylonitrile et les nanotubes de carbone.

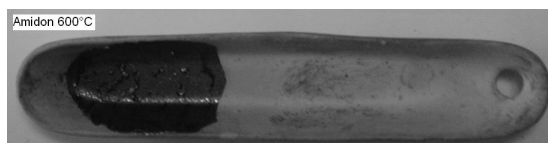
Les précurseurs de carbone ont été mélangés au produit co-précipité, à sec, puis soumis à une activation mécanique (la masse de réactif introduite est calculée pour obtenir au final 5% de carbone en masse sur l'échantillon LiFePO_4).

L'activation mécanique s'est déroulée, sous argon, pendant 14 heures, dans un bol en agate.

Un recuit a ensuite été réalisé, pendant 15 minutes à 600°C , dans un tube scellé rempli d'argon.

Des différences notables ont été observées lors de la dégradation thermique du précurseur carboné.

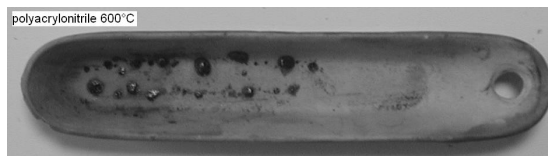
L'amidon gonfle "à la manière d'une meringue" puis éclate en tapissant les parois de la nacelle d'un dépôt de carbone.



La cellulose ne gonfle pas mais se « rétracte » au contraire minimisant ainsi sa surface de contact, sans adhérer aux parois de la nacelle.



Le polyacrylonitrile se dépose de manière hétérogène en formant des gouttelettes, séparées.



Les nanotubes de carbone avant recuit sont de type multiparois, de diamètre 8nm environ pour une longueur totale pouvant aller jusqu'à $1\mu\text{m}$. Ils sont enchevêtrés. Le recuit et l'activation mécanique ne modifient pas l'aspect de ces nanotubes.

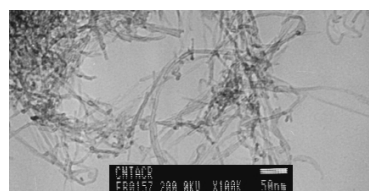


Figure III.E-1: Illustration du comportement thermique des différents additifs utilisés après recuit rapide sous argon

III.E.1 Diffraction des rayons X

En fin de synthèse, LiFePO_4 est systématiquement obtenu sans impureté, comme le montrent les diffractogrammes des rayons X (Figure III.E-2).

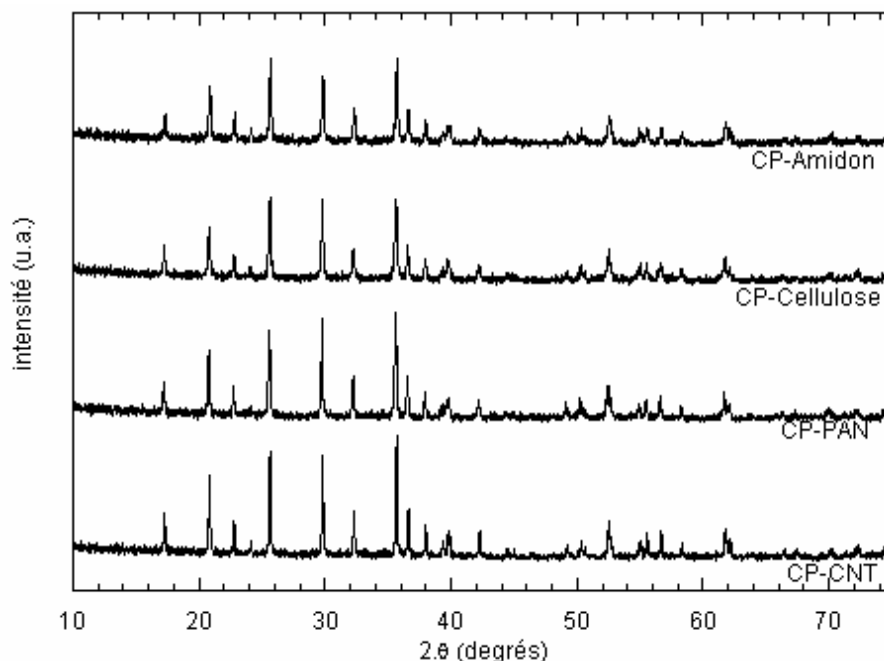
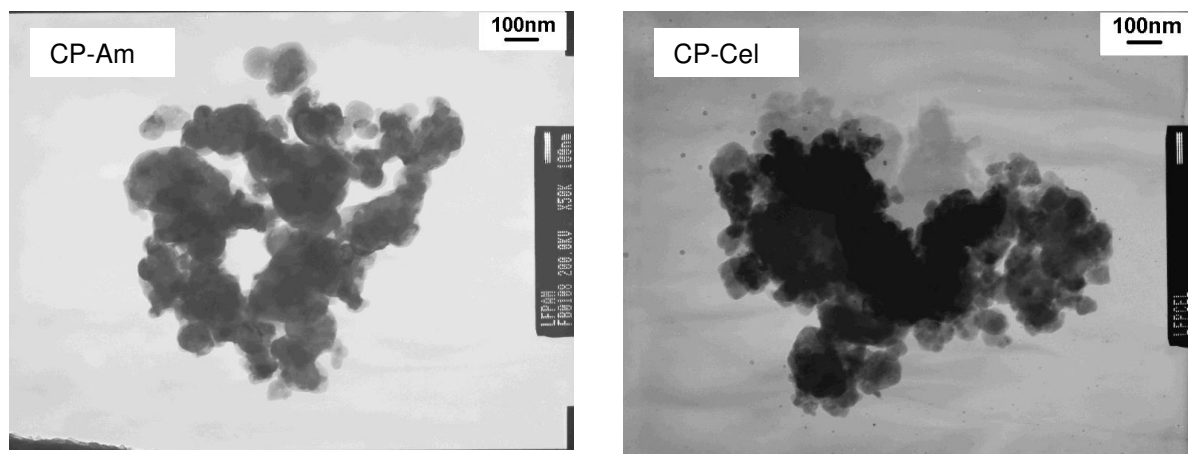


Figure III.E-2: Diffraction des rayons X des échantillons LiFePO_4 préparés par co-précipitation, activation mécanique et recuit rapide avec les différents enrobages au carbone: amidon, cellulose, polyacrylonitrile (PAN) et nanotubes de carbone (CNT)

La formule de Scherrer, utilisée pour les raies 211 et 311, donne des tailles de cristallites du même ordre de grandeur pour les différents échantillons: 40 nm pour les échantillons avec amidon et cellulose et 55 nm pour les échantillons avec polyacrylonitrile et nanotubes de carbone.

III.E.2 Microscopie électronique à transmission



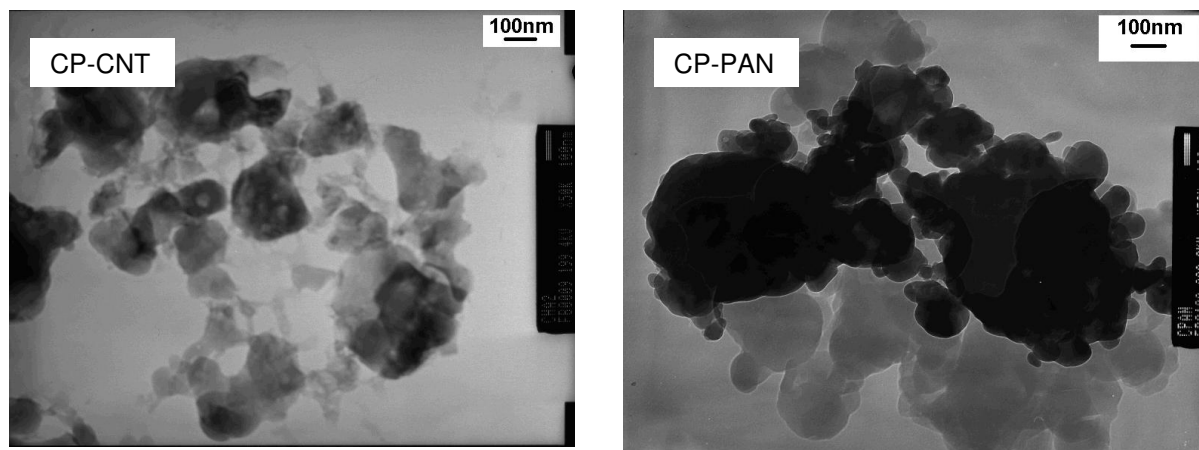


Figure III.E-3: Clichés MET des échantillons LiFePO_4 coprécipités, activés, recuits avec les différents sources d'enrobage de carbone (5% de carbone pour tous les échantillons)

Les particules sont effectivement de tailles comparables d'après les clichés MET (Figure III.E-3). Les grains sont toutefois regroupés sous forme d'amas et la préparation par dispersion dans l'éthanol et bain à ultrason n'est pas suffisante pour casser les agrégats.

La couche de carbone n'est pas visible en microscopie.

III.E.3 BET

D'après les isothermes d'adsorption enregistrées, on peut dire que le comportement de tous les composés est de type II : adsorption multicouches (Figure III.E-4). Il n'y a pas de mésoporosité ni de microporosité.

Les volumes adsorbés sont du même ordre de grandeur : quelques de cm^3 par gramme.

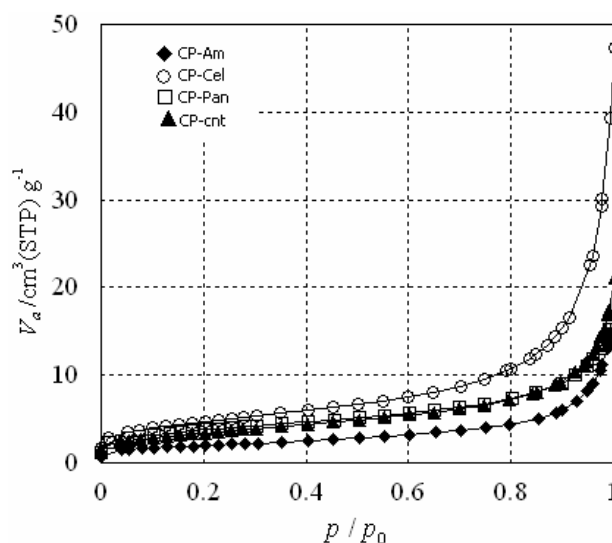


Figure III.E-4: Isotherme d'adsorption des différents échantillons coprécipités et enrobés (avec amidon = Am; avec cellulose = cel; avec polyacrylonitrile = pan; avec nanotubes de carbone = cnt)

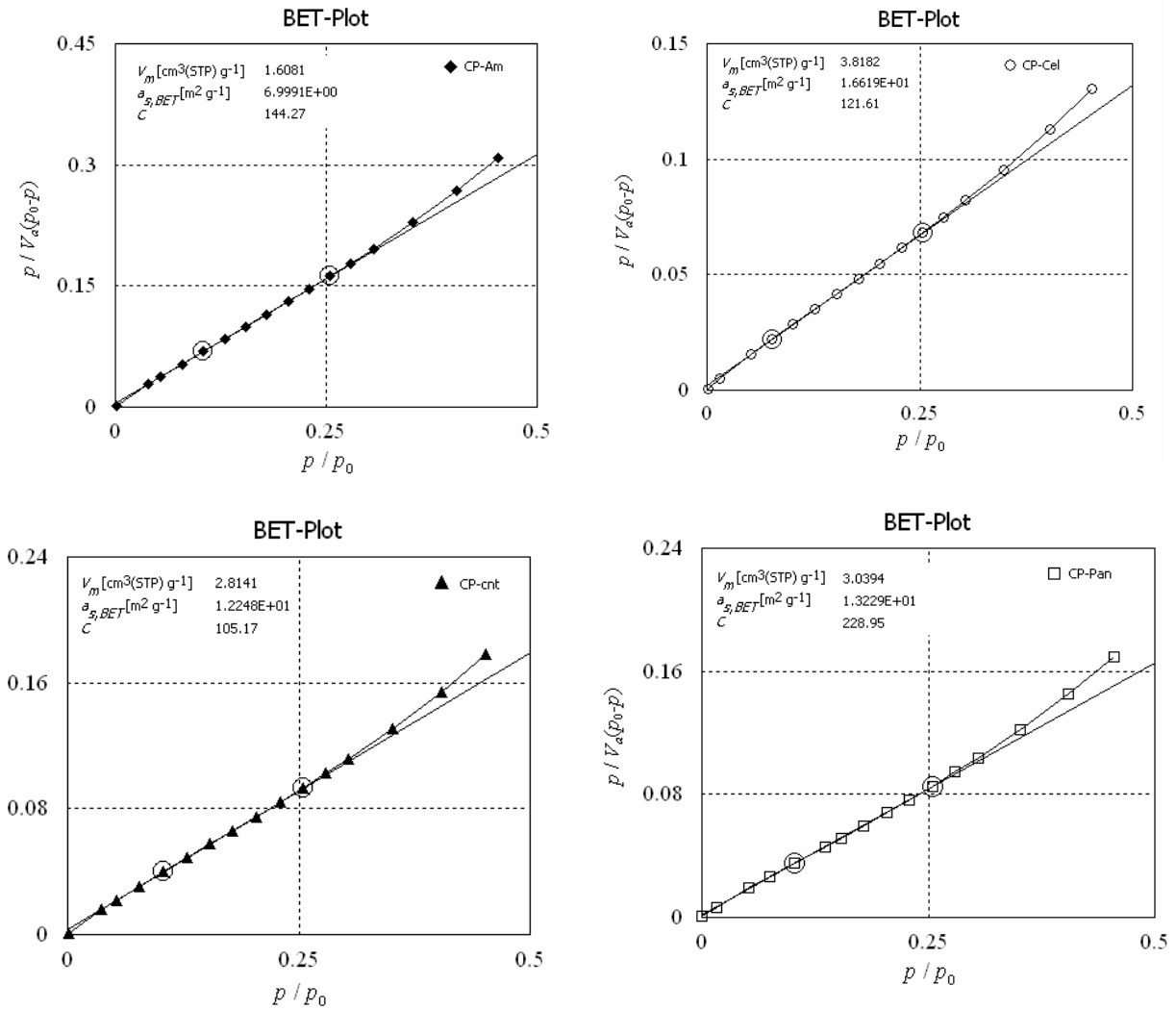


Figure III.E-5: Courbe BET pour les différents échantillons enrobés

Les résultats quantitatifs sont regroupés dans le tableau suivant:

	Amidon	Cellulose	Nanotubes de C	polyacrylonitrile
V_m (cm ³ .g ⁻¹)	1,61	3,82	2,81	3,04
surface BET (m ² .g ⁻¹)	7,0	16,6	12,2	13,2
C (affinité surface)	144	122	105	229

D'après le calcul, réalisé dans l'approximation BET (dont les représentations graphiques sont données Figure III.E-5), la surface développée permettant l'adsorption d'une première couche de molécules d'azote est la plus importante pour l'échantillon avec cellulose (16,6 m².g⁻¹). L'échantillon préparé avec l'amidon possède la plus faible surface développée (7,0 m².g⁻¹).

Un paramètre de dimension fractale de surface a été calculé grâce aux isothermes d'adsorption [Jung-2006].

L'hypothèse est que la surface possède des caractéristiques fractales selon la théorie modifiée de Frenkel-Hasley-Hill sur l'adsorption multicouche.

$$\ln\left(\frac{V}{V_{mono}}\right) = cste + A \left[\ln\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right) \right]$$

$$A = d_F - 3 \text{ (pour une grande surface couverte)}$$

avec V volume occupé par les molécules de gaz adsorbés

V_{mono} volume occupé par la monocouche adsorbé

p° pression saturante du gaz

p pression d'équilibre d'adsorption

A coefficient exposant de loi de puissance, dépendant de d_F

d_F dimension fractale

Le tracé de Ln(V) en fonction de Ln(Ln(P₀/P)) présente une partie linéaire pour une grande surface couverte. La pente de cette droite est reliée à la dimension fractale par la formule suivante :

$$d_F = A + 3$$

Pour les différents échantillons, le même calcul a été entrepris. On obtient ainsi les dimensions fractales présentées Tableau III.E-6. Ces valeurs ont été obtenues grâce aux tracés Ln(V) = f(Ln(Ln(P₀/P))) pour les différents échantillons, représentés Figure III.E-7. On peut noter que l'approximation linéaire n'est valide, ni pour les petites pressions, ni pour les grandes pressions (extrémités de la courbe).

	CP-Am	CP-Cel	CP-cnt	CP-pan
A	-0,414	-0,440	-0,330	-0,301
d _F	2,59	2,56	2,67	2,70

Tableau III.E-6: Dimensions fractales obtenues d'après les isothermes d'adsorption

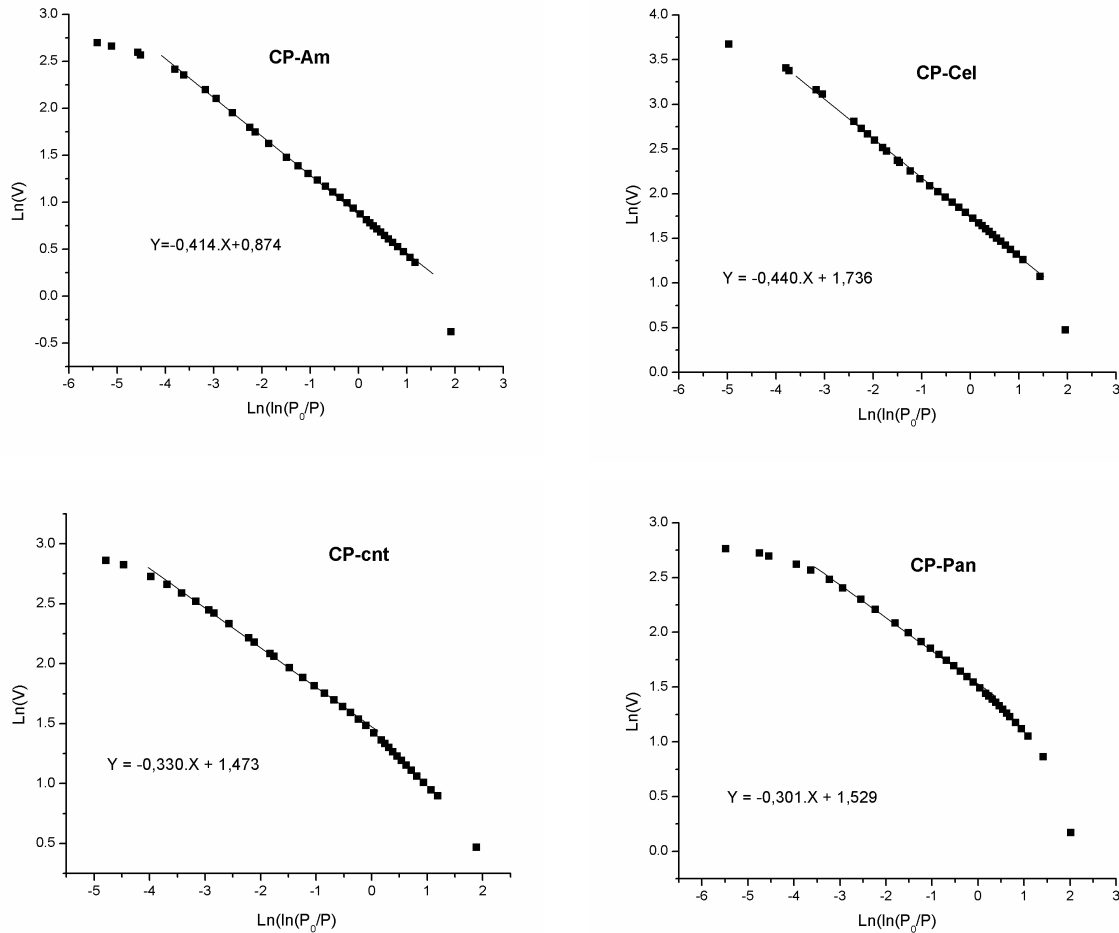


Figure III.E-7: Tracés de $\ln(V)$ en fonction de $\ln(\ln(P_0/P))$ construits à partir des isothermes d'absorption des produits coprecipités avec différents enrobages (théorie modifiée de Frenkel-Halsey-Hill)

III.E.4 Spectroscopie Raman

L'intérêt de la technique est, ici, de caractériser la qualité de la couche de carbone. Nous pourrions ainsi comparer les différents précurseurs utilisés pour l'enrobage.

De manière générale, dans la littérature, les profils Raman obtenus correspondent à une déconvolution en quatre bandes de vibration.

Les précurseurs utilisés seuls présentent déjà des caractéristiques différentes. Les deux paramètres d'intérêt sont le rapport de carbone sp^2 et sp^3 et le rapport de carbone ordonné (transition permise par la théorie des groupes) et désordonné (transition non permise, caractéristique de grains fins).

Les simulations ont été réalisées avec des profils de pics gaussiens. Nous avons choisi de fixer les paramètres de positions des pics en se référant à la publication [Nakamura-2006]. Ces positions ont été décrites précédemment (paragraphe III.B.1.3).

Pour certains échantillons, nous avons adapté la position des bandes de quelques nombres d'onde.

		sp ²		sp ³		rapport G/D	Rapport sp ² /sp ³
		désordonné (D)	ordonné (G)				
amidon	position cm ⁻¹	1343	1590	1195	1510		
	intensité	879	1584	393	694	1,80	2,27
	surface	152587	115920	70757	207688	0,76	0,96
	largeur 1/2h	163	69	169	281		
cellulose	position cm ⁻¹	1345	1599	1208	1512		
	intensité	318	576	134	225	1,81	2,49
	surface	49473	38063	20033	55119	0,77	1,16
	largeur 1/2h	146	62	140	231		
cnt	position cm ⁻¹	1346	1588	1507	1569		
	intensité	140	3447	163	933	21,11	3,27
	surface	12171	110421	23727	51787	4,65	1,62
	largeur 1/2h	58	21	99	36		
pan	position cm ⁻¹	1370	1598	1307	1510		
	intensité	1233	1015	779	623	0,82	1,60
	surface	123953	98572	186620	114328	0,80	0,74
	largeur 1/2h	94	91	225	173		

Tableau III.E-8:Caractéristiques des déconvolutions des spectres Raman avec différents carbonés

Les rapports ont été calculés pour les intensités des bandes de vibration et pour les aires de façon à pouvoir comparer avec la littérature qui présente généralement les résultats en terme d'intensité, mais les aires nous semblent plus représentatives.

Le caractère désordonné des nanotubes de carbone est très faible. On pouvait s'attendre à ce résultat puisqu'il s'agit de matériau déjà formé contrairement aux autres carbonés générés in situ, après pyrolyse.

Le polyacrylonitrile est le plus désordonné. Pour cet échantillon, les positions des bandes ont dû être fortement modifiées pour réaliser la simulation: 1307 cm⁻¹ pour la bande de position généralement donnée à 1190 cm⁻¹. En réalité, il est possible que cet échantillon ne soit pas dégradé totalement: des atomes d'oxygène ou d'hydrogène peuvent être encore liés aux atomes de carbone. Il a d'ailleurs été noté par Hu et al. que la dégradation du polyacrylonitrile n'était pas complète pour une température de 600°C (contenant alors des résidus azotés et hydrogénés) [Hu-2004]. La déconvolution ne tenant pas compte de bandes de vibration dues à des liaisons C-N ou

C-H, il est donc possible que la bande à 1350 cm^{-1} soit surévaluée. En effet, le groupement cyanate (OCN) possède une bande de vibration à cette même énergie 1350 cm^{-1} .

L'amidon carbonisé et la cellulose carbonisée possèdent des désordres de même ordre de grandeur, mais le caractère sp^2 est plus prononcé pour la cellulose (20% plus élevée).

Les nanotubes de carbone ont la plus forte proportion de carbone sp^2 ($sp^2/sp^3 = 1,62$ pour les nanotubes de carbone contre respectivement 1,16 et 0,96 et 0,74 pour la cellulose, l'amidon et le polyacrylonitrile pyrolysés).

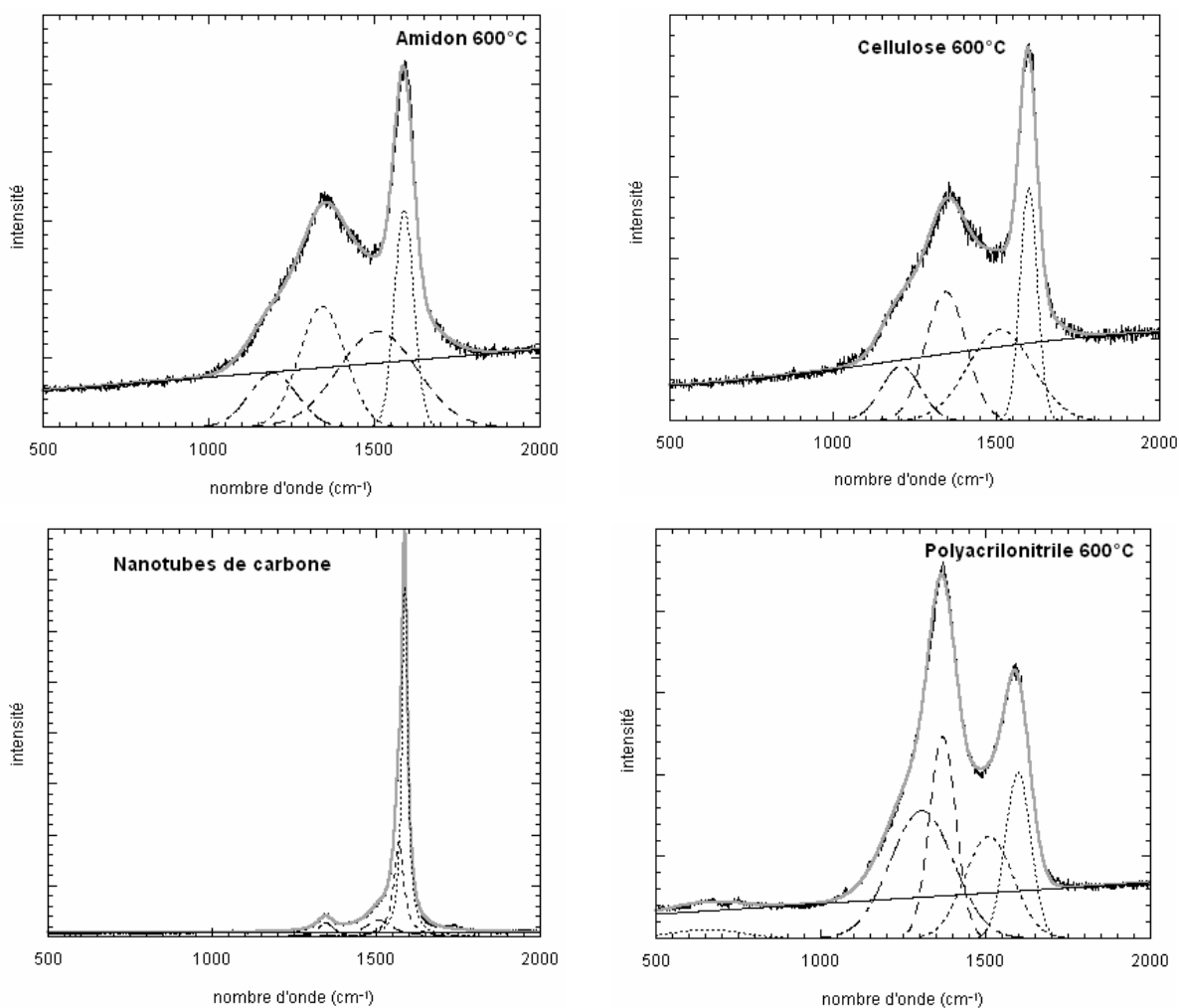


Figure III.E-9: Spectre Raman des produits utilisés comme enrobage recuit seuls sous argon

III.E.5 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette analyse permet d'extraire des données concernant l'état de surface (géométrique) des matériaux ainsi que la conduction de surface grâce à l'utilisation d'une pointe conductrice.

La principale difficulté rencontrée avec cette méthode, dans notre cas, est la préparation de l'échantillon. Étant sous forme de poudre, il faut une cohésion suffisante à l'échantillon pour résister à la pointe du cantilever lors de l'analyse.

De manière générale, les échantillons à observer étaient pressés (1T/cm^2) sous forme de pastille dans un moule de type « pastilles d'infra-rouge ». Les pastilles ainsi préparées étaient ensuite de nouveau pressées, dans une presse isostatique (2500 bars).

Pour tous les échantillons, un liant a été utilisé pour assurer la cohésion de la pastille. Le liant était du téflon, de même type que celui utilisé pour l'élaboration des électrodes composites, et il a été ajouté à hauteur de 5 % (en masse).

La préparation des échantillons analysés en AFM est similaire à celle utilisée pour la réalisation des électrodes composites (hors presse isostatique). On peut considérer que la mise en forme de l'échantillon est donc identique dans les deux cas. Les paramètres qui seront extraits de cette analyse rendront donc compte de phénomènes existant dans l'électrode composite.

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Génie Électronique de Paris sur un appareil développé par ce laboratoire. Une pointe conductrice est utilisée ce qui permet de réaliser à la fois des images topographiques et des images résistives (voir au paragraphe V.F.2).

L'acquisition des images est réalisée pour une fenêtre d'observation de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ et une résolution de 512×512 pixels².

III.E.5.1 Imagerie AFM

Les fenêtres d'observation ont été choisies de taille importante ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) pour avoir une vue de la surface la plus représentative possible. En effet, des vallées et des crêtes sont observables et le choix de la zone d'analyse a une influence sur le calcul des paramètres de surface.

De manière générale pour l'ensemble des surfaces des échantillons, les distances crêtes/vallées étaient sensiblement différentes. Les mesures topographiques donnent pour les zones étudiées représentatives, les dénivellations min/max suivantes :

CP-Am	CP-Cel	CP-CNT	CP-PAN
2400 nm	1600 nm	1400 nm	1800 nm

Tableau III.E-10 : distances crêtes/vallées mesurées par AFM

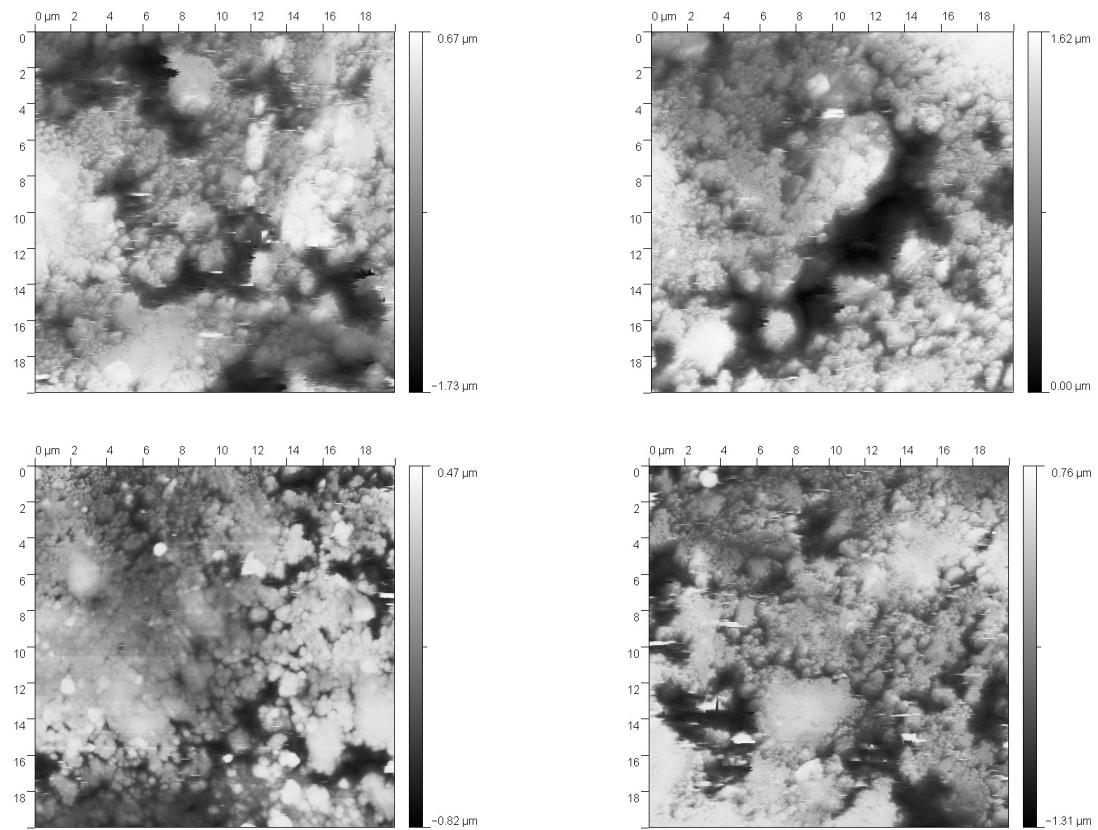


Figure III.E-11: Clichés de microscopie à force atomique (images en topographie) des échantillons LiFePO_4 coprécipités, activés et recuits sous argon avec les différentes sources d'enrobage

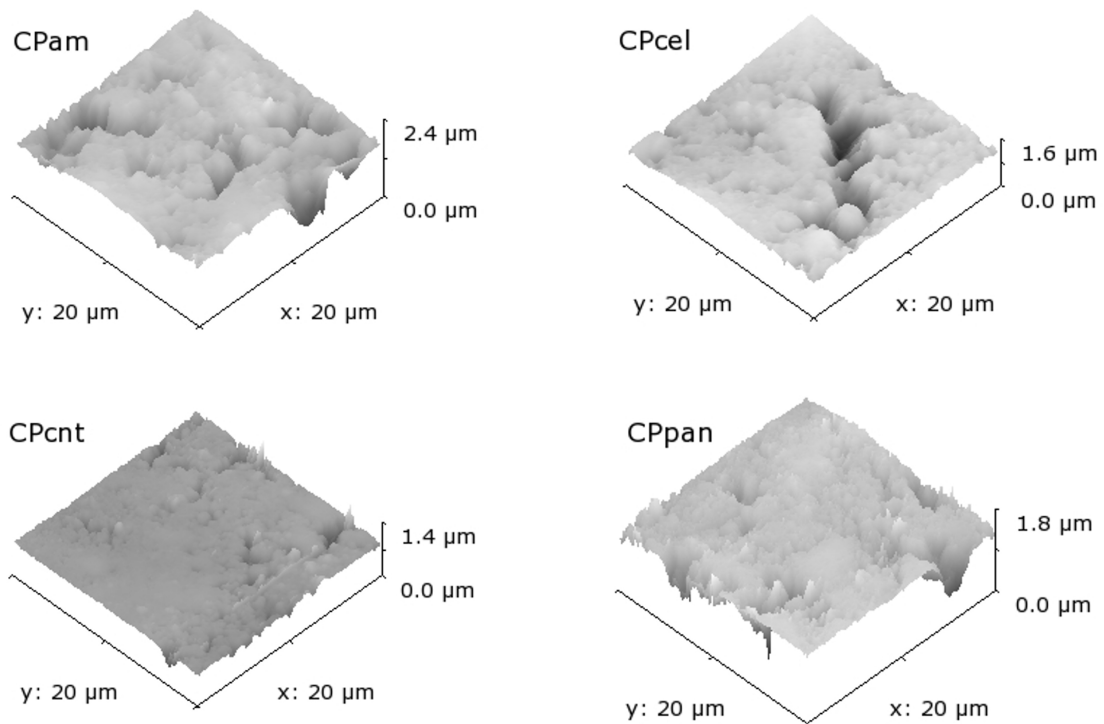


Figure III.E-12: Images AFM en 3D des échantillons LiFePO_4 coprécipités, activés et recuits sous argon avec les différentes sources d'enrobage (Am = amidon, Cel = cellulose; pan = polyacilonitrile, cnt = nanotubes de carbone multi-parois)

La surface des échantillons est différente. Il s'agit donc de différences de morphologie ou d'organisation des grains : l'arrangement des particules est facilité pour l'échantillon co-précipité avec nanotubes de carbone : la répartition des particules est plus homogène pour cet échantillon. Pour l'échantillon enrobé à la cellulose, les différences sont légèrement plus importantes. Les échantillons co-précipités avec polyacrylonitrile et amidon sont encore plus inhomogènes respectivement avec 1,8 μm et 2,4 μm entre vallées et crêtes.

Le logiciel "Gwyddion" (pour le traitement d'image obtenue notamment par AFM) a été utilisé. Il nous a permis d'obtenir une dimension fractale pour les échantillons mais également la surface développée et les paramètres de rugosité arithmétique et quadratique. (Les références du logiciel et les différents traitements utilisés sont consultables en annexe)

	CP-Am	CP-Cel	CP-CNT	CP-PAN
dimension fractale	2,30	2,31	2,27	2,34
rugosité arithmétique (nm)	209	124	37	146
rugosité quadratique (nm)	276	187	58	207
surface développée (μm^2) (plan=400 μm^2)	517	492	419	472

Tableau III.E-13: Mesures AFM – dimensions fractales, rugosités et surfaces développées pour les échantillons coprécipités avec différents enrobages

Vu la méthode de détermination de la dimension fractale, la fenêtre scannée et la résolution utilisée, les barres d'erreur sont importantes pour ces mesures (voir annexe V.F.2, p.159).

III.E.5.2 AFM à pointe conductrice

Les images en résistance, obtenues avec une polarisation de +6V, montrent une faible conduction électrique pour les échantillons enrobés par l'amidon et le polyacrylonitrile. La conduction est plus élevée pour l'échantillon enrobé par la cellulose et très conducteur pour l'échantillon « enrobé » de nanotubes de carbone.

Sur l'histogramme de répartition des résistances mesurées en surface, la nature résistive de la surface est là encore représentée et nous permet de voir que l'échantillon CP-PAN est le

plus résistant avec seulement 2,5% de la surface à moins de $5.10^{11}\Omega$ (il s'agit là de la résistance de l'échantillon entre la pointe AFM et le support – voir paragraphe V.F.2).

L'échantillon amidonné CP-Am présente seulement 4,5% de sa surface avec une résistance inférieure à $5.10^{11}\Omega$.

Les échantillons plus conducteurs, CP-Cel et CP-CNT ont un pourcentage dont la résistance de surface est inférieure à $5.10^{11}\Omega$ beaucoup plus grand: respectivement 15,9% et 64,2% de la surface totale.

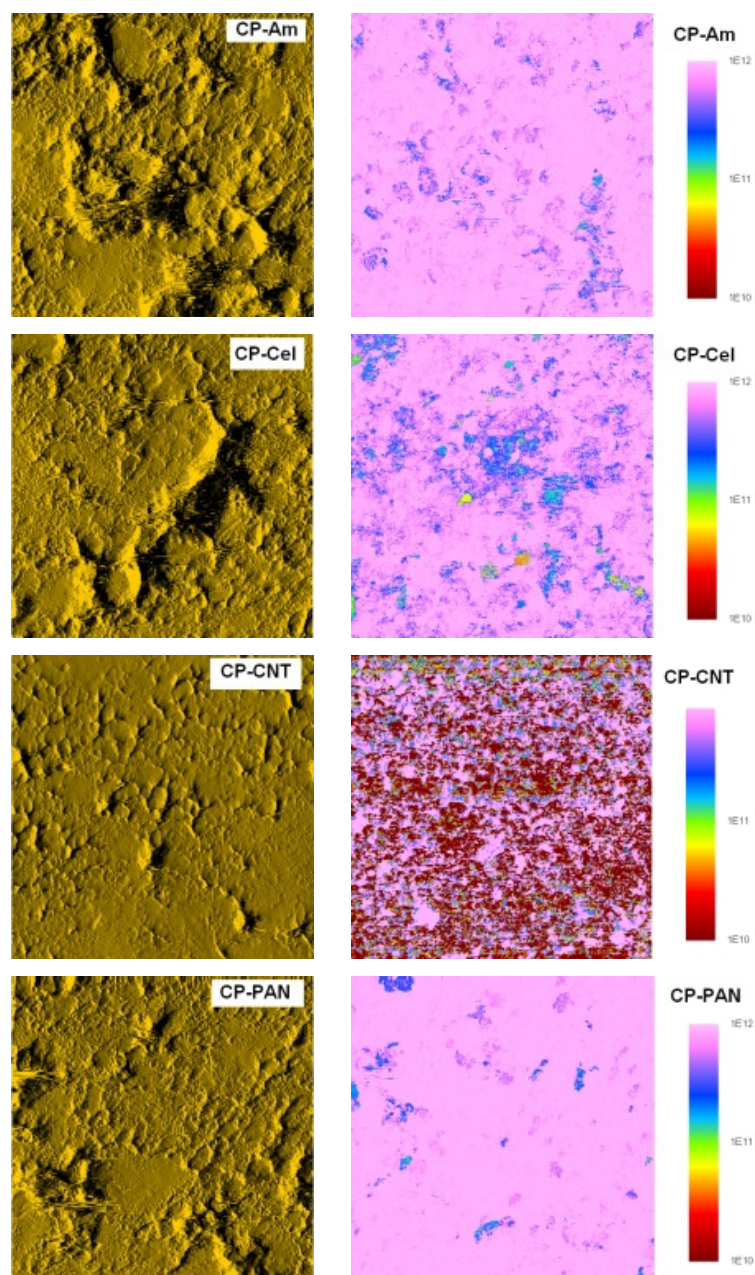
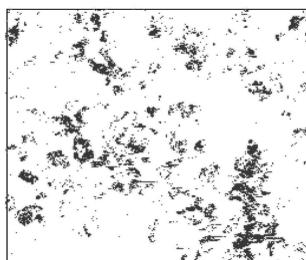


Figure III.E-14: Images AFM topographiques (gauche) et images électrique (droite) pour les échantillons LiFePO_4 co-précipités, activés et recuit avec différentes sources d'enrobage de carbone enrobés (Am = amidon, Cel = cellulose; pan = polyacrylonitrile, cnt = nanotubes de carbone multi-parois)

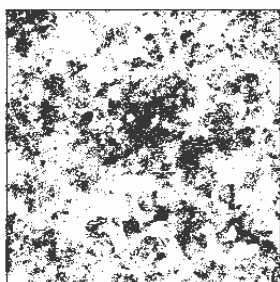
Phosphate de fer lithié LiFePO_4

Représentation des résistances : $1\text{E}5 < R < 5\text{E}11$
 Pourcentage de la surface concernée : 4.5 %



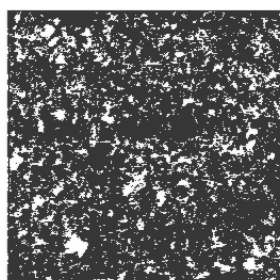
CP-Am

Représentation des résistances : $1\text{E}5 < R < 5\text{E}11$
 Pourcentage de la surface concernée : 15.9 %



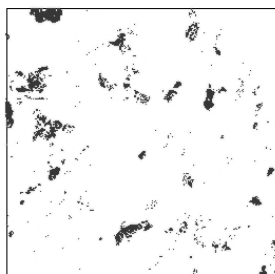
CP-Cel

Représentation des résistances : $1\text{E}5 < R < 5\text{E}11$
 Pourcentage de la surface concernée : 64.2 %



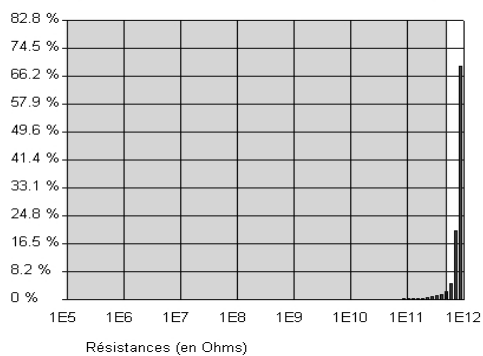
CP-CNT

Représentation des résistances : $1\text{E}5 < R < 5\text{E}11$
 Pourcentage de la surface concernée : 2.5 %



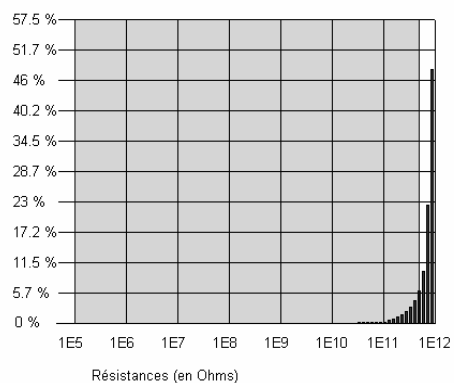
CP-PAN

Histogramme de répartition des résistances de toute l'image



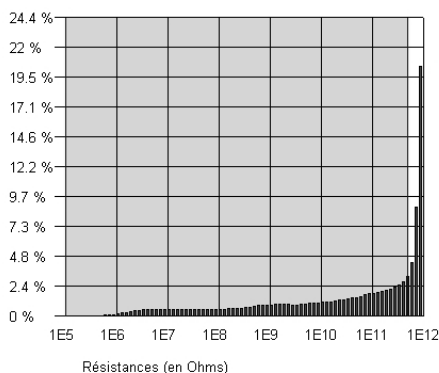
Résistances (en Ohms)

Histogramme de répartition des résistances de toute l'image



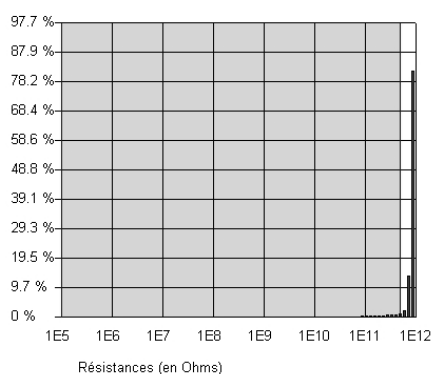
Résistances (en Ohms)

Histogramme de répartition des résistances de toute l'image



Résistances (en Ohms)

Histogramme de répartition des résistances de toute l'image



Résistances (en Ohms)

Figure III.E-15: Images AFM en seuil de résistance ($R=10^{-5}\Omega$) (gauche) et en histogramme de répartition des résistances (droite) pour les échantillons LiFePO_4 co-précipités, activés et recuit avec différents sources d'enrobage de carbone enrobés (Am = amidon, Cel = cellulose; pan = polyacrylonitrile, cnt = nanotubes de carbone multi-parois)

III.E.6 Spectroscopie d'impédance

Les mesures ont été effectuées dans les conditions citées précédemment (III.D.2).

On peut noter d'après les résultats que les résistances de transfert de charge des différents échantillons sont du même ordre de grandeur.

Le moins résistant est l'échantillon avec nanotubes de carbone, ce qui était un résultat attendu vu la très forte conduction électronique des nanotubes et les résultats obtenus en AFM à pointe conductrice.

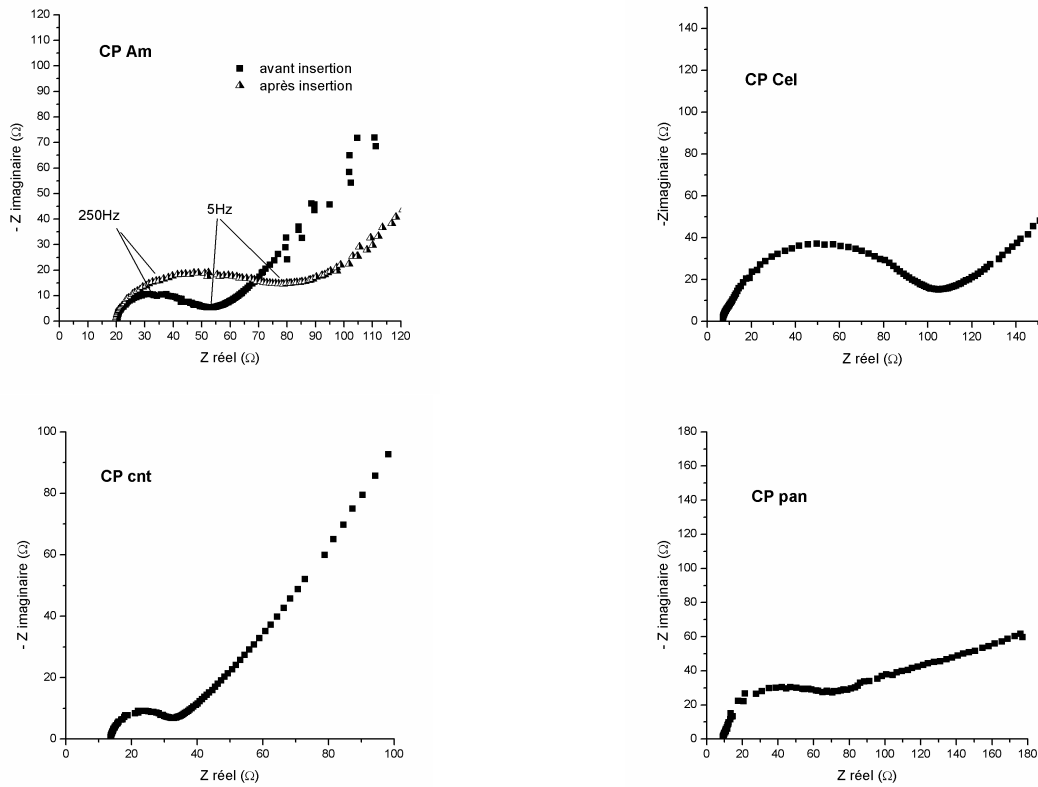


Figure III.E-16: Spectroscopie d'impédance - LiFePO_4 obtenu par coprécipitation avec différents enrobages

CP am	CP cel	CP cnt	CP pan
30	80	20	50

Tableau III.E-17: Résistances au transfert de charge (Ω)

La résistance au transfert de charge de l'échantillon au polyacrylonitrile n'est pas très importante, 60 Ω , malgré la surface très résistance observée en AFM à pointe conductrice.

Il est également possible de calculer une dimension fractale à partir de la spectroscopie d'impédance en considérant l'élément de circuit de phase constante CPE (ou capacité de double couche).

En effet, l'impédance est reliée à la capacité de double couche et à la dimension fractale par les relations suivantes:

$$Z_{in}(\omega) = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha_{in}} \quad \text{et} \quad \alpha_{in} = \frac{1}{d_F - 1} \quad \text{d'où} \quad d_F = \frac{1}{\alpha_{in}} + 1$$

avec ω fréquence angulaire du domaine CPE

C capacité interfaciale

α_{in} exposant de capacité interfaciale

Ainsi, les valeurs de dimension fractales suivantes peuvent être extraites des résultats de spectroscopie d'impédance:

CP am	CP cel	CP cnt	CP pan
2,20	2,14	2,02	2,10

Tableau III.E-18: Dimensions fractales obtenues par la spectroscopie d'impédance

C'est encore une fois l'échantillon avec nanotubes de carbone qui possède la meilleure propriété, l'échantillon avec amidon était le moins favorable.

III.E.7 Performances de cyclages

Les matériaux ont été cyclés dans les mêmes conditions: des cellules Swagelok (électrolyte LiClO₄ 1M dans le carbonate de propylène) pour des régimes de charge C/10.

Pour l'enrobage par l'amidon, nous avons déjà vu que le plateau de potentiel était peu prononcé lors de la première charge, avec une polarisation de 200 mV, 0,32 Li⁺ peuvent être extraits. Les charges et décharges suivants sont quasi superposées: la même quantité de lithium est extraite puis ré-insérée. Au fur et à mesure des cyclages, la polarisation diminue pour atteindre 150 mV après 10 cycles.

L'échantillon enrobé par la cellulose présente un long plateau de potentiel, la polarisation entre charge et décharge est de 150mV. 0,62 Li⁺ peuvent être extraits lors de la première charge avec une polarisation modérée. La première décharge permet d'insérer 0,7 lithium par maille. Ainsi, la quantité insérée est plus importante que la quantité extraite: il y avait donc une certaine quantité de fer (III) présente dans le matériau de départ. Les cycles suivants ont une allure semblable: la désinsertion se fait avec une polarisation légèrement plus faible et l'insertion elle devient plus difficile.

L'utilisation des nanotubes de carbone permet d'avoir une désinsertion de $0,57 \text{ Li}^+$. Pourtant on peut voir que la polarisation est importante: le réseau créé par les nanotubes peut isoler les grains de LiFePO_4 de l'électrolyte, empêchant ainsi l'extraction des ions Li^+ . La première décharge ne présente pas cette polarisation mais un long plateau: la mise en forme effectuée dans la première charge permet au processus d'insertion et de désinsertion de se faire plus facilement. Au fur et à mesure des cyclages, la polarisation est moins forte (100 mV après 10 cycles contre près de 200 mV pour le premier cycle). La charge, donc l'extraction des ions lithium, est un peu plus forte, tout en gardant une recharge équivalente. Cela permet une augmentation de la capacité échangeable au cours des cycles. Ainsi, après 10 cycles, la quantité de lithium échangeable a augmenté de 20%.

Enfin, l'enrobage par le polyacrylonitrile, dont nous avons déjà vu que la résistance était la plus forte, conduit à un premier cycle de charge assez déformé: la polarisation du premier cycles est de 300 mV environ. $0,38 \text{ Li}^+$ peuvent être extraits, ce qui est plus important que pour l'enrobage avec l'amidon. A chaque cycle, la polarisation est moins forte et la quantité de lithium extraite est légèrement plus importante. Ceci permet là encore d'avoir une capacité qui augmente au fur et à mesure des cyclages soit 25% de gain entre le premier et le dixième cycle.

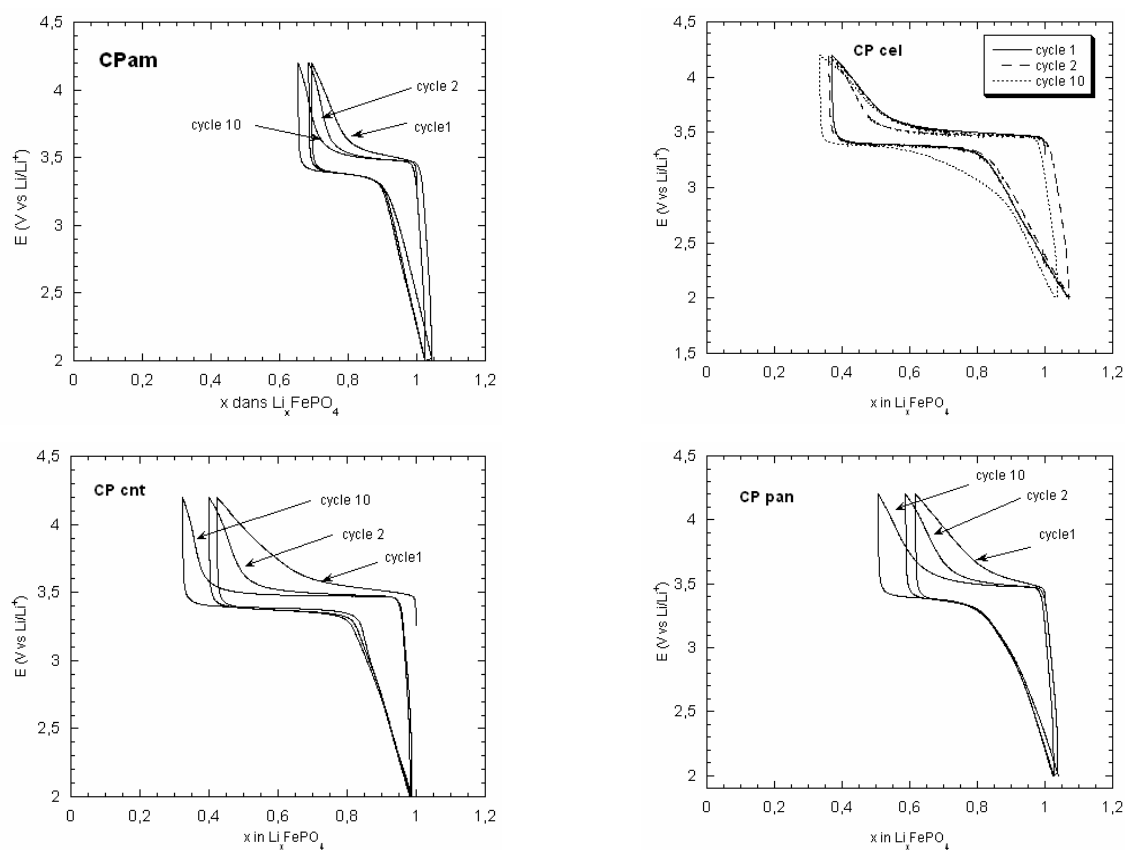


Figure III.E-19: Cycles d'insertion et désinsertion pour les échantillons LiFePO_4 co-précipités, activés et recuit avec différentes sources d'enrobage de carbone

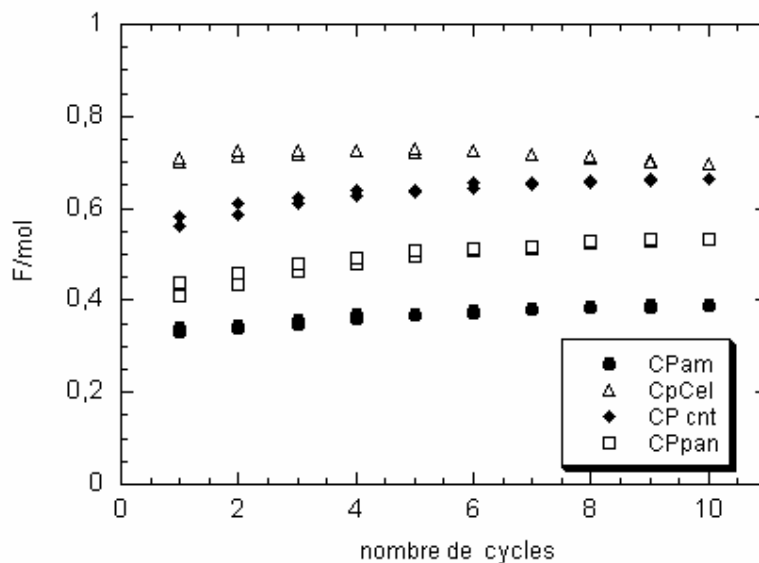


Figure III.E-20: Comportement en cyclage des les échantillons LiFePO_4 co-précipités, activés et recuit avec différentes sources d'enrobage de carbone (Am = amidon, Cel = cellulose; pan = polyacrylonitrile, cnt = nanotubes de carbone multi-parois) – régime C/10, cellule Swagelok

Avant l'influence des effets de surface, c'est la nature conductrice de l'enrobage au carbone qui doit avoir une influence sur les capacités électrochimiques de LiFePO_4 . Pourtant, d'autres phénomènes doivent entrer en jeu. En effet, l'enrobage au polyacrylonitrile est à la fois partiellement carbonisé et peu conducteur (AFM), il conduit pourtant à un résultat en cyclage supérieur à celui de l'amidon, mais nous avons vu notamment que sa surface spécifique obtenue par BET était plus importante ($13\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

III.F Discussion

De nombreuses techniques d'analyse ont été utilisées pour l'étude et la caractérisation des échantillons de LiFePO_4 préparés avec différentes sources de carbone pour l'enrobage.

Les résultats comparés sont présentés dans le Tableau III.F-1.

Les échantillons ont été classés pour chaque technique par ordre d'efficacité pour le paramètre étudié (1 pour le meilleur et 4 pour le moins bon). Il ressort, assez nettement, que l'optimum doit regrouper:

- une surface spécifique maximale (BET) pour générer un maximum de contact entre l'électrolyte et le matériau actif.
- un paramètre de dimension fractale (qui rend compte de l'état de surface de l'échantillon) minimum: ainsi l'échantillon ayant les grains les plus fins tend vers une surface plane puisque

la dénivellation et la rugosité sont minimales pour une surface composée de particules de petite taille (compacité d'une poudre).

- l'enrobage des particules doit être réalisé avec un carbone à fort caractère sp^2 et un maximum d'ordre pour permettre une bonne conduction électronique [Doeff-2003].
- en conséquence les résistances de surface (AFM) doivent être minimales.

technique	CP-Amidon	CP-Cellulose	CP-CNT	CP-PAN
S_{BET}	4	1	3	2
$d_F(P_0/P)$	2	1	3	4
dF (EIS)	4	3	1	2
dF (AFM)	2	3	1	4
dénivellation	4	2	1	3
rugosité	4	2	1	3
sp^2 raman	3	2	1	4
ordre raman	2	3	1	4
Rtc min	2	3	1	4
S resist	3	2	1	4
capacité	4	1	2	3
total	31	23	16	37

Tableau III.F-1: Résultats classés des différentes techniques

Cette mise en parallèle des différents résultats fait apparaître une dimension fractale différente suivant les échantillons analysés (en valeur absolue) mais également un classement des échantillons différents suivant les techniques. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, la pointe utilisée par AFM est de taille bien supérieure à la sonde "molécule de diazote" utilisée en BET et également, on pourrait critiquer le calcul de dimension fractale AFM au vu de la large taille de la fenêtre d'observation utilisée.

On peut voir sur le tableau que, par rapport à tous les critères, c'est l'échantillon contenant des nanotubes de carbone qui rassemble le plus de paramètres positifs. Pourtant, la capacité massique efficace obtenue pour ce composé n'est pas la plus importante. Il s'agit également du seul enrobage non généré in situ, ainsi, son pouvoir couvrant pourrait être insuffisant (moindre percolation électronique). On peut également imaginer que la conduction

électronique, très importante grâce aux nanotubes de carbone, crée une limitation du système par la diffusion des ions lithium dans la structure, comme mentionné dans la partie introductive.

Nous avons vu, par les différentes techniques, que l'échantillon obtenu à partir de polyacrylonitrile dégradé conduisait à la plus faible surface conductrice (AFM) du fait de la décomposition partielle du PAN (qui génère peu de carbone sp^2).

Les cyclages galvanostatiques montrent que l'échantillon enrobé par la décomposition thermique de la cellulose (CP-cel) est celui qui permet la meilleure insertion et désinsertion des ions Li^+ . Il se trouve que les différentes analyses ont montré qu'il s'agit de l'échantillon présentant la plus grande surface spécifique (BET) (ce qui permet une bonne pénétration de l'électrolyte et une grande surface disponible pour l'échange des ions Li^+). D'autre part, il s'agit également de l'enrobage qui contient le plus de carbone sp^2 (après les nanotubes de carbone) permettant ainsi un bon transfert des électrons (résistance AFM faible). Enfin, comme nous l'avons vu sur les photos de cellulose dégradée seule, la dégradation thermique de la cellulose conduit à un dépôt couvrant, qui reste sur les grains (pas de gonflement lors de la pyrolyse comme avec l'amidon) ce qui permet une répartition plus uniforme du carbone en surface, illustré par un paramètre de dimension fractale faible ($d_f(\text{BET})$).

La clé d'un enrobage optimisé est donc de trouver un précurseur (comme la cellulose) qui génère un carbone, in situ, à fort caractère sp^2 (conducteur), couvrant (bonne circulation des électrons), homogène (n'introduisant pas de macroporosité conduisant à une surface rugueuse, accidentée).

IV Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, deux grandes familles de matériaux ont été étudiées: les oxyhydroxydes de fer, notamment β -FeOOH et γ -FeOOH, et le phosphate de fer lithié LiFePO₄.

En ce qui concerne les oxyhydroxydes de fer, les propriétés électrochimiques obtenues pour les synthèses simples β -FeOOH et γ -FeOOH correspondent à celles généralement observées dans la littérature. Des essais d'optimisation des propriétés ont été entrepris en tentant d'améliorer la conductivité électronique d'une part et la conductivité ionique d'autre part.

L'ajout de carbone, sous forme de noir d'acétylène, ou sous forme de nanotubes de carbone, ne produit pas d'amélioration notable. En effet, le carbone ajouté n'est pas assez fin (comparé aux dimensions nanométriques des grains de matière active), et ne se répartit pas de manière uniforme autour des particules (pas de percolation électronique) ce qui produit un isolement de certaines d'entre elles. D'autre part, la dégradation thermique de composé carbohydrates (comme l'amidon ou la cellulose) pour la formation d'une couche de carbone natif n'est pas possible puisque les oxyhydroxydes ne sont pas stables au-delà de 200°C environ, température insuffisante pour obtenir une décomposition complète des précurseurs de carbone.

Les tentatives de dopage de la structure β -FeOOH par le cobalt se sont révélées infructueuses. Cependant, pour une quantité de cobalt (sous forme CoCl₂.6H₂O) ajoutée de 15%, lors de la synthèse, une diminution de la taille des particules a été observée et a conduit à une amélioration notable des propriétés électrochimiques. En effet, le matériau ainsi obtenu gagne en stabilité (0,1% de perte de capacité par cycle entre les cycles 5 et 15 à C/10).

Pour ce qui est de γ -FeOOH, le dopage par le cobalt a été réalisé sans qu'on ait l'assurance, pour l'instant, que celui-ci soit réellement dans la structure (pas d'affinement par

diffraction de neutrons). On observe pourtant un changement important du comportement électrochimique vis-à-vis du processus d'insertion et désinsertion du matériau: en effet, la présence de cobalt permet une stabilisation de la quantité de lithium échangeable, ainsi qu'une réduction du domaine de biphasage mis en évidence lors du processus d'insertion du lithium dans la structure γ -FeOOH.

Dans le cas du phosphate de fer lithié (LiFePO_4) dont les études sont très nombreuses à l'heure actuelle, l'optique du travail entrepris ici était de mettre en évidence qu'il pouvait y avoir une corrélation entre la morphologie des particules et les propriétés électrochimiques obtenues. Ainsi, plusieurs voies de synthèses ont été envisagées afin d'obtenir plusieurs morphologies. L'effet majeur observé est que des grains de taille importante ($> 1 \mu\text{m}$) sont défavorables au processus d'insertion et désinsertion et ce pour des raisons cinétiques (notamment au niveau de la diffusion des ions lithium).

On a également pu mettre en évidence un moment magnétique différent pour les échantillons. La présence de défauts cristallins, donnant un moment magnétique plus important, semble être favorable jusqu'à un certain point. Une trop grande quantité de désordre (comme dans l'échantillon coprécipité CP-5%C $\mu_{\text{eff}} = 5,52\mu_{\text{B}}$) conduit alors à l'établissement pour la première charge d'une solution solide. La présence de quelques défauts dans la maille olivine (probablement dus à des lacunes de lithium et des ions Fe^{3+}) permettrait, en effet, d'accroître d'une part la conduction électronique du matériau ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) et d'autre part la conduction ionique du lithium (hopping Li^+ d'un site occupé à un site vacant, par exemple). Des études complémentaires pourraient permettre de confirmer ce fait, notamment en mesurant la conductivité ionique de la famille LiMPO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) sur monocristaux.

Toutefois, des mesures de conductivité hautes fréquences, réalisées récemment (collaboration J. C. Badot, ENSCP) sur un échantillon coprécipité nanostructuré, ont déjà fait apparaître un mécanisme de conduction essentiellement surfacique (énergie d'activation $\sim 0,16$ eV) ce qui semblerait confirmer la prépondérance de l'influence des défauts cristallins sur le mécanisme de transport dans LiFePO_4 .

En outre, pour des tailles de particules approchantes (50 nm, obtenues ici par coprécipitation électrochimique) des différences sont encore observées et nous avons cherché à les expliquer.

Pour ce faire, des échantillons ont été préparés par co-précipitation avec des conditions identiques en changeant l'enrobage utilisé. Nous avons pu alors montrer que l'enrobage le plus efficace est celui permettant la meilleure conduction des électrons tout en conservant une taille minimale. Ces conditions étaient réunies pour l'échantillon enrobé avec du carbone provenant de la décomposition thermique de la cellulose. On obtient ainsi 125 mA.h.g^{-1} stable sur 10 cycles à un régime C/10.

Durant ce travail, un point n'a cependant pas été développé pour les matériaux utilisés : il s'agit de l'élaboration de l'électrode composite. En effet, nous avons remarqué que, suivant le montage utilisé et spécialement pour l'élaboration de l'électrode composite, des différences pouvaient également être observées sur les quantités de lithium échangeables lors de la charge ou de la décharge. Ainsi, il serait intéressant de poursuivre l'étude vers une partie plus technologique (notamment au niveau de la formulation d'électrode).

V Annexes

V.A Diffraction des rayons X

V.A.1 Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre Panalytical PW3040/60 X'Pert Pro ($\theta - 2\theta$). Cet appareil est muni d'une anticathode de cuivre (rayonnement $\lambda (K\alpha_1) = 1,54056\text{\AA}$ et/ou $\lambda (K\alpha_2) = 1,54439\text{\AA}$) et d'un monochromateur avant permettant de sélectionner la raie $K\alpha_1$.

L'échantillon peut être placé sur deux types de porte-échantillon : classique fixe (plaquette de verre) ou tournant (spinner). Le porte-échantillon tournant à l'avantage de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites.

La détection est assurée par un détecteur de type X'Celerator PW 3015/20 à technologie RTMS (Real Time Multiple Strip) (128 détecteurs couvrant simultanément un domaine $2\theta = 2^\circ$). Le détecteur se déplace autour de l'échantillon d'un angle 2θ quand l'échantillon se déplace de θ par rapport au faisceau de rayons X (montage Bragg-Brentano).

De manière générale, les acquisitions de données ont été faites pour une configuration spinner avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Le générateur est utilisé à 40kV et 30 mA, avec des fentes de Soller de 0,04 à l'avant et l'arrière, des fentes de 1° à l'avant et l'arrière, un masque de 10mm pour la sélection du faisceau et un filtre de Nickel pour éviter les phénomènes de fluorescence. Les analyses sont effectuées en 2θ entre 10 et 75° , par pas de $0,0167^\circ$, avec un temps de comptage de 50 secondes (128 détecteurs couvrent $2\theta = 2^\circ$). Le programme est ainsi d'une durée de 30 minutes environ.

Le diffractogramme permet à l'aide de la formule de Scherrer d'estimer la taille des cristallites (largeur du domaine de cohérence) si les contraintes sont négligeables:

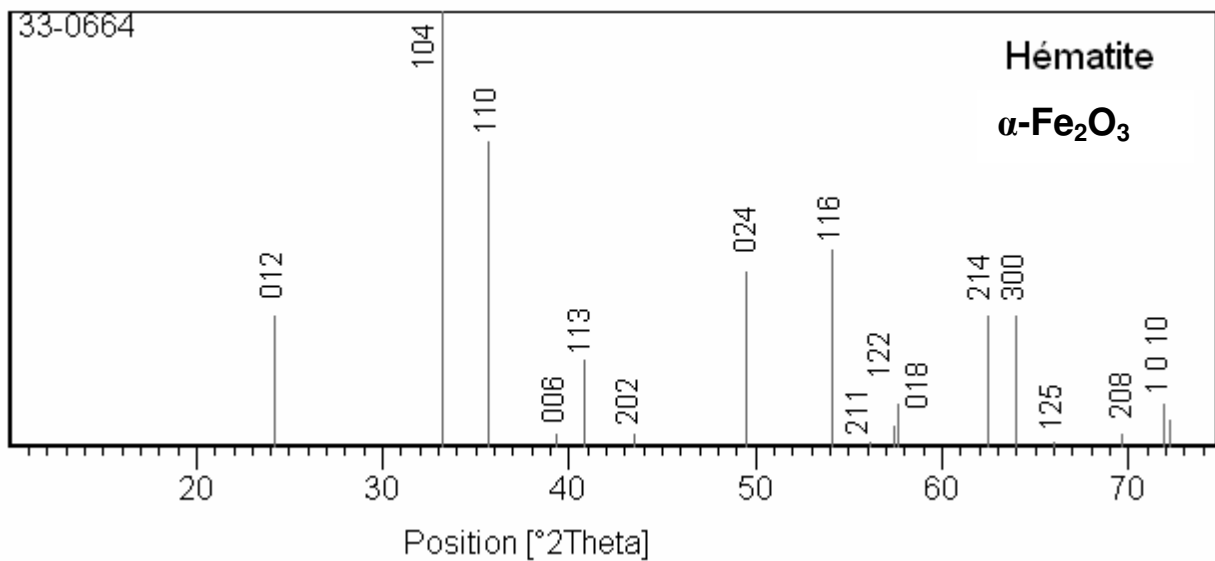
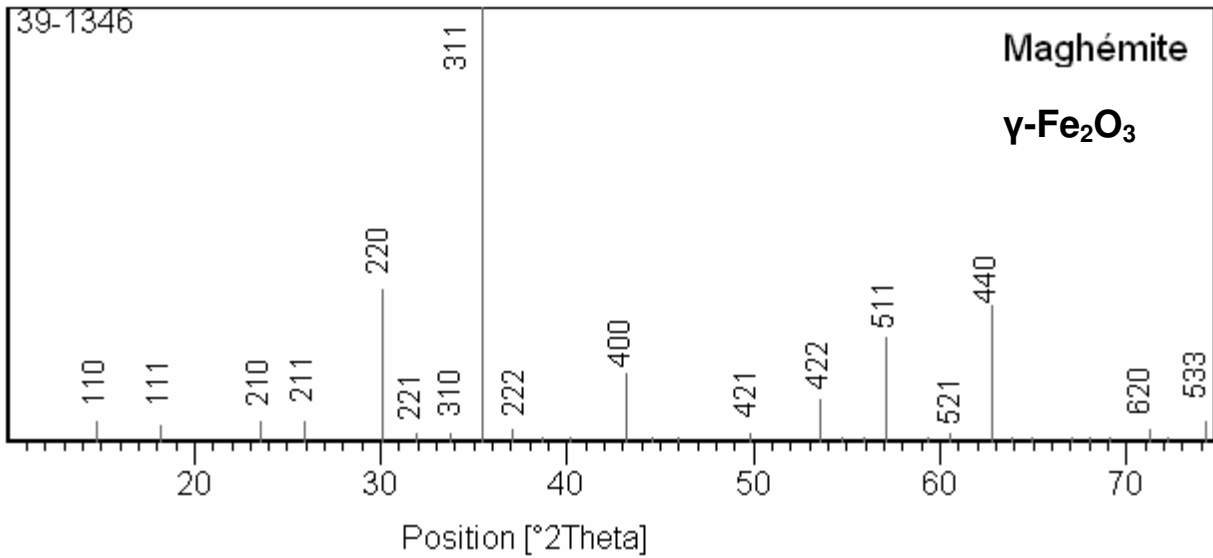
$$MCD_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

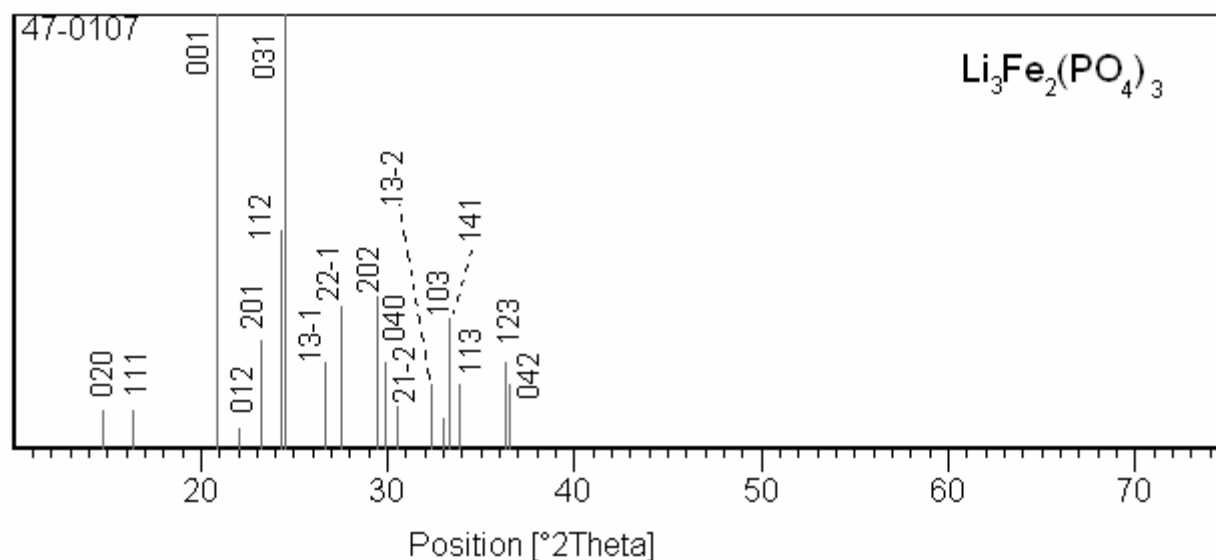
Où :
- MCD_{hkl} est la dimension cristalline moyenne perpendiculaire au plan hkl
- λ est la longueur d'onde utilisée pour la diffraction X

- $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$: où B est la largeur du pic (hkl) à mi-hauteur en $^{\circ}2\theta$ et b est la largeur d'un pic proche d'un produit standard très bien cristallisé
- θ est l'angle de Bragg
- K est une constante (égale à 0,89)

MCD est indépendant de hkl si les particules sont sphériques (plusieurs raies ont donc été analysées).

V.A.2 *Diffractogrammes de référence*





V.B Microscopies

V.B.1 MEB

Le microscope à balayage utilisé est un modèle Stereoscan type LEO 260 Cambridge, Leica muni d'un filament LaB_6 . La distance d'observation était de 15 mm pour une tension appliquée de 15 kV.

Les échantillons sous forme de poudre libre sont fixés sur un disque adhésif de carbone. Un dépôt d'argent est réalisé par pulvérisation à 10 kV pendant 5 minutes (3 minutes puis 2 minutes).

Le grossissement maximum accessible pour une qualité d'image correcte est de 30 000 fois environ (soit 1 cm pour 333 nm)

Les analyses EDX (X-ray Energy Dispersion) couplées sont réalisées grâce à un détecteur de rayons X (Si-Li NORAN).

V.B.2 MET

Le microscope électronique en transmission est un modèle Jeol 2000EX 200kV. Le grossissement maximum accessible est de 250 000 fois (environ) soit 1cm représentant 40 nm.

Les échantillons sont sous forme de poudre. Ils sont donc dispersés dans l'éthanol et placés sous ultrasons pendant 20 minutes environ. Une grille cuivrée possédant une pellicule de carbone est alors plongée dans cette solution pour prélever les particules à observer.

La grille est ensuite séchée, puis introduite dans le microscope à l'aide d'un porte-échantillon pour être analysée.

V.C Analyses élémentaires

V.C.1 *Quantification par ICP*

Afin de vérifier composition chimique des nos échantillons, l'ICP-AES (Inductive Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy) a été utilisée pour l'analyse élémentaire. Les mesures sont effectuées par le service central d'analyse du C.N.R.S. situé à Vernaison.

Cet appareil utilise une cellule à plasma inductif (ICP) dans laquelle la solution est pulvérisée, il y règne une température très élevée : la matière est donc vaporisée sous forme d'atomes et ions libres qui sont excités. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible. La détection et le comptage de ces photons par un système approprié (ici photomultiplicateur) conduisent à une quantification des éléments présents grâce à un étalonnage de l'appareil.

Une seule détermination de concentration a été réalisée par échantillon. Les incertitudes sur les résultats transmises par le laboratoire sont assez faibles :

- Fer : $\pm 0,8\%$
- Cobalt : $\pm 50\text{ ppm}$

V.C.2 *Dosage chimique du fer par le dichromate de potassium*

Le fer est dosé selon le protocole suivant.

On utilise un indicateur coloré : le diphénylamine sulfonate de sodium.

Avant l'équivalence, la solution est verte, à l'équivalence, le mélange vire au violet intense.

Pour quantifier le fer (II), l'échantillon est dissous dans une solution d'acide phosphorique 84% dilué par 2 (20 mL pour 50 mg de composé). On ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré. La solution est alors directement dosée par le dichromate de potassium.

Pour quantifier le fer (III), il est nécessaire d'avoir quantifié au préalable la quantité de fer (II). En effet, le dosage est réalisé sur la quantité de fer totale.

L'échantillon mis en solution dans l'acide chlorhydrique est chauffé pour une oxydation du fer présent. On réduit l'ensemble du fer (III) en fer (II) en ajoutant un excès de chlorure

stanneux, et l'excès est oxydé par le chlorure mercurique pour ne pas gêner le dosage. Au final, on a alors d'une solution contenant du fer au degré d'oxydation (+II) uniquement.

L'acide phosphorique est ensuite ajouté à la solution ce qui permet la stabilisation du fer (II). Le mélange est finalement dosé de la même manière que précédemment.

Réactifs utilisés:

SnCl ₂ , 2H ₂ O	HgCl ₂	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	diphénylamine sulfonate de sodium	K ₂ Cr ₂ O ₇
150g/L dans HCl 6N	5%	concentré 85%	3 M	0,2% dans H ₂ O	0,05N

V.C.3 Dosage du cobalt par spectrophotométrie UV-visible

Un protocole a été mis en place au sein du laboratoire afin de quantifier le cobalt par un matériel à disposition dans les locaux et rapide d'utilisation. Le choix s'est porté sur la spectrométrie UV visible. En effet, dans un milieu concentré en acide chlorhydrique l'ion cobalt (II) est sous forme complexée CoCl₆, avec une bande d'absorption dans les grandes longueurs d'onde : la solution est de couleur bleue. L'ion fer (III) donne lui une coloration jaune orangée à la solution. Ainsi, si un échantillon contient du fer uniquement, la solution est orangée. Lorsqu'il y a présence de cobalt en plus du fer, la solution vire alors vers le vert.

Ainsi, une courbe d'étalonnage a été réalisée pour des concentrations en cobalt dans une gamme de concentration adaptée aux échantillons.

La méthode de quantification par UV-visible du cobalt en milieu acide chlorhydrique concentré a ainsi été vérifiée par comparaison avec les résultats obtenus par le service d'analyse élémentaire du CNRS (Vernaison) pour valider le protocole.

Les échantillons contenant du cobalt ont ensuite été dosés selon cette technique, UV visible.

V.C.4 Quantification par EDX

Le détecteur est situé dans l'enceinte du microscope électronique à balayage.

Les conditions d'analyse utilisées sont:

- tension d'accélération de 15 kV,
- distance par rapport à l'échantillon 25 mm,
- temps de comptage 100 secondes.

Cette technique est généralement utilisée sur des échantillons plans. Il peut y avoir une perte de signal du fait d'une surface accidentée. Les éléments dont le numéro atomique est inférieur à 6 ne sont pas quantifiables avec le détecteur utilisé. D'autre part, les échantillons sous forme de poudre sont déposés sur un disque de carbone adhésif. Le carbone n'est donc pas quantifiable. Le dosage de l'oxygène est faussé par la présence éventuelle de dioxygène dans la chambre. Les éléments quantifiables dans notre cas sont donc le fer, le chlore, le phosphore, le cobalt.

Les quantités données correspondent systématiquement à des rapport de concentration Fe/Cl, Fe/Co ou Fe/P suivant les cas.

Pour des faibles concentrations en cobalt, cette technique d'analyse n'est pas adaptée du fait de la proximité entre les pics d'émission du fer et du cobalt ($K_{\beta}(\text{Fe}) = 7,059 \text{ keV}$ et $K_{\alpha}(\text{Co}) = 6,925 \text{ keV}$).

V.D Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été faite sous balayage d'air industriel, grâce à une thermobalance haute température SETARAM TGA 92, avec la programmation de température suivante :

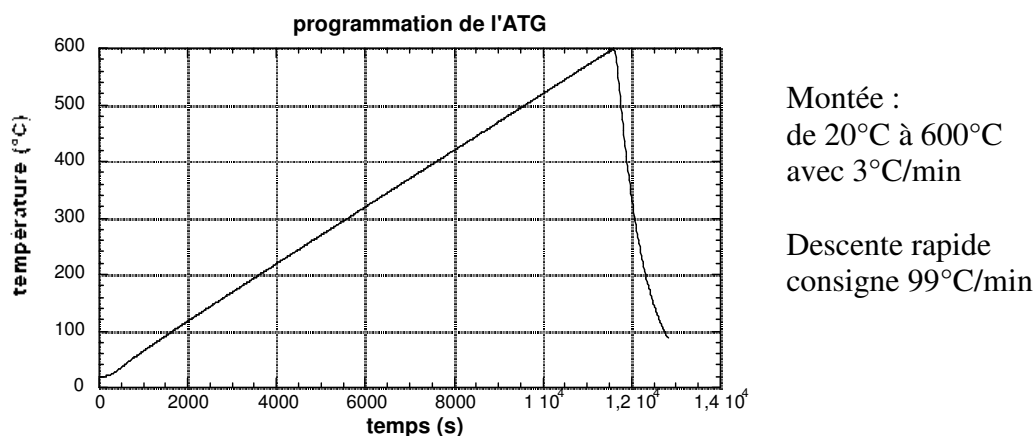


Figure V.D-1 Programmation en température utilisée pour l' ATG

Les changements de masse de l'échantillon sont enregistrés en fonction du temps alors que la température de l'enceinte est en constante évolution.

Cet appareil a été utilisé notamment pour la détermination du taux d'hydratation des composés.

V.E Spectroscopies

V.E.1 Spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe

Les mesures ont été faites par Jean-Claude JUMAS au Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI – Montpellier II).

La spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe permet d'accéder à l'environnement électronique du noyau. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption.

Un faisceau de photons γ est envoyé sur l'échantillon, l'énergie de ces photons est variable et comparable à l'énergie de transition (E_0) entre deux états nucléaires du fer : niveau fondamental et premier niveau excité. Le déplacement isomérique (δ) correspondant à la différence entre l'énergie du barycentre des pics d'absorption et l'énergie de référence de la source est caractéristique d'interaction monopolaire électrique: elle dépend du rayon du noyau (donc du degré d'oxydation de l'atome de fer) et de la densité électronique des électrons "s" (donc de l'électronégativité des ligands). Les interactions entre les électrons et le noyau produit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. Une première levée de dégénérescence est due à l'interaction quadrupolaire : différence entre les deux états nucléaires de spin 3/2 et 1/2, elle est sensible à la dissymétrie de l'environnement du fer. Une deuxième levée de dégénérescence (différence de nombre quantique magnétique de spin) est due à l'interaction magnétique.

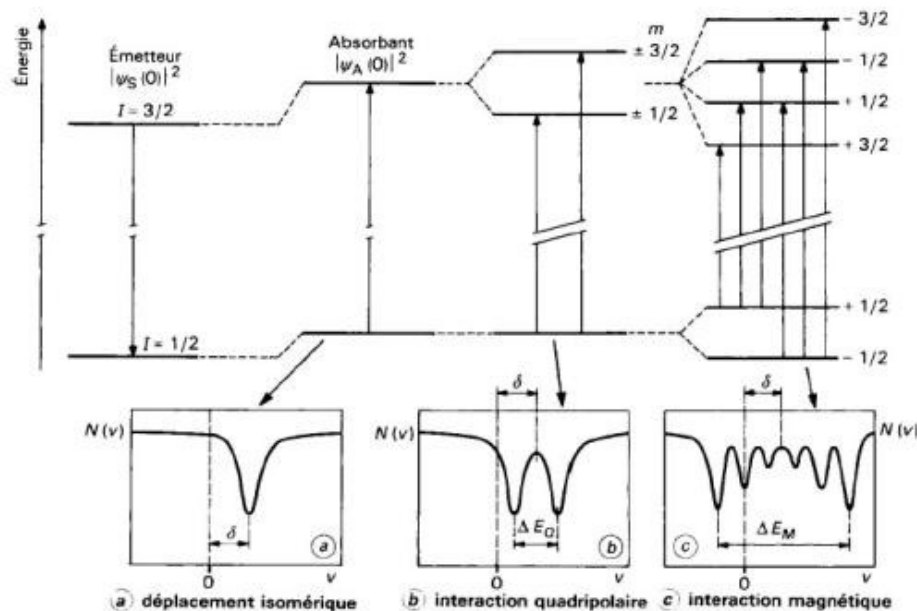


Figure V.E-1: Illustration des interactions hyperfines du noyau ^{57}Fe (spin nucléaire 1/2 et 3/2)

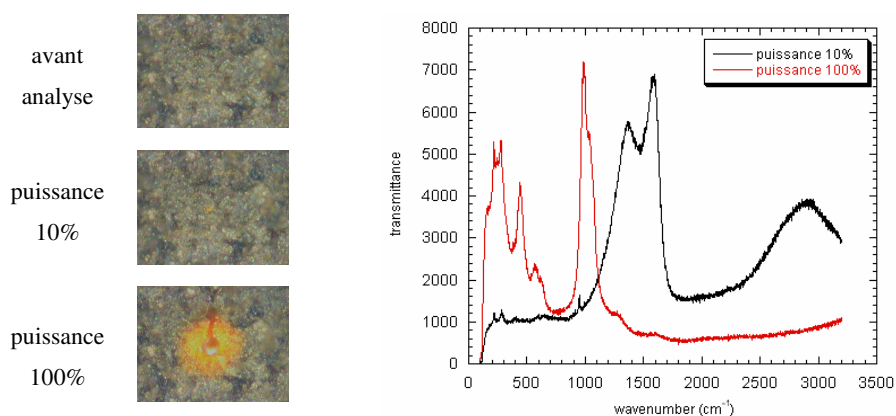
d'après Thibaut HAURE, thèse de doctorat (2003)

V.E.2 Raman

Les mesures ont été faites grâce à une collaboration avec Christian Julien (Université Paris VI)

Le faisceau utilisé correspond à la raie de l'argon de longueur d'onde 515 nm (spot vert), la puissance de fonctionnement était de 25mW.

Lors de l'analyse, une destruction partielle de l'échantillon sous le faisceau laser a été observée. La comparaison des spectres Raman à différente puissance semble montrer que c'est le carbone de la couche d'enrobage qui subit des transformations sous le faisceau et non LiFePO_4 . En réalisant l'analyse avec une puissance de faisceau réduite à 10% de sa valeur maximale soit 2,5 mW, la destruction était limitée.



L'étude précise des spectres Raman a pour objectif dans ce travail de déterminer la proportion de carbone conducteur et non conducteur, de carbone ordonné et désordonné.

Le rapport d'intensité des pics observés pour le carbone et pour LiFePO_4 permet également une évaluation de l'épaisseur de la couche de carbone.

Pour obtenir ces paramètres, le logiciel de déconvolution "Peakfit" est utilisé.

V.F Surfaces

V.F.1 BET

Cette technique permet de connaître, à partir de la quantité de gaz adsorbé, la surface spécifique des échantillons.

Différents types d'isothermes peuvent être observés:

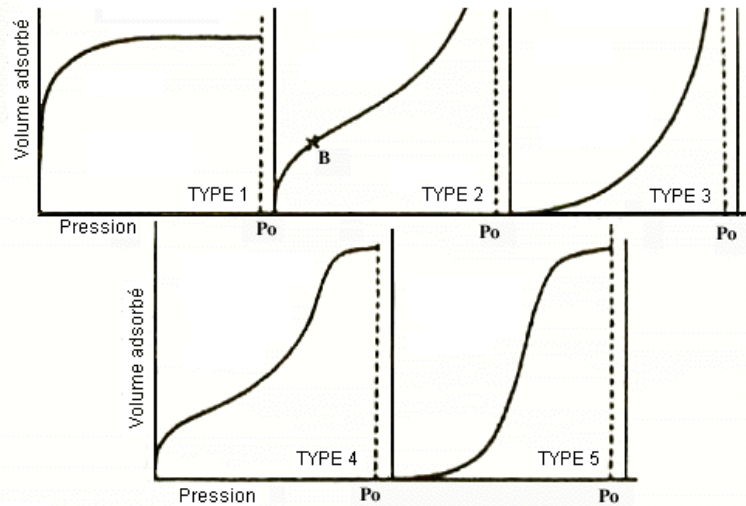


Figure V.F-1: Allure des différents comportements en adsorption

- TYPE I: Langmuir (logarithmique) courbe simple complète.
- TYPE II: Adsorption multicouche, c'est pour ce comportement que l'équation BET est utilisée
- TYPE III: Il est caractérisé par une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex. Azote adsorbé sur de la glace).
- TYPES IV et V: Ces deux types correspondent à des phénomènes de condensation capillaire. Un plateau de saturation est atteint avant l'obtention de la pression de saturation (effet d'hystérèse) montrant un retard ou une précocité.

Les isothermes de type II prévalent dans les cas d'adsorption physique de poudres avec des énergies de surface élevées. Brunauer, Emmett et Teller ont formulé l'approche mathématique expliquant le cas de multicouche.

Dans ce cas, l'énergie d'adsorption (ou la chaleur d'adsorption) est différente pour la première couche de gaz adsorbée par rapport aux autres couches successives.

L'équation est :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{V_m \cdot C \cdot P_0}$$

avec P pression à l'équilibre, P₀ pression de vapeur saturante

V volume de gaz adsorbé, V_m surface spécifique, c'est-à-dire, volume de gaz adsorbé (ramenée aux CNTP) pour former une monocouche

C paramètre d'affinité de surface entre les molécules de gaz et le solide

Ainsi, on peut obtenir la surface spécifique (V_m) et le paramètre C en représentant $P/(V(P_0-P)) = f(P/P_0)$.

Dans le cadre de l'étude comparative des caractéristiques de la surface, un paramètre de dimension fractale de surface a été calculé grâce aux isothermes d'adsorption. [Jung-2006].

L'hypothèse est que la surface possède des caractéristiques fractales selon la théorie modifiée de Frenkel-Hasley-Hill sur l'adsorption multicouche.

$$\ln\left(\frac{V}{V_{mono}}\right) = cste + A \left[\ln\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right) \right]$$

$$A = d_F - 3 \text{ (pour une grande surface couverte)}$$

avec V volume occupés par les molécules de gaz adsorbés

V_{mono} volume occupé par la monocouche adsorbé

p^o pression saturante du gaz

p pression d'équilibre d'adsorption

A coefficient exposant de loi de puissance, dépendant de d_F

d_F dimension fractale

On trace alors $\ln V$ en fonction de $\ln(\ln(p^o/p))$. Et la pente obtenue correspond à $d_F - 3$.

Appareillage

Il est disponible au sein du laboratoire, il s'agit d'un appareil « Belsorp mini » de la société BEL Japan, Inc. Cet appareil permet l'analyse simultanée de deux échantillons, avec une correction sur le volume mort effectuée en temps réel, dans un compartiment témoin. La pression de vapeur saturante est également mesurée, dans un autre compartiment, en parallèle aux échantillons et ce pour chaque point de mesure. Ainsi, la reproductibilité de l'appareil est très bonne.

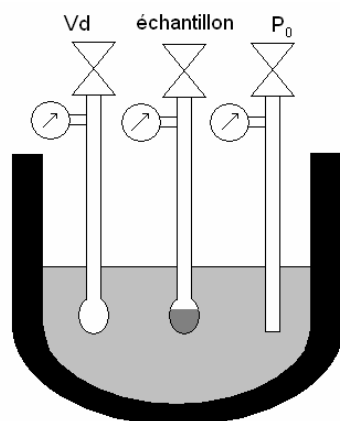


Figure V.F-2: Schéma de fonctionnement appareil BelSorp Mini

V.F.2 AFM

Principe

Le microscope à force atomique concerne tous types de matériaux (conducteurs, semi-conducteurs ou isolants).

Une pointe (cantilever) est mise en contact de la surface et est déplacée sur la surface. Les mouvements de la tête sont enregistrés par une photodiode et une carte topographique est ainsi obtenue.

Plusieurs types de forces sont impliqués dans l'interaction pointe/surface, notamment la force de van der Waals. En mode « contact », l'interaction van der Waals est fortement répulsive, la pointe est donc placée au contact de l'échantillon avec une force choisie. Une zone carrée de la surface est alors balayée ligne par ligne. On obtient au final une cartographie de la zone explorée.

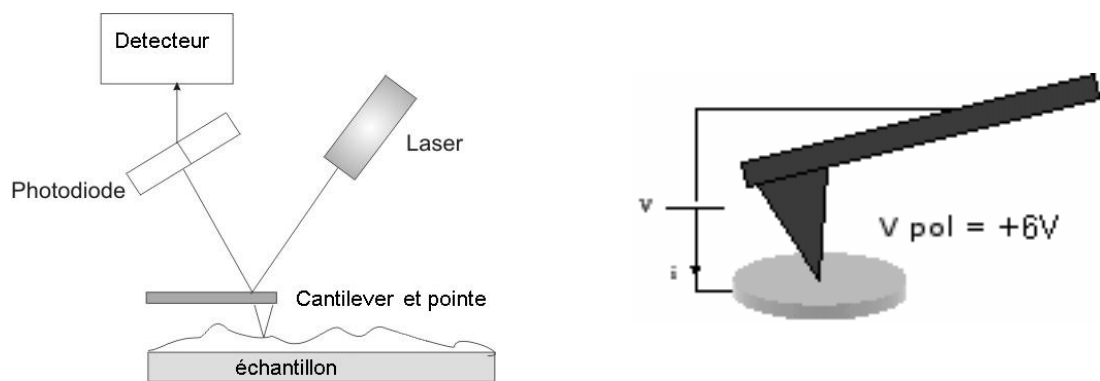


Figure V.F-3: Schéma d'un AFM (droite) - montage à pointe conductrice (gauche)

L'utilisation d'une pointe conductrice permet de mesurer la résistance "électrique" de la surface de l'échantillon. Deux images sont alors obtenues: une image topographique et une image résistive. On choisit d'appliquer une différence de potentiel entre la pointe et le support, on mesure alors le courant électrique résultant et on calcule la résistance par la loi d'Ohm $U = R.I$.

Conditions expérimentales

Au sein de l'institut, un appareil AFM classique a été utilisé en mode contact pour les images topographiques et les calculs de rugosité. Il s'agit d'un appareil "Pico SPM" de "Molecular imaging" relié à une pointe (cantilever) triangulaire de type Pyramidale (100 μ m) en nitrure de silicium ("Digital instrument") (constante de raideur $K \sim 0,6\text{N/m}$).

Grâce à une collaboration avec le Laboratoire de Génie Electronique de Paris (LGEP), les mesures AFM à pointe conductrice ont été obtenues. L'appareillage a été développé par ce

laboratoire, il ne correspond donc pas à une dénomination commerciale. Une polarisation de +6V a été appliquée sur l'échantillon pour les mesures résistives.

Calcul de rugosité

Plusieurs paramètres peuvent être calculés pour rendre compte de la rugosité de surface. Généralement, c'est la rugosité quadratique qui est comparée pour l'AFM.

Rugosité totale

$$R_t = \text{Max}[z(x, y)] - \text{Min}[z(x, y)]$$

Rugosité arithmétique

$$R_a = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{x,y} |z(x, y) - z_{\text{moyen}}|$$

Rugosité quadratique

$$R_q = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sqrt{\sum_{x,y} ((z(x, y) - z_{\text{moyen}})^2)}$$

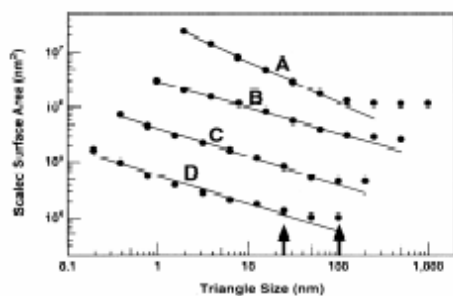
Analyse fractale

Cette analyse permet de caractériser la géométrie de la surface. La dimension de surface fractale caractérise les irrégularités de la surface de l'échantillon étudié. Une surface mathématique est modélisée pour correspondre à la surface de l'échantillon. Ainsi, la géométrie de la surface de l'échantillon est obtenue.

Le choix de la fenêtre d'observation en AFM, à la fois en taille et en nombre de pixel, est importante : en effet, l'analyse fractale sera plus ou moins fine suivant les paramètres étudiés.

Pour avoir une précision acceptable d'après Douketis et al. [Douketis-1995], un minimum de $(1024)^2$ pixels est nécessaire pour une analyse par triangulation.

On a ainsi 10 itérations pour la dimension fractale. La surface analysée peut alors être de taille $(500\text{nm})^2$ ou inférieure.



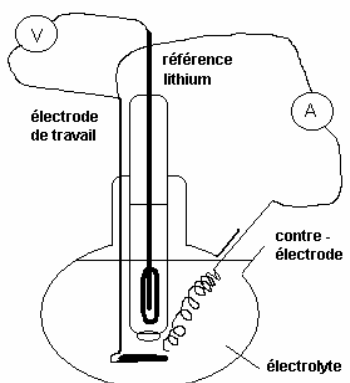
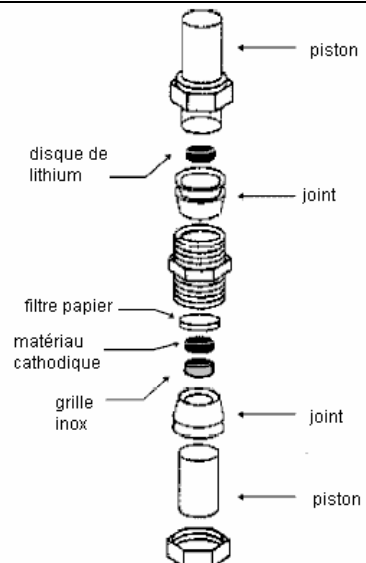
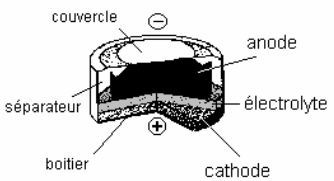
Représentation log/log pour des films rugueux d'argent, réalisé à 100K, déterminée par triangulation. domaines A= $(1\mu\text{m})^2$, D=2,75 ; B= $(500\text{nm})^2$, D=2,47; C= $(200\text{nm})^2$, D=2,51; D= $(100\text{nm})^2$, D=2,50

d'après C. Douketis et al. *Physical Review B*, **51(16)** (1995) p.11022-11031

Pour une analyse fractale par la méthode de la triangulation, la dimension fractale est obtenue en traçant le logarithme de la taille des triangles obtenue par l'analyse fractale en fonction de l'aire de la surface représentée.

V.G Électrochimie

V.G.1 Cyclages galvanostatiques

	LPCES	LECSO	CEA
électrode composite	matériau actif + graphite + noir d'acétylène téflon (dispersion évaporée) 80 / 7,5+7,5 / 5		matériau actif + graphite (SuperP) + PVDF (Solef 6020) 85 / 10 / 5 solvant : N-méthylpyrrolidone
électrolyte	LiPF ₆ éthylène carbonate + diméthylcarbonate (1/1vol)	LiClO ₄ carbonate de propylène	LiPF ₆ éthylène carbonate + diméthylcarbonate (1/1 vol)
montage			
	cellule de verre	Swagelok®	pile bouton

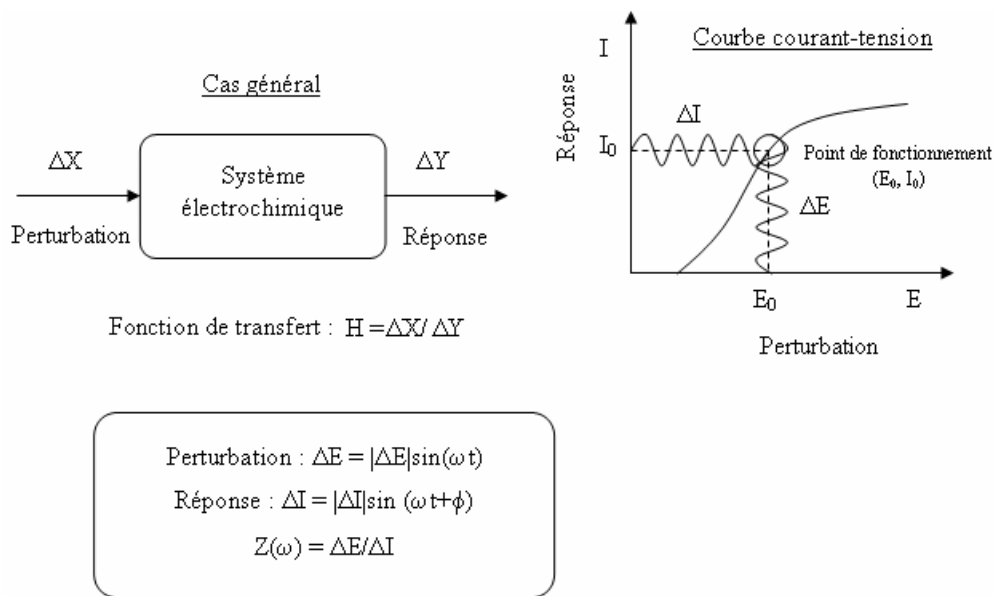
Comparaisons des conditions expérimentales utilisées

Au LPCES, les appareils Voltalab PGZ100 (Radiometer Analytical) ou VMP3 (Biologic) sont utilisés pour les cyclages courts comme pour l'impédance.

Un appareil de type « Mac Pile » est utilisé sur les sites du LECSO et du CEA de Grenoble (cyclages longs).

V.G.2 Spectroscopie d'impédance

Cette technique a été utilisée pour la première fois par J.E. Bauerle en 1969. Elle permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes. On impose une variation sinusoïdale du potentiel et on mesure la réponse en intensité du courant résultant. L'impédance électrique $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension appliquée et le courant mesuré. $Z(\omega)$ comprend une partie réelle et une partie imaginaire.



Deux représentations graphiques de fonctions de transfert sont couramment utilisées :

- l'une dans le plan de Nyquist en traçant $\text{Im}(Z) = f[\text{Re}(Z)]$
- l'autre dans le plan de Bode où sont représentés le logarithme du module de la fonction de transfert $\text{Ln}|Z|$ ainsi que la phase ϕ en fonction du logarithme de la fréquence.

Le module étant défini par :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z)}$$

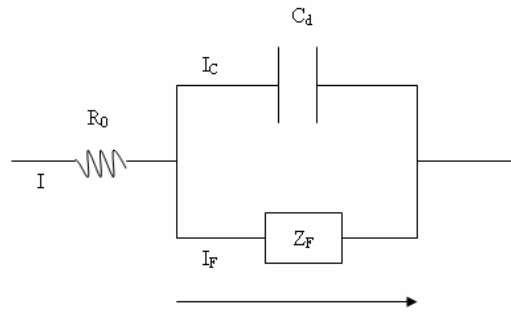
et la phase par :

$$\phi = \arctg \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}$$

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être séparés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C$$

ce qui permet l'analyse mathématique la plus simple. L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par le circuit équivalent suivant :



L'impédance totale s'écrit donc :

$$Z_T = R_0 + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_d Z_F}$$

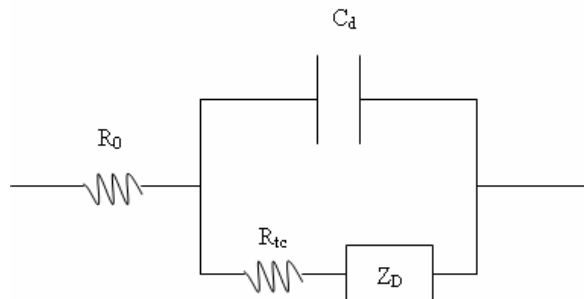
Il faut noter la présence de la résistance de l'électrolyte R_0 (chute ohmique) due à la conductivité finie de l'électrolyte. Les résistances électriques de l'électrode et des fils conducteurs sont ici considérées comme nulles.

A très hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$) la valeur de l'impédance totale correspond donc uniquement à la valeur de la résistance R_0 ($(\omega C)^{-1} \ll R_0$).

L'impédance faradique Z_F peut être représentée à son tour par un schéma équivalent plus ou moins complexe selon le processus mis en jeu :

$$Z_F = \left(\frac{\partial E}{\partial I_F} \right) + \left(\frac{\partial E}{\partial C_H} \right)_{I_F} \times \left(\frac{\partial C_H}{\partial I_F} \right) = R_{tc} + Z_D$$

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche) en parallèle avec l'impédance de diffusion :



où R_{tc} est la résistance de transfert montée en série avec l'impédance de diffusion Z_D , qui par analogie avec l'impédance des lignes de transmission fermées sur une capacité, de longueur finie δ s'écrit :

$$Z_D = \frac{Z_r + Z_c th \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}}{1 + \frac{Z_r}{Z_c} th \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}}$$

Z_c , l'impédance caractéristique, est ici l'impédance de Warburg :

$$Z_c = \left(\frac{\partial E}{\partial C} \right)_{I_f} \times \frac{1}{Fj\omega D}$$

et Z_r l'impédance de "bout de ligne" qui exprime les conditions aux limites pour $x = \delta$.

Dans le cas où la ligne électrique de transmission de longueur finie est terminée par une résistance, $Z_r = 0$ et l'impédance est donnée par l'expression :

$$Z_D = (Z_c) th \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}$$

Dans le cas où la ligne de transmission de longueur finie est terminée par une capacité, $Z_r \rightarrow \infty$ et l'impédance s'écrit :

$$Z_D = (Z_c) \frac{1}{th \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}}$$

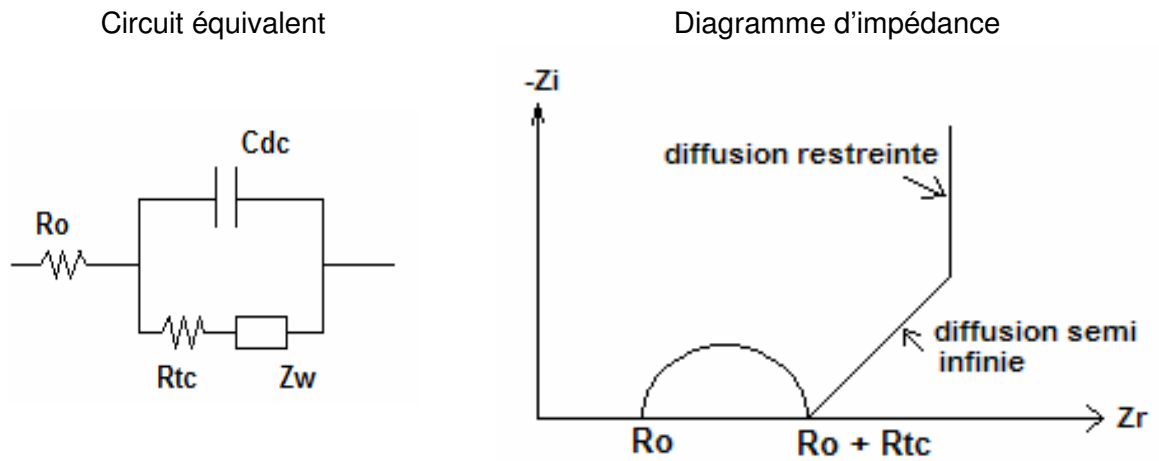
Cette technique met en évidence les facteurs limitants de tout système électrochimique.

A l'interface électrolyte/électrode, seront donc observables :

- la charge de double couche
- le transfert de charge
- la diffusion du lithium dans le matériau

La diffusion du lithium dans l'électrolyte n'est pas observée car ce n'est pas un phénomène limitant du système.

L'état de surface de l'électrode intervient également dans la réponse, la rugosité est là encore accessible par cette technique.



R_o : résistance de l'électrolyte, R_{tc} : résistance au transfert de charge

C_{dc} : capacité de double couche, Z_w : impédance de Warburg

Figure V.G-1 : Circuit équivalent et spectre d'impédance d'un transfert électronique dans un solide

Appareillage

Pour les mesures d'impédance, deux appareils sont utilisés au laboratoire : Voltalab PGZ100 et VMP3 (Biologic). Le montage utilisé est celui de la cellule de verre.

VI Références bibliographiques

- [Ait-Salah-2006] A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J.B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C.M. Julien, *Journal of the Electrochemical Society*, **153(9)** (2006) A1692-A1701 "Reduction Fe^{3+} of Impurities in LiFePO_4 from Pyrolysis of Organic Precursor Used for Carbon Deposition"
- [Al-Borno-1994] A. Al-Borno and M. B. Tomson, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **volume 58, issue 24** (1994), p.5373-5378 "The temperature dependence of the solubility product constant of vivianite"
- [Amine-1999] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Journal of Power Sources*, **81-82** (1999) p.221-223 " β - FeOOH , a new positive electrode material for lithium secondary batteries"
- [Arnold-2003] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of Power Sources*, **119-121** (2003) p.247-251 "Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique"
- [Benoit-2004] C. Benoit, rapport de stage de DEA (2004) Université Paris VI, « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques d'oxydes de fer à nanograins pour batteries au lithium »
- [Charlot-1961] G. Charlot, « Les méthodes de la chimie analytique – analyse quantitative minérale », éd. Masson et C^{ie} (1961)
- [Chung-2002] S.-Y. Chung, J. T. Bloking and Y.-M. Chiang, *Nature Materials*, **1** (2002) p.123-128, "Electronically conductive oxyhydro-olivines as lithium storage electrodes "
- [Dai-2005] D. Dai, M.H. Whangdo, H.J. Koo, X. Rocquefelte, S. Jolic, A. Villesuzanne, *Inorganic Chemistry* **44** (2005) p.2407-2413 "Analysis of the Spin Exchange Interactions and the Orderd Magnetic Structures of Lithium Transition Metal Phosphate LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) with the Olivine Structure"

- [DeChavre-1985] D.G. Chambaere, E. De Chavre, *Phys.Chem.Miner* **12** (1985) p.176-184 "The β -FeOOH to α -Fe₂O₃ phase transformation: Structural and magnetic phenomena "
- [Delacourt-2005a] C. Delacourt, J. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon and C. Masquelier, *Solid State Sciences*, **Vol.7 Issue 12** (2005) Pages 1506-1516 "Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO₄ system (0 ≤ x ≤ 1) between 25 and 370 °C"
- [Delacourt-2005b] C. Delacourt, thèse de doctorat (2005) Université de Picardie Jules Verne, "Apport de la chimie des solutions à la préparation de phosphates de métaux de transition"
- [Delacourt-2006] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics*, **117** (2006) p.333-341, "Electrochemical and electrical properties of Nb- and/or C-containing LiFePO₄ composites"
- [Doeff-2003] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon and R. Kosteckib, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6 (10)** (2003) A207-209 "Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO₄"
- [Douketis-1995] C. Douketis, Z. Wang, T. L. Haslett and M. Moskovits, *Physical Review B*, **51(16)** (1995) p.11022-11031, "Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy"
- [Funabiki-2003] A. Funabiki, H. Yasuda, M. Yamachi, *Journal of Power Sources*, **119-121** (2003) p.290-294 "Low-crystalline β -FeOOH and vanadium ferrite for positive active materials of lithium secondary cells"
- [Franger-2001] S. Franger, thèse de doctorat (2001) Université Paris VI "Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques des nouveaux oxydes de manganèse pour électrodes positives d'accumulateurs au lithium"
- [Franger-2002] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochemical and Solid-State Letter*, **5 (10)** (2002) A231-A233 "LiFePO₄ synthesis routes for enhanced electrochemical performance"
- [Franger-2002-b] S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J.-P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *Journal of Power Sources* **109** (2002) p.262-275 "Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite MnO_{1.84}·0.6H₂O"

- [Franger-2003] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Journal of Power Sources*, **119-121** (2003) p.252-257, “Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties”
- [Franger-2005] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan and J. Santos-Peña “Overview on the practical electrochemical Behaviour of optimized lithium iron phosphate” in “Recent Research Developments in Electrochemistry”, TRN Editions, Kerala (ISBN : 81-7895-183-5).
- [Gaberscek-2006] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, J. Jamnik, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 3015-3022 “Mass and charge transport in hierarchically organized storage materials. Example: Porous active materials with nanocoated walls of pores”
- [Ho-1980] C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *Journal of the Electrochemical Society* **127** (1980) p.343 “Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films”
- [Hu-2004] Y. Hu, M. M. Doeff, R. Kostecki, R. Finones, *Journal of The Electrochemical Society*, **151 (8)** (2004) A1279-A1285 “Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO₄ in Lithium Batteries”
- [Huang-2001] H. Huang, S.C Yin, L.F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4 (10)**, 2001, A170-172 “Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates”
- [Hwang-1998] K.S. Hwang et al., *Journal of Power Sources* **75** (1998) p.13-18 “Discharge-Charge characteristics and performance of Li/FeOOH(an) battery with PAN-based polymer electrolyte”
- [Islam-2005] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher and P. R. Slater, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) p.5085-5092 “Atomic-scale Investigation of Defects, Dopants and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-type Battery Material”
- [Jain-2003] J. Jain, C.J. Capozzi, J.J. Xu, *Journal of The Electrochemical Society*, **150 (6)** A806-A810 (2003) “Nanosized amorphous iron oxyhydroxyde for reversible lithium intercalation”

- [Julien-2006] C.M. Julien, K. Zhagib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane and F. Gendron, *Journal of Applied Physics* **100** (2006) 063511 "Characterization of the carbon coating onto LiFePO₄ particles used in lithium batteries"
- [Jung-2006] K.-N. Jung, S.-I. Pyun, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) p.2646-2655, "Effect of pore structure on anomalous behaviour of the lithium intercalation into porous V₂O₅ film electrode using fractal geometry concept"
- [Kanno-1996] R. Kanno, T. Shirane, and Y. Kawamoto, *Journal of the Electrochemical Society* **143(8)** (1996) p.2435-2442 "Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a New Lithium Iron Oxide, LiFeO₂, with a Corrugated Layer Structure"
- [Kostecki-2001] R. Kostecki, B. Schnyder, D. Alliata, X. Song, K. Kinoshita, R. Kötz, *Thin Solid Films* **396** (2001) p.36-43 "Surface studies of carbon films from pyrolysed photoresist"
- [Larcher-2003] D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.-B. Leriche, and J.-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical. Society*, **150**, A133 (2003) "Effect of particle size on lithium intercalation into α -Fe₂O₃"
- [Lu-2001] Chung-Hsin Lu, Shang-Wei Lin, *Journal of Power sources* 97-08 (2001) 458-460 "Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide"
- [Machefaux-2006] E. Machefaux, A. Verbaere and D. Guyomard, *Journal of Power Sources*, **157(1)** (2006) p.443-447, "Electrochemical synthesis of new substituted manganese oxides for lithium battery applications"
- [Mitov-2002] I. Mitov, D. Paneva, B. Kunev, *Thermodynamica Acta*, **386** (2002) p.179-188, "Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides"
- [Mohapatra-2005] M. Mohapatra, S.K. Sahoo, C.K. Mohanty, R.P. Das, S. Anand, *Materials Chemistry and Physics* **94** (2005) 417-422 "Effect of Ce(IV) doping on formation of goethite and its transformation to hematite"

- [Molenda-2005] J. Molenda, *Solid State Ionics*, **176(19-22)** (2005) p.1687-1694, "Electronic limitations of lithium diffusibility. From layered and spinel toward novel olivine type cathode materials"
- [Music-2003] S. Musi, S. Krehula, S. Popovi and Skoko, *Materials Letters* **57(5-6)** (2003) p.1096-1102 "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions"
- [Ni-2005] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, *Materials Letters*, **59** (2005) p.2361-2365, "LiFePO₄ doped with ions prepared by co-precipitation method"
- [Niykos-1985] L. Niykos, T. Pajkossy, *Electrochimica Acta* **30** (1985) p.1533-1540 "Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes"
- [Padhi-1997-a] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, **issue 144**, 1997, p. 1188, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries"
- [Padhi-1997-b] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Osaka and J.B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, **issue 144, n°5**, 1997, p.1609, "Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple in Iron Phosphates"
- [Pernet-1973] M. Pernet, J. Chenavas, J.C. Joubert, C. Meyer, Y. Gros, *Solid State Communications*, **Vol.13** (1973) pp.1147-1154 "Caractérisation et étude par effet Mössbauer d'une nouvelle variété haute pression de FeOOH"
- [Prosini-2001] P. P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) p.3517-3523, "Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite cathode"
- [Prosini-2003] P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) p.4205-4211, "Long-term cyclability of nanostructured LiFePO₄"
- [Ravet-2001] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Bersner, M. Gauthier, M. Armand, *Journal of Power Sources*, **97-98** (2001) p.503-507, "Electroactivity of natural and synthetic triphylite"

- [Rocquefelte-2001] X. Rocquefelte, thèse de doctorat (2001) Université de Nantes "Modélisation électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes"
- [Rousse-2003] G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chemistry of Materials* **15** (2003) p.4082-4090 "Magnetic structures of the Triphylite LiFePO_4 and of its Delithiated Form FePO_4 "
- [Scaccia-2003] S. Scaccia, M. Carewska, P. Wisniewski, P. P. Prosini, *Materials Research Bulletin*, **38** (2003) p.1115-1163, "Morphological investigation of sub-micron FePO_4 and LiFePO_4 particles for rechargeable lithium batteries"
- [Schwertmann-1991] U.Schwertmann et R.M. Cornell, "Iron Oxides in the Laboratory" (1991) VCH ISBN 3-527-26991-6
- [Shao-2005] H.-F. Shao, X.-F. Qian, J. Yin and Z.-K. Zhu, *Journal of Solid State Chemistry*, **178(10)** (2005) p.3130-3136, "Controlled morphology synthesis of $\beta\text{-FeOOH}$ and the phase transition to Fe_2O_3 "
- [Shinghal-2004] A. Singhal, G. Skandan, G. Amatucci, F. Badway, N. Ye, A. Manthiram, H. Ye, J.J. Xu *Journal of Power Sources* **129** (2004) p. 38–44 "Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices"
- [Sudakar-2003] C. Sudakar, G. N. Subbanna and T. R. N. Kutty, *Journal of Physics and Chemistry of solids* **64** (2003) p.2337-2349, "Effect of anions on the phase stability of $\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles and the magnetic properties of gamma-ferric oxide derived from lépidocrocite"
- [Srinivasan-2004] V. Srinivasan and J. Newmann, *Journal of the Electrochemical Society* **151** (2004) A1517-1529 "Discharge model for the lithium iron-phosphate electrode"
- [Tuinstra-1976] F. Tuinstra and J.L Koeing, *Journal of Chemical Physics* **53 (3)** (1976) p.1126-1130, "Raman Spectrum of Graphite"
- [Wilcox-2007] J. D. Wilcox, M. M. Doeff, M. Marcinek, and R. Kostecki, *Journal of The Electrochemical Society*, **154 (5)** A389-A395 (2007) "Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on LiFePO_4 "

Références bibliographiques

- [Wurm-2001] C. Wurm, thèse de doctorat, Université Paris Sud (2001) "Propriétés électrochimiques de phosphates et arsénates d'éléments de transition (Fe,V) synthétisés à basse température"
- [Yang-2001] S Yang, P.Y Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochemistry Communications*, **3** (2001) p.505-508, "Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes"
- [Yang-2002] S. Yang, Y. Song, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, *Electrochemical Communication* **4** (2002) p.239-244 "Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates "
- [Yonemura-2004] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, and R. Kanno, *Journal of Electrochemical Society* **151(9)** (2004) A1352-A1356, Comparative Kinetic Study of Olivine Li_xMPO_4 (M = Fe, Mn)
- [Zhukhlistov-2001] A.P. Zhukhlistov, *Cristallography Reports*, **vol.46(5)** (2001), "Crystal Structure of Lepidocrocite $\text{FeO}(\text{OH})$ from the Electron-Diffractometry Data"