

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre : 6/2019

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr : Redouan EL KHALFAOUY

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés

Sujet de la thèse :

Matériaux Phosphatés Métalliques à Vocation Énergétique pour les Batteries Lithium-ion:
Synthèse, Caractérisation Structurale et Performances Électrochimiques.

Thèse présentée et soutenue le jeudi 14 mars 2019 à 10h au Centre de conférences devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
Mehdi CHAOUCH	PES	Faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès	Président
Ali MOULINE	PES	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
Mohammed OUHAZZA	PES	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
Abdellah OULMEKKI	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
Ali LAAJEB	PH	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Examineur
Ahmed LAHSINI	PES	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Directeurs de thèse
Abdellah ADDAOU	PH	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	

Laboratoire d'accueil : Sciences et Technologies de Génie des Procédés

Etablissement : Ecole Supérieure de Technologie de Fès

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Résumé de la thèse

Ce travail de thèse est consacré à la synthèse et à la caractérisation des matériaux d'électrode positive des batteries lithium-ion. Nous nous sommes intéressés aux matériaux de type olivine et plus précisément aux Phosphates de Manganèse Lithié (LiMnPO_4), en raison de leurs importants avantages en termes de sécurité, de densité d'énergie et d'impact environnemental.

Dans la première partie de ce rapport, nous avons présenté une étude bibliographique détaillée portant, d'une part sur les enjeux et les défis du stockage et de conversion de l'énergie, et d'autre part sur les différents types de batteries, le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion et leurs propriétés structurales/électrochimiques. Une description des différentes techniques de caractérisation utilisées en particulier la diffraction des rayons-X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie Raman et les tests galvanostatiques a fait l'objet de la suite de cette partie.

La deuxième partie a été consacrée à la synthèse du composé LiMnPO_4/C par deux méthodes de la chimie douce, en l'occurrence la méthode solvothermale en présence de PEG-10000 comme solvant et source du carbone au même temps, et la méthode de combustion en solution en utilisant quatre combustibles (Urée, Glycine, PEG-10000 et Amidon). Il a été constaté que les matériaux obtenus par les deux méthodes de synthèse adoptent une structure identique à celle de phospho-olivine LiMnPO_4 . En termes de capacité spécifique, nous avons remarqué que les matériaux préparés par la méthode de combustion possèdent des performances électrochimiques améliorées. En s'appuyant sur ces résultats électrochimiques, nous avons choisi de travailler avec la méthode de combustion en utilisant simultanément la glycine comme agent combustible et l'amidon comme source pour l'enrobage au carbone.

Afin de remédier aux deux limitations majeures qui sont la faible conductivité ionique et électronique, nous avons opté, dans la troisième partie, pour la substitution partielle d'une part de lithium par le sodium et d'autre part de manganèse par les éléments de transition ; cobalt, nickel et yttrium. Pour le cas du sodium, il a été constaté que le matériau $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($x = 3\%$) possède une capacité de décharge importante de l'ordre de 137 mAh g^{-1} par rapport à celle de LiMnPO_4/C (127 mAh g^{-1}). Par conséquent, l'élément sodium pourrait être considéré comme un substitut prometteur pour une future génération des batteries lithium/sodium-ion. Quant à la substitution de manganèse par les éléments de transition cobalt, nickel et yttrium, il a été remarqué que les matériaux de cathode $\text{LiMn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ présentent les meilleures performances électrochimiques, en termes des capacités de décharge initiales, à un régime de décharge de C/20, qui sont 157 mAh g^{-1} , 139 mAh g^{-1} et 157 mAh g^{-1} , respectivement.

Nous concluons que la substitution de lithium ou de manganèse dans la structure hôte LiMnPO_4 pourrait être considérée comme une approche pour améliorer et développer les performances électrochimiques des matériaux substitués, en termes de la conductivité électronique intrinsèque, de la capacité spécifique et de la stabilité cyclique.

Mots clés : Matériaux cathodiques, Phospho-olivine, Stockage d'énergie, Combustion, Solvothermale, Batterie Li-ion.

Remerciements

Avec les bénédictions de DIEU tout-puissant, j'ai vécu un cycle de doctorat rempli de travail dur, d'échec, de succès, de challenge, de bonheur, de frustration, de motivation et d'autres nouvelles expériences uniques. J'ai eu le support total, à de nombreuses reprises, de la part de mes superviseurs, mes collègues, mes amis et ma famille pour parcourir ce difficile périple. Je prendrai quelques instants pour souligner leur soutien durant mes travaux de recherche.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à ma mère, Madame MIMOUNA EL MESSAOUDI. C'est une super femme dans ma vie. Ses sacrifices et son amour inconditionnel, son soutien constant et ses conseils pleins de sagesse m'amènent à l'accomplissement continu de mes objectifs, et sans elle je n'aurais pas pu atteindre ce niveau.

Mes plus sincères remerciements vont à mes superviseurs; M. AHMED LAHSINI et M. ABDELLAH ADDAOU, professeurs à l'École Supérieure de Technologie de Fès, pour leurs conseils, leur soutien et confiance. Ils ont dirigé ce travail avec beaucoup d'enthousiasme et d'attention, et ils m'ont toujours conseillé pour m'améliorer et donner le meilleur de moi. MERCI.

Je suis très reconnaissant de recevoir l'honneur des membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. Je remercie tout d'abord le professeur MEHDI CHAOUCH, à la Faculté des Sciences Dhar El Mahrez, qui a accepté d'examiner et de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur ABDELLAH OULMEKKI, à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteur.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur MOHAMMED OUHAZZA, à la Faculté des Sciences de Meknès, d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse.

Mes vifs remerciements vont également au professeur ALI MOULINE, à la Faculté des Sciences de Meknès, de m'avoir honoré de juger ce travail en tant que rapporteur.

Je suis extrêmement honoré par le professeur ALI LAAJEB à l'École Supérieure de Technologie de Fès pour son participation au jury en tant que examinateur. Je le remercie pour ses remarques constructives et ses discussions pertinentes dans le cadre de cette thèse.

Remerciements

Mes remerciements s'adressent également au professeur ABDELHAK KHERBECHE, directeur du Laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement (LCME), pour sa grande gentillesse.

Les stages que j'ai effectués au sein de ; * Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement à la Faculté des Sciences et Techniques, Marrakech-Maroc, ** El Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC, Madrid-Espagne, *** Département de Sciences des Matériaux et Ingénierie, Campus Iki Eylul, Université Technique d'Eskisehir, Eskisehir-Turquie, m'ont beaucoup aidé dans l'avancement des travaux de ma thèse. Ainsi, je tiens à remercier sincèrement les responsables de ces organismes, en l'occurrence ; les professeurs ISMAEL SAADOUNE, MIGUEL A. RODRIGUEZ et SERVET TURAN de m'avoir accordé ces stages au sein de leurs laboratoires,

Je remercie aussi tous les chercheurs qui ont travaillé avec moi en particulier, KHADIJA KHALLOUK, ISMAIL MAAROUF, HASNA AZIAM, ABDELHAQ NASSIRI, ILYASSE IZANZAR, NOHA SABİ, MOHAMMED SROUT, MARIA CANILLAS PÉREZ, KAMIL BURAK DERMENCI et MUSAH ADBULAI pour leur collaboration et les discussions fructueuses échangées au cours de nos réunions. Un merci spécial à mon frère et ami M. ALAE ELABED et à toute sa famille, qui m'a encouragé et orienté depuis le début.

Je tiens à remercier également tous les professeurs, mes amis et collègues du laboratoire, membres du personnel administratif et technique (M. EL MAKRINI ABDELHAY et Mme TORREIS SABAH) de l'École Supérieure de Technologie de Fès.

Pour terminer, j'exprime ma sincère gratitude à toi O&R.

A la mémoire de mon père

M. Amour EL KHALFAOUY

Résumé

Ce travail de thèse est consacré à la synthèse et à la caractérisation des matériaux d'électrode positive des batteries lithium-ion. Nous nous sommes intéressés aux matériaux de type olivine et plus précisément aux Phosphates de Manganèse Lithié (LiMnPO_4), en raison de leurs importants avantages en termes de sécurité, de densité d'énergie et d'impact environnemental.

Dans la première partie de ce rapport, nous avons présenté une étude bibliographique détaillée portant, d'une part sur les enjeux et les défis du stockage et de conversion de l'énergie, et d'autre part sur les différents types de batteries, le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion et leurs propriétés structurales/électrochimiques. Une description des différentes techniques de caractérisation utilisées en particulier la diffraction des rayons-X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie Raman et les tests galvanostatiques a fait l'objet de la suite de cette partie.

La deuxième partie a été consacrée à la synthèse du composé LiMnPO_4/C par deux méthodes de la chimie douce, en l'occurrence la méthode solvothermale en présence de PEG-10000 comme solvant et source du carbone au même temps, et la méthode de combustion en solution en utilisant quatre combustibles (Urée, Glycine, PEG-10000 et Amidon). Il a été constaté que les matériaux obtenus par les deux méthodes de synthèse adoptent une structure identique à celle de phospho-olivine LiMnPO_4 . En termes de capacité spécifique, nous avons remarqué que les matériaux préparés par la méthode de combustion possèdent des performances électrochimiques améliorées. En s'appuyant sur ces résultats électrochimiques, nous avons choisi de travailler avec la méthode de combustion en utilisant simultanément la glycine comme agent combustible et l'amidon comme source pour l'enrobage au carbone.

Afin de remédier aux deux limitations majeures qui sont la faible conductivité ionique et électronique, nous avons opté, dans la troisième partie, pour la substitution partielle d'une part de lithium par le sodium et d'autre part de manganèse par les éléments de transition ; cobalt, nickel et yttrium. Pour le cas du sodium, il a été constaté que le matériau $\text{Li}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($x = 3\%$) possède une capacité de décharge importante de l'ordre de 137 mAh g^{-1} par rapport à celle de LiMnPO_4/C (127 mAh g^{-1}). Par conséquent, l'élément sodium pourrait être considéré comme un substitut prometteur pour une future génération des batteries lithium/sodium-ion. Quant à la substitution de manganèse par les éléments de transition cobalt, nickel et yttrium, il a été remarqué que les matériaux de cathode $\text{LiMn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$ présentent les meilleures performances électrochimiques, en termes des capacités de décharge initiales, à un régime de décharge de $C/20$, qui sont 157 mAh g^{-1} , 139 mAh g^{-1} et 157 mAh g^{-1} , respectivement.

Nous concluons que la substitution de lithium ou de manganèse dans la structure hôte LiMnPO_4 pourrait être considérée comme une approche pour améliorer et développer les performances électrochimiques des matériaux substitués, en termes de la conductivité électronique intrinsèque, de la capacité spécifique et de la stabilité cyclique.

Mots clés : Matériaux cathodiques, Phospho-olivine, Manganèse, Combustion, Solvothermale, Batterie Li-ion.

Abstract

This thesis is focused on the synthesis and characterization of positive electrode materials for lithium-ion batteries. We are interested in olivine materials in particular Lithium Manganese Phosphates (LiMnPO_4), because of their important advantages in terms of safety, energy density and environmental impact.

In the first section of this report, we presented a detailed bibliographical study covering, on the one hand, the issues and challenges of energy storage and conversion, and on the other hand, the different types of batteries, working principle of lithium-ion battery and their structural/electrochemical properties. A description of the different characterization techniques involved, in particular X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and galvanostatic tests, is shown in the following of this section.

The second part was devoted to the synthesis of the LiMnPO_4/C compound by two soft chemistry methods, the solvothermal method using PEG-10000 as solvent and carbon source at the same time, and the solution combustion method using four fuels (Urea, Glycine, PEG-10000 and Starch). It was found that the materials obtained by both synthesis methods adopt an identical structure to that of phospho-olivine LiMnPO_4 . In terms of specific capacity, we have noticed that the materials prepared by the solution combustion method have an improved electrochemical performance. Based on these electrochemical results, we have opted to work with the combustion method using glycine as a fuel agent and starch as a carbon coating source.

In order to overcome the two major limitations which are the low ionic and electronic conductivity, we have opted, in the third section, for the partial substitution of lithium by sodium and manganese by the transition elements; cobalt, nickel and yttrium. In the case of sodium, it was found that the material $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($x = 3\%$) has a high discharge capacity of 137 mAh g^{-1} compared to that of LiMnPO_4/C (127 mAh g^{-1}). Therefore, the sodium element could be considered as a promising substitute for a future generation of lithium/sodium-ion batteries. Concerning the substitution of manganese by the transition elements cobalt, nickel and yttrium, it was noted that the cathode materials $\text{LiMn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ and $\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ have the best electrochemical performance, in terms of initial discharge capacities, at a C-rate of C/20, which are 157 mAh g^{-1} , 139 mAh g^{-1} and 157 mAh g^{-1} respectively.

We conclude that partial substitution of lithium or manganese in the host structure LiMnPO_4 could be considered as an approach to improve and develop the electrochemical performance of substituted materials in terms of intrinsic electronic conductivity, specific capacity and cyclic stability.

Keywords: Cathode Materials, Phospho-olivine, Manganese, Combustion, Solvothermal, Li-ion Battery.

Partie A

Figure I.1: Présentation chronologique des différents systèmes de stockage de l'énergie

Figure I.2: Comparaison des différents systèmes de stockage en fonction de la densité d'énergie massique et volumique **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.3: Dépôt dendritique de lithium dans le cas du système Li métal /LiTFSI- EC /DMC /LiFePO₄ mis en jeu après 10 cycles de charge/décharge.

Figure I.4: Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion au cours de la charge /décharge.

Figure I.5: Structure de graphite

Figure I.6: Diagramme du potentiel (vs. Li⁺/Li) en fonction de la capacité de différents matériaux d'électrodes positive et négatives

Figure I.7: Couche de passivation SEI « Solid Electrolyte Interface».

Figure I.8: Structure cristalline des trois composés lithium-insertion dans lesquels les ions Li⁺ sont mobiles à travers les cadres 2-D (lamellaire), 3-D (spinelle) et 1-D (olivine)

Figure I.9: Conductivité électrique des matériaux d'olivine LiMPO₄ (M = Fe, Ni, Co, Mn). Les nombres indiquent l'énergie d'activation (eV)

Figure I.10: Synthèses et caractérisations électrochimiques des nanotubes LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄

Figure I.11: Les courbes de charge-décharge initiale (a) et la performance cyclique (b) des échantillons LiMn_{1-x}Cr_xPO₄/C

Figure I.12: Performances électrochimiques des composites LiMnPO₄ et LiMn_{0.9}Fe_{0.1-x}Zn_xPO₄ / C (x = 0, 0.05 et 0.1): (a) courbes charge / décharge à 0.1 C; (b) capacités de décharge entre 0.1-2C

Figure I.13: Présentation de la structure cristalline des phases hétérosite (gauche), olivine (droite)

Figure I.14: Diagramme de distribution de phase pour Li_xFePO₄ (0 < x < 1) établis à partir des données DRX à température contrôlée

Figure I.15: Représentation des trois contributions expliquant le profil de voltage d'une courbe de décharge pour une électrode de LiFePO₄

Figure I.16: Illustration du procédé de préparation du matériau cathodique LiMnPO₄ par la méthode de combustion en solution

Figure I.17: Schéma du mécanisme de formation des nanostructures LiMnPO₄ sous forme de fleurs auto-assemblées avec des nanofeuillets

Figure I.18: Processus de la réaction solvothermale et formation de LiMnPO₄

Liste des figures

Figure I.19: Illustration schématique de la production de particules nano-structurées en utilisant le procédé de séchage par pulvérisation et de son appareil: (a) le mécanisme; (b) atomiseur; (c) évaporateur de solvant et (d) collecteur de particules

Figure I.20: Procédé polyol pour la production de nanoparticules LiFePO_4

Figure II.1 : Schéma simple de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon x

Figure II.2 : Graphique type de Williamson-Hall

Figure II.3: Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon et le schéma de base d'un MEB

Figure II.4: Schéma de principe des deux modes de détection (WDS et EDS) pour l'analyse des photons X réémis par l'échantillon

Figure II.5: Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon et le schéma de base d'un MET

Figure II.6: Spectre type de Raman pour le matériau LiMnPO_4

Figure II.7: Etapes de préparation, d'assemblage et configuration de la batterie (pile bouton)

Figure II.8: Voltammogramme cyclique typique où i_{pc} et i_{pa} présentent respectivement le pic de courant cathodique et anodique pour une réaction réversible

Figure II.9: Graphique type de Nyquist

Partie B

Figure I.1: Diffractogramme de Li_3PO_4 synthétisé

Figure I.2: Micrographies (MEB) du matériau synthétisé Li_3PO_4 à différents grossissements

Figure I.3: Spectre infrarouge de Li_3PO_4 synthétisé

Figure I.4: Spectre EDS du Li_3PO_4 synthétisé (dedans: composition élémentaire)

Figure I.5: Diffractogrammes du matériau LiMnPO_4 synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000 (avant traitement thermique)

Figure I.6: Micrographies (MEB) du matériau LiMnPO_4 synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000 (avant traitement thermique)

Figure I.7: Diffractogrammes du matériau LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes concentrations de PEG (après traitement thermique)

Figure I.8: Courbes de Williamson-Hall de LiMnPO_4/C obtenues avec différentes concentrations de PEG

Figure I.9: Micrographies (MEB) du matériau LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000 (après traitement thermique)

Figure I.10: Profils de charge/décharge du LiMnPO_4/C (avec 0.1M) au régime C/20

Figure I.11: Profils de charge/décharge du LMP/C (0.1M) à différents régimes allant

Liste des figures

de C/20 à 2 C

Figure II.1: Diffractogrammes de LiMnPO_4 obtenus avec différentes sources de combustible sans traitement thermique

Figure II.2: Diffractogrammes de LiMnPO_4 obtenus avec différentes sources de combustible avec traitement thermique

Figure II.3: Courbes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés sans calcination

Figure II.4: Courbes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés avec calcination

Figure II.5: Images MEB de LiMnPO_4 synthétisé avec la glycine et calciné à $700\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ à différents grossissements

Figure II.6: Image MET de LiMnPO_4/C synthétisé avec la glycine et calciné à $700\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$

Figure II.7: Spectres Raman pour le LiMnPO_4 synthétisé avec la glycine avant et après le dopage par le carbone

Figure II.8: Courbes galvanostatiques montrant le profil de charge/décharge de LiMnPO_4 obtenues à partir de différentes sources de combustibles

Figure II.9: Performances cycliques du composite LiMnPO_4/C mesurée à différents régimes de charge/décharge

Figure II.10: Diagrammes de voltampérométrie cyclique de LiMnPO_4/C enregistrés pour les différentes sources de combustible

Figure II.11: Les courbes de Nyquist du composite LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes sources de combustible

Partie C

Figure I.1: Résultats DRX de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux de sodium

Figure I.2: Résultats DRX de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux de sodium pour la plage 2θ ($20\text{-}30^\circ$)

Figure I.3: Graphes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés avec différents taux de sodium

Figure I.4: Images MEB de $\text{Li}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ à différents grossissements

Figure I.5: Images MET de $\text{Li}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ à différents grossissements

Figure I.6: Spectres Raman pour le matériau $\text{Li}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{MnPO}_4$ synthétisé avant et après le dopage au carbone

Figure I.7: Courbes de charge et décharge initiale de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ obtenues avec différents taux de sodium

Figure I.8: Performances cycliques du composite $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ mesurée à différents régimes de décharge pour tous les taux de sodium utilisés

Liste des figures

Figure I.9: Courbes CV de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ mesurées pour les différents taux de sodium

Figure I.10: Courbes de Nyquist du composite $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ synthétisé avec différentes taux de sodium

Figure II.1: Processus de synthèse par combustion en solution des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Co, Ni, Y)

Figure II.2: a) Résultats DRX de $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux de cobalt, b) Zoom sur les angles partiels élargis allant de 20 à 37°

Figure II.3: a) Résultats DRX de $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux de nickel, b) Zoom sur les angles partiels élargis allant de 20 à 32°

Figure II.4: a) Résultats DRX de $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux d'yttrium, b) Zoom sur les angles partiels élargis allant de 24 à 26.5°

Figure II.5: Courbes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés avec différents taux de cobalt (bleu) de nickel (vert) et d'yttrium (orange)

Figure II.6: Images MEB des matériaux cathodiques Co1% (bleu), Ni5%(vert) et Y1% (orange) à différents grossissements

Figure II.7: clichés MET des matériaux cathodiques Co1% (bleu), Ni5%(vert) et Y1% (orange) à différents grossissements

Figure II.8: Spectres Raman pour les matériaux Co1%, Ni5% et Y1% avant et après le dopage par le carbone

Figure II.9: Profils de charge et décharge initiale des matériaux synthétisés avec les différents rapports molaires utilisés

Figure II.10: Performances cycliques des composites synthétisés mesurées à différents régimes de décharge

Figure II.11: Courbes CV de tous les échantillons préparés avec les différents substituants (avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s)

Figure II.12: Courbes de Nyquist des composites synthétisés avec différents substituants

Partie A

Tableau I.1: Capacités spécifiques théoriques de quelques couples redox

Tableau I.2: Les sous-types des électrolytes polymères

Tableau I.3: Production minière mondial et réserves de lithium en tonne.

Tableau I.4: Performances électrochimiques des trois structures d'insertion

Tableau I.5: Résumé de quelques techniques et précurseurs utilisés pour la synthèse de LiMnPO_4

Partie B

Tableau I.1: Taille moyenne de cristallite et valeurs de déformation/contrainte de LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000

Tableau I.2: Paramètres de maille du LiMnPO_4/C synthétisé avec une concentration de PEG de 0.1M

Tableau II.1: Récapitulatif des résultats trouvés avec la méthode W-H

Tableau II.2: Performances électrochimiques initiales du LiMnPO_4 obtenues à partir de différentes sources de carburant

Partie C

Tableau I.1: Désignations de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$)

Tableau I.2: Taille moyenne de cristallite et valeurs de déformation/contrainte de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$)

Tableau I.3: Performances électrochimiques initiales du $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ obtenues avec différents taux de sodium

Tableau II.1: Dénominations des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Co, Ni, Y)

Tableau II.2: Taille moyenne de cristallite et valeurs de contrainte de $\text{LiMn}_{1-x}\text{N}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (N=Co, Ni, Y)

Tableau II.3: Performances électrochimiques initiales du $\text{LiMn}_{1-x}\text{N}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (N=Co, Ni, Y)

Introduction générale	1
Partie A	5
Chapitre I: Généralités et état de l’art	6
I. Enjeux et défis du stockage et de conversion de l’énergie	6
II. Histoire et évolution des batteries	6
III. Accumulateur de lithium	9
III.1. Historique.....	9
III.2. Les accumulateurs lithium-métal	10
III.3. Les accumulateurs lithium-polymère	11
III.4. Les accumulateurs lithium-ion.....	11
III.5. Principe de fonctionnement d’une batterie lithium-ion	11
III.6. Grandeurs caractéristiques d’un accumulateur lithium-ion	13
IV. Les matériaux utilisés dans la technologie lithium-ion	14
IV.1. Matériaux de l’électrode négative	14
IV.2. Electrolyte	17
IV.3. Matériaux actifs de l’électrode positive	19
IV.4. Structure cristallographique	28
IV.5. Comportement électrochimique	30
IV.6. Limitations de la structure phospho-olivine.....	31
IV.7. Augmentation de la conductivité électronique.....	31
IV.8. Augmentation de la conductivité ionique	32
Conclusion	39
Références bibliographiques	40
Chapitre II: Méthodes et Techniques d’analyses	50
Introduction	50
I. Méthodes de synthèse	50
II. Caractérisation structurale	50
II.1. Diffraction des rayons-X (poudre).....	50
II.2. Détermination de la taille des cristallites et de la contrainte par la méthode de Williamson-Hall	52
III. Caractérisations physico-chimiques et texturales	53
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
III.2. Analyse dispersive en énergie (EDS).....	54
III.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	55
III.4. Spectroscopie Raman	56

IV. Tests électrochimiques.....	57
IV.1. Préparation de la batterie.....	57
IV.2. Charge et décharge galvanostatique.....	58
IV.3. Voltammétrie cyclique.....	59
IV.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	60
Conclusion.....	61
Références bibliographiques	61
Partie B	64
Chapitre I: Caractérisation du matériau LiMnPO₄, synthétisé par voie solvothermale.....	65
Introduction	65
I. Synthèse des matériaux LiMnPO₄/C.....	65
II. Résultats et discussion	66
II.1. Techniques de caractérisation	66
II.2. Etude structurale et morphologique du précurseur Li ₃ PO ₄	66
II.2.1. Diffraction des rayons-X.....	66
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	68
II.2.4. Analyse dispersive en énergie (EDS).....	68
II.3. Effet de la concentration de PEG sur les propriétés structurales du matériau LiMnPO ₄ (étude avant traitement thermique).....	69
II.3.1. Diffraction des rayons-X	69
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
II.4. Effet de la concentration de PEG sur les propriétés structurales du matériau LiMnPO ₄ (étude après traitement thermique).....	71
II.4.1. Diffraction des rayons-X	71
II.4.2. Affinement de profil par le programme FullProf	74
II.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	74
II.4.4. Charge / décharge galvanostatique.....	75
Conclusion.....	77
Références bibliographiques	78
Chapitre II: Caractérisation du matériau LiMnPO₄, synthétisé par combustion	80
Introduction	80
I. Synthèse du matériau LiMnPO₄.....	80
II. Caractérisations structurales et mesures électrochimiques.....	81
III. Résultats et discussion	81

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	81
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
III.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	85
III.4. Spectroscopie Raman	86
III.5. Mesures Electrochimiques	87
Conclusion.....	92
Références bibliographiques	93
Partie C	96
Chapitre I : Caractérisation du matériau $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$, synthétisé par combustion	97
Introduction	97
I. Synthèse des matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ ($x=0.0, 0.01, 0.03, 0.05$)	97
II. Caractérisations structurales et électrochimiques.....	98
III. Résultats et discussion	99
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	99
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET).....	101
III.3. Spectroscopie Raman	103
III.4. Mesures électrochimiques.....	103
Conclusion.....	107
Références bibliographiques	108
Chapitre II : Caractérisation des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ et Y), synthétisés par combustion	110
Introduction	110
I. Synthèse des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Y}$).....	110
II. Résultats et discussion	112
II.1. Caractérisation par diffraction des rayons-X	112
II.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	116
II.3. Caractérisation par microscopie électronique à transmission	118
II.4. Caractérisation pas spectroscopie Raman	119
II.5. Mesures Electrochimiques	120
Conclusion.....	128
Références bibliographiques	129
Conclusion générale et Perspectives	131

Introduction générale

Aujourd'hui le monde est fortement engagé dans une logique de consommation énergétique croissante, grâce à la croissance rapide de la population ainsi que l'accroissement des besoins humains au niveau des échanges d'information et avec le temps cette consommation va encore augmenter. A ce constat s'ajoutent deux phénomènes incontournables : le changement climatique et l'épuisement des ressources en énergies fossiles. Afin de remédier à ces deux problèmes le recours aux énergies renouvelables est la meilleure solution pour sauver notre planète.

Actuellement tout le monde est impliqué, d'une manière ou d'autre, dans la stratégie internationale de changement climatique. La preuve est la 22^{ème} Conférence des Nations Unies sur les changements climatiques (COP22) [1] organisée à Marrakech-Maroc en Novembre 2016 et qui était qualifiée comme une conférence d'action, d'innovation et du partage des solutions, qui doit contribuer à la mise en œuvre des résultats de la COP21, organisée à Paris-France en décembre 2015, ce dernier était qualifié d'historique car c'était le premier accord pour le climat qui engage l'ensemble des pays de la planète [2]. Cet accord marque un tournant vers un nouveau monde. Il confirme l'objectif de maintenir le seuil d'augmentation de la température au dessous de 2°C, et ça ne peut pas être réalisé sans diminution d'utilisation des énergies fossiles qui produisent les gaz à effet de serre et surtout le CO₂ provenant du transport et de la production d'énergie, le CH₄ et le N₂O émanant des industries pétrolières, etc. Il est donc important de mettre l'accent sur l'utilisation efficace des énergies renouvelables (solaire, éolienne, géothermique, biomasse, etc.), qui sont des énergies à faible empreinte CO₂, propres et inépuisables.

Un autre problème est la manière de convertir et/ou stocker ces énergies renouvelables de façon efficace et peu coûteuse. Différentes pistes de recherche prometteuses sur la conversion de l'énergie solaire sont actuellement poursuivies, mais leur temps de maturation reste très incertain. L'autre difficulté repose sur leur intermittence, qui entraîne de larges fluctuations d'énergie délivrée, car, bien évidemment, ni le vent souffle ni le soleil brille sur commande. Il est donc impératif d'inventer de nouvelles technologies de stockage de l'énergie capables de délivrer l'énergie quand on en a besoin et pouvant s'adapter aux applications réseaux afin de mieux gérer les ressources en énergies renouvelables de notre planète. De façon similaire, le passage des véhicules thermiques aux véhicules électriques à batterie (VEB) et aux véhicules électriques hybrides (VEH), en vue de diminuer les émissions de CO₂, nécessite une

énergie embarquée pour assurer l'autonomie suffisante du véhicule, cette dernière requiert ainsi, des systèmes de stockage performants.

L'une des meilleures façons de stockage est de convertir l'énergie chimique en énergie électrique puisque toutes les deux partagent le même vecteur dit l'électron. Les dispositifs électrochimiques capables d'effectuer une telle conversion, sont connus sous les noms de piles à combustibles, supercondensateurs et batteries ou accumulateurs.

Les accumulateurs, peuvent délivrer/stocker l'énergie afin de la restituer sous forme électrique sur la base de réactions d'oxydo-réduction réversibles. Ils sont constitués de deux électrodes (négative et positive) plongeant dans un électrolyte conducteur ionique et isolant électronique. On dit qu'un accumulateur est un générateur secondaire lorsqu'il est rechargeable, dans le cas inverse, on parle de pile ou de générateur primaire.

Parmi les systèmes rechargeables les plus prometteuses, on trouve les batteries lithium-ion qui sont imposées sur le marché des applications portables et de transports, au début des années 1990 par Sony [3], en raison de leur haute densité d'énergie ainsi que de leur autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits. Il est important de noter que jusqu'à maintenant, les matériaux d'électrodes présents dans les batteries Li-ion sont principalement le LiCoO_2 comme électrode positive et le graphite comme électrode négative.

Actuellement et depuis quelques années, de nombreux groupes de recherche travaillaient pour trouver des alternatives à l'électrode de cathode. Les matériaux de structure olivine LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \dots$) sont les plus étudiés en raison de leurs avantages. Les résultats de ces études avaient conduit à la commercialisation de LiFePO_4 en 2006 par la compagnie A123 Systems [4], et jusqu'aujourd'hui ce type de matériaux est considéré comme une technologie de choix pour les applications véhicules électriques, réseaux et autres applications industrielles.

La plupart des recherches sur l'état de l'art et les projets de recherche en cours dans le domaine de stockage de l'énergie/batterie sont axés sur le développement de matériaux d'électrode, selon les directions suivantes:

1. Exploration de nouveaux matériaux électrochimiquement actifs avec une densité énergétique et une densité de puissance élevées.
2. Développement de nouvelles méthodes de synthèse ou amélioration des systèmes existants pour obtenir des électrodes de structure unique/pure.

3. Comprendre le mécanisme des réactions et les corrélations fondamentales entre la structure des matériaux et la performance électrochimique.

4. Amélioration de la performance électrochimique des matériaux d'électrodes via diverses stratégies, telles que l'utilisation de nanostructures, le dopage, le revêtement de surface et l'ajout des nouveaux additifs et liants électrolytiques.

5. Fabrication d'électrodes avec architectures macroscopiques et conception d'une technologie d'assemblage de cellules souhaitable.

D'une façon générale, le développement d'une batterie avec les performances électrochimiques souhaitées, passe essentiellement par la recherche de meilleurs matériaux d'électrodes (cathodes, anodes) et de nouveaux électrolytes qui constituent le cœur de tout dispositif électrochimique.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la synthèse des matériaux d'électrodes positives. Nous nous sommes intéressés aux matériaux de type olivine et plus précisément aux Phosphates de Manganèse Lithié (LiMnPO_4) en raison de leurs importants avantages en termes de sécurité, de capacité massique et d'impacte environnemental. Le premier objectif de cette thèse est de déterminer les meilleures conditions de synthèse (éco-efficace). Différentes techniques d'analyse comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infra Rouge, la Microscopie Electronique à Balayage MEB et la Microscopie Electronique à Transmission MET ont été utilisées afin de définir et de comprendre les caractéristiques de matériau étudié. Le deuxième objectif est de mener une étude détaillée sur les performances électrochimiques pour déterminer la capacité spécifique, la cyclabilité et autres paramètres.

Ce rapport de thèse s'articule en trois parties :

La partie A est consacrée aux rappels historiques des différents types de batteries, le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion, ainsi qu'aux grandeurs caractéristiques de cette dernière. Nous présenterons aussi les principaux types d'électrodes positives, négatives et les différents électrolytes étudiés/utilisés dans les batteries Li-ion. Dans un deuxième temps une illustration sur les différentes méthodes et techniques d'analyse utilisées tout au long de cette étude a été entamée, dans le but de caractériser les matériaux synthétisés afin d'obtenir des phases pures, de comprendre leurs structures cristallographique/morphologique, leurs performances électrochimiques.

Introduction générale

La partie B se focalise sur la synthèse de la phase recherchée LiMnPO_4 via deux méthodes de synthèse; solvothermale et combustion en solution dont le souci est d'obtenir une phase pure du matériau étudié avec les performances souhaitées.

La partie C porte sur une étude de l'effet de la substitution partielle au sein de la structure hôte LiMnPO_4/C , d'une part de l'élément alcalin lithium par le sodium, et d'autre part de l'élément de transition manganèse par le cobalt, le nickel et l'yttrium.

Enfin, nous terminerons par citer les conclusions générales des principaux résultats obtenues de cette thèse avec les perspectives envisagées.

Partie A

**Synthèse Bibliographique, Méthodes &
Techniques Expérimentales**

Chapitre I: Généralités et état de l'art

I. Enjeux et défis du stockage et de conversion de l'énergie

Tout le monde s'accordera à dire que l'approvisionnement et la gestion de l'énergie sont les plus grands défis que le XXI^e siècle soumet à l'humanité. La protection de l'environnement est aussi l'une de nos préoccupations quotidiennes. L'épuisement des réserves en énergies fossiles et l'amplification de l'effet de serre consécutif à l'émission de CO₂ issu de leur combustion rendent la question de notre dépendance en énergie plus inquiétante. La situation est plus grave que ça, surtout avec la croissance démographique, qui s'accroît encore, et le développement socio-économique, technologique rapide, chose qui va augmenter les besoins en énergie de l'humanité. Cette situation ferait augmenter la concentration atmosphérique en CO₂ si on continu à utiliser les énergies fossiles ; et ça engendra un réchauffement climatique plus important. Pour limiter cette tendance, une contribution des sources d'énergie verte neutres en carbone est nécessaire.

Un autre enjeu à relever est l'intermittence et la production déconcentrée d'une importante part des énergies renouvelables, qui exige d'apporter des solutions de stockage de ces énergies dans le but de garantir leur transport et leur distribution par les réseaux dans des conditions optimales afin de pallier le décalage entre la demande et la production. Les différentes hypothèses et stratégies élaborées dans ce sens sont en général ; l'amélioration de l'efficacité énergétique, l'économie d'énergie et le développement des sources d'énergie renouvelables durables en privilégiant les énergies non productrices de gaz à effet de serre et les plus respectueuses de l'environnement. Quel que soit le degré d'efficacité de ces stratégies, on devra garder en mémoire qu'il est toujours préférable d'économiser de l'énergie que d'en produire.

II. Histoire et évolution des batteries

Les cellules électrochimiques de première génération ont été découvertes par Luigi Galvani en 1790 et Alessandro Volta en 1800. Galvani a cru que les animaux pouvaient produire de l'électricité, et Volta a affirmé que l'électricité pourrait être produite à partir d'une «pile voltaïque». Les deux théories impliquaient deux métaux différents, tels que le zinc, l'argent et le cuivre [5]. En 1866, Georges-Lionel Leclanché met en avant son concept cellulaire, dans lequel la cellule contient une tige de zinc comme anode, un mélange oxyde de manganèse-carbone comme cathode, et le chlorure d'ammonium aqueux comme électrolyte

pour former une batterie. La découverte de Leclanché a favorisé le développement des batteries primaires connues sous le nom de zinc-carbone et de cellules alcalines. Dans le même temps, la première batterie rechargeable, la batterie au plomb-acide, a été inventée par Gaston Planté en 1859. Lorsque l'évolution de la batterie a continué au vingtième siècle, plusieurs types de batterie rechargeable ont été découverts, y compris la batterie de nickel-cadmium par l'ingénieur suédois Waldmar Jungner en 1901, la batterie de nickel-fer par Thomas Edison en 1901 et le nickel-métal hydrure en 1975. Afin d'augmenter la densité d'énergie, le développement de la batterie est passé du zinc au lithium à cause de son équivalent électrochimique, le plus élevé parmi tous les métaux et la forte capacité spécifique théorique. Dans les années 1970, la batterie au lithium a été développée, stimulée par la demande croissante de dispositifs électriques, tels que les montres, la calculatrice et les caméras. La batterie de lithium commerciale a utilisé le dioxyde de manganèse comme cathode et a été fabriquée dans une version de type pièce de monnaie qui était bien adaptée aux dispositifs électriques.

Une percée a été obtenue par le concept de soi-disant intercalation électrochimique. On a constaté que les composés de métaux de transition, tels que le sulfure de titane, peuvent échanger des ions lithium à travers la structure en couches. En 1972, Exxon a entrepris un grand projet de développement de la batterie $\text{TiS}_2\text{-Li}$, utilisant du perchlorate de lithium dans le dioxolane comme électrolyte [6]. Ce système de batterie a fait face à des défauts de fonctionnement, cependant, causés par le dépôt de lithium inégal (dendritique), qui a empêché un fonctionnement fiable et durable. En 1980, Goodenough a découvert la famille des composés Li_xMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) comme matériaux cathodiques, qui peuvent être considérés comme des «sources de lithium» pour fournir des ions lithium à l'électrode d'intercalation négative [7]. Le concept de système de batterie où les ions de lithium peuvent transférer entre les deux électrodes d'intercalation a été appelé «lithium rocking chair battery». Le concept a été utilisé pour l'application pratique de graphite / LiCoO_2 par Sony en 1991 [3], et ce nouveau type de batterie renommé comme la batterie au lithium-ion, qui a eu un fort impact dans le monde entier en raison de la haute tension de fonctionnement. Le schéma (**figure I.1**) ci-dessous illustre les différents systèmes de stockage depuis le premier modèle.

Chapitre I : Généralités et état de l'art

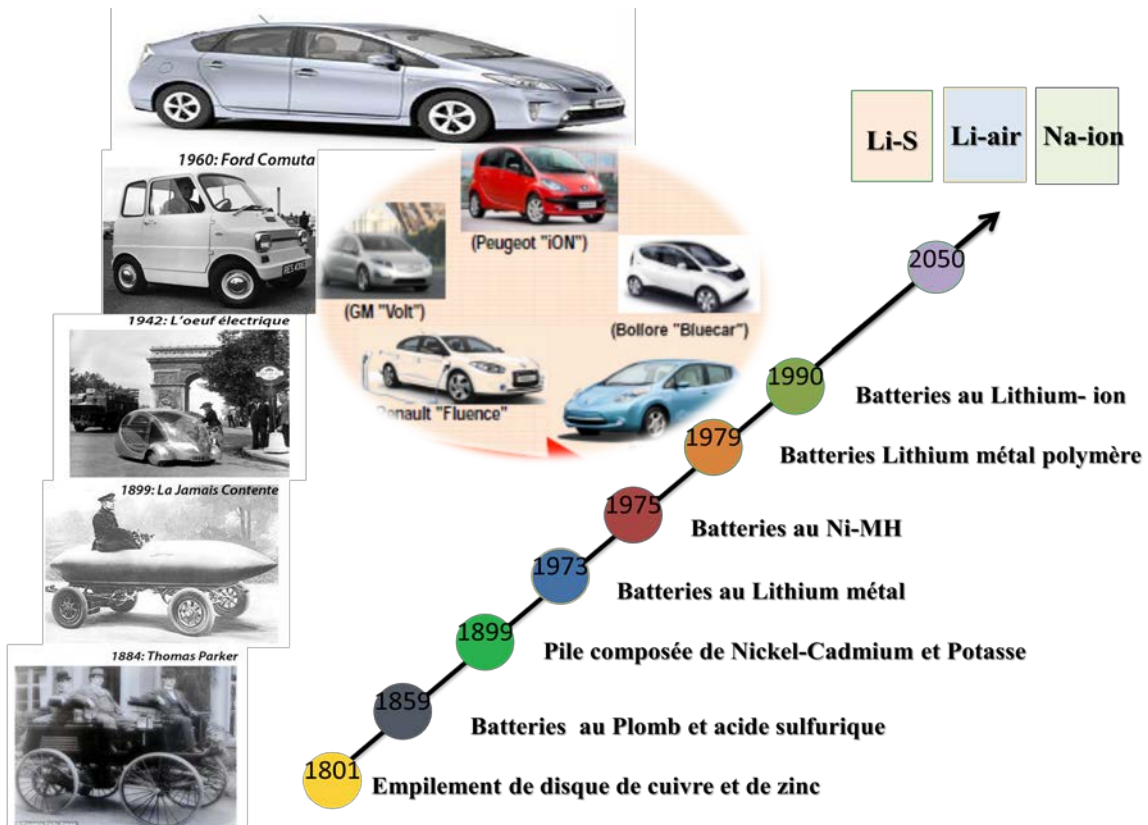


Figure I.1: Présentation chronologique des différents systèmes de stockage de l'énergie

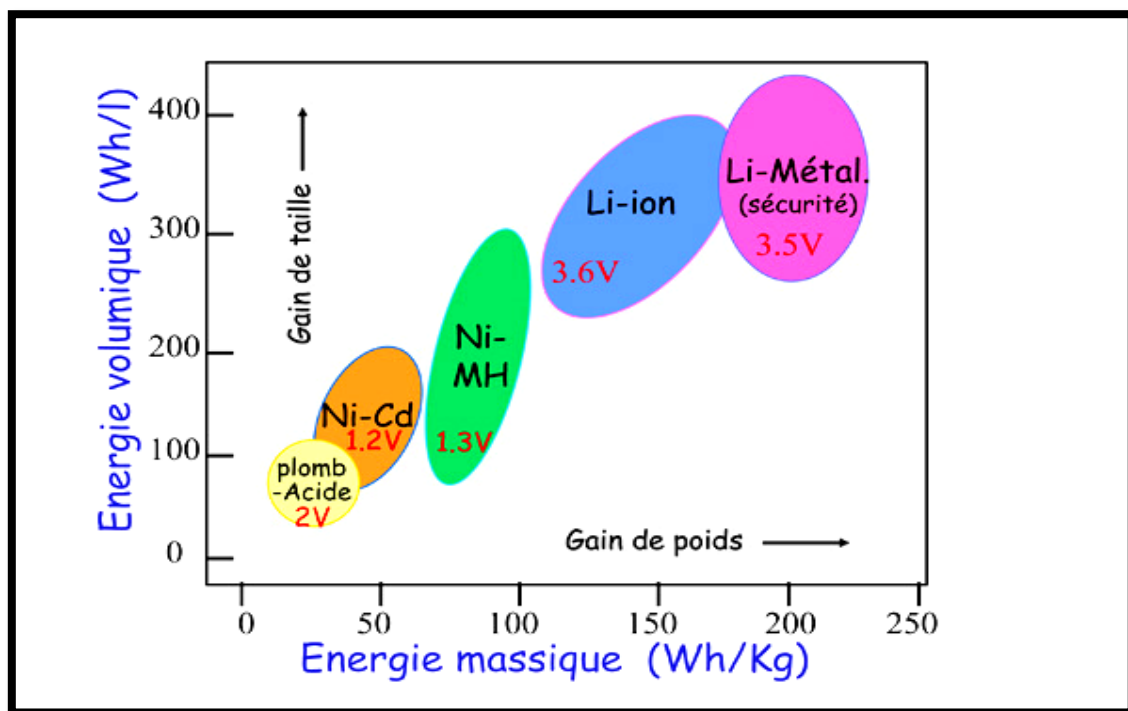


Figure I.2: Comparaison des différents systèmes de stockage en fonction de la densité d'énergie massique et volumique [8]

La comparaison de ces différents systèmes, **figure I.2**, montre que les technologies à base de lithium sont les plus performantes en termes de densité d'énergie. Cela est dû au fait que le lithium est non seulement l'un des métaux les plus électropositifs (c'est-à-dire, favorisant des potentiels élevés) mais a aussi une faible masse molaire (ce qui est un avantage en terme de capacité massique).

Aujourd'hui, beaucoup de recherches sont accordés à ce qu'on appelle les batteries 'Li-ion avancées' qui présentent une densité énergétique pratique de l'ordre de 200 Wh/kg. D'autres systèmes dits en milieu 'non-aqueux' subissent aussi un grand intérêt qui sont: le lithium-soufre et le lithium-air, ces derniers présentent une grande densité d'énergie supérieure à celle de système Li-ion et qui peuvent atteindre plus de 200 Wh/kg et 300Wh/kg respectivement.

D'autre part les ressources limitées de l'élément lithium nécessitent des alternatives. Ces derniers doivent être des éléments plus disponibles avec une grande abondance, un faible coût et un potentiel redox très approprié. Le sodium semble très prometteur dans les applications du stockage de l'énergie à cause de sa grande abondance, son faible coût et son potentiel qui est de l'ordre de -2.71V par rapport à l'ESH. Ce qui a donné naissance à ce qu'on appelle les batteries Na-ion, Cette technologie a émergé à la fin des années 70 et au début des années 80 par les groupes de Delmas et Whittingham.

III. Accumulateur de lithium

III.1. Historique

La miniaturisation de l'accumulateur est devenue nécessaire avec l'évolution continue des systèmes portables. Les générateurs électrochimiques à base de lithium sont de bonnes alternatives grâce aux caractéristiques physico-chimiques de l'élément lithium [8]. Ce dernier est le métal le plus léger et le plus réducteur du tableau périodique, avec une masse molaire de 6.941 g/mol et une masse volumique de 0.53 g/cm³, ce qui lui permet d'atteindre une énergie spécifique supérieure à celle des autres systèmes, ainsi qu'une capacité spécifique plus élevée que celle des autres couples redox [9, 10] (**Tableau I.1**).

Tableau I.1: Capacités spécifiques théoriques de quelques couples redox [9,10]

Couple redox	Ag ⁺ /Ag	Pb ²⁺ /Pb	Cd ²⁺ /Cd	Ni ³⁺ /Ni ²⁺	Na ⁺ /Na	Li ⁺ /Li
Capacité spécifique [Ah/Kg]	249	258	477	913	1165	3870

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

III.2. Les accumulateurs lithium-métal

Le premier accumulateur au lithium ; $\text{Li}_x\text{TiS}_2/\text{Li}$, a été commercialisé en 1976 par Whittingham [11]. Il est constitué de lithium métallique comme électrode négative, d'un métal de transition de structure lamellaire TiS_2 comme électrode positive et d'un milieu électrolytique organique. L'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative rend les accumulateurs Li-métal moins performants à cause des problèmes de sécurité liés à sa grande réactivité avec l'électrolyte. De plus, au bout de quelques cycles de recharge, les ions Li^+ se déposent à l'électrode et tendent à s'agglomérer de façon irrégulière, cela forme des dendrites, **figure I.3**, entraînant des court-circuits entre l'anode et la cathode. Par conséquent, la performance de l'accumulateur au niveau de la capacité et du cyclage est largement réduite. La combustion rapide du lithium, provenant du dépôt dendritique qui engendre un court-circuit interne et un échauffement de l'accumulateur, entraîne par la suite l'explosion de ce dernier [12, 13].

Les recherches sont orientées par la suite vers l'amélioration de la sécurité au niveau de l'interface anode/électrolyte. Ce qui a donné naissance à deux nouveaux types d'accumulateurs ; l'accumulateur Li-polymère, qui utilise un électrolyte polymère à la place de l'électrolyte liquide [14], et l'accumulateur Li-ion qui substitue le lithium métallique par un composé d'insertion du lithium au niveau de l'électrode négative [15, 16].



Figure I.3: Dépôt dendritique de lithium dans le cas du système Li métal /LiTFSI- EC /DMC /LiFePO₄ mis en jeu après 10 cycles de charge/décharge.

III.3. Les accumulateurs lithium-polymère

L'accumulateur Lithium Métal-Polymère (LMP) est un système entièrement solide, formé de deux électrodes séparées par un milieu électrolytique polymère solide constitué d'un sel de lithium solvato par un copolymère de haute masse molaire souvent à base de polyoxyde d'éthylène (POE) afin de limiter la formation de dendrites.

Ce dispositif se caractérise par son faible poids et sa flexibilité, sa grande stabilité et une grande sécurité due à l'absence de liquide volatil, ce qui élimine les risques de fuite et d'inflammabilité. Mais l'inconvénient principal est lié au coût de fabrication, qui est plus élevé que celui de l'accumulateur lithium-ion et à leur faible conductivité ionique à basse température.

III.4. Les accumulateurs lithium-ion

Afin de remédier au problème de la formation de dendrites à la surface de l'électrode négative de l'accumulateur lithium-métal et à celui de la résistivité des milieux électrolytiques polymères, R. Yazami et al ont proposé, en 1980, d'intercaler électrochimiquement le lithium dans le carbone [17, 18]. Des recherches ont été entreprises sur un nouveau genre d'accumulateur de type « rocking-chair », ou lithium-ion [19, 20], dans laquelle l'anode à base de carbone tel que le graphite, et la cathode sous forme d'une structure-hôte permette de désintercaler / réintercaler réversiblement les ions lithium.

III.5. Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion

Un accumulateur lithium-ion est un système constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte, ce dernier étant un conducteur ionique et un isolant électronique. Le principe de fonctionnement de cette batterie est basé sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique à travers deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Le fonctionnement d'une batterie Li-ion est illustré sur la **figure I.4**.

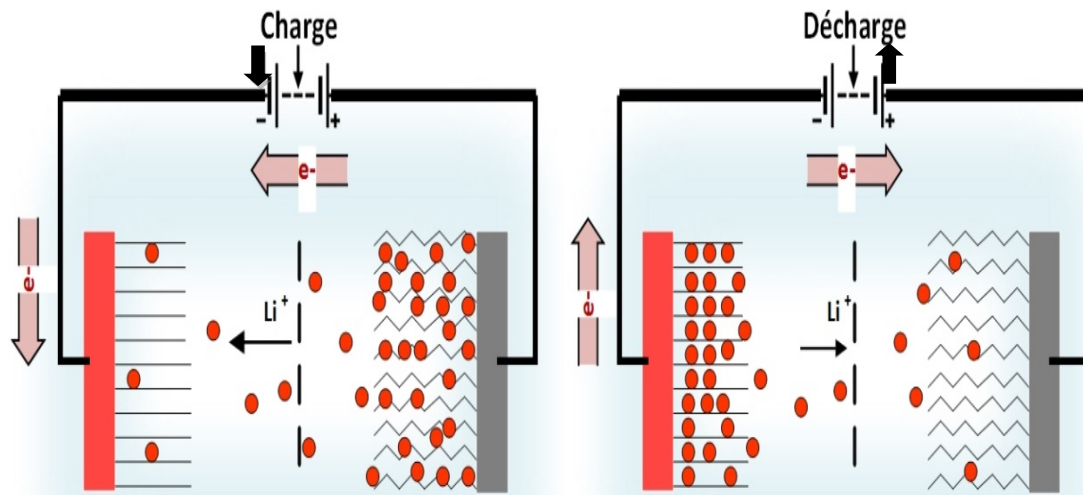
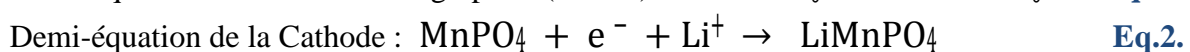
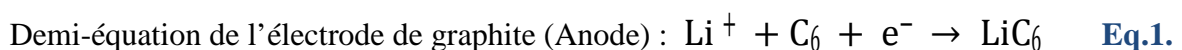
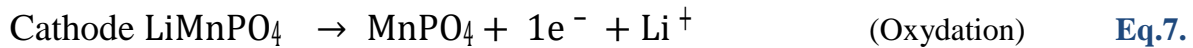
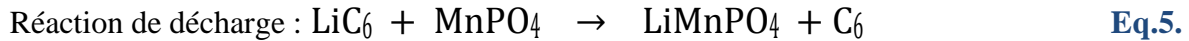


Figure I.4: Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion au cours de la charge /décharge.

Au cours de la décharge, l'anode assure la fourniture des ions Li^+ par oxydation électrochimique. Ces ions migrent vers la cathode en traversant le milieu électrolytique, caractérisé par une bonne conductivité ionique et une mauvaise conductivité électronique, et viennent s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau de cathode. La diffusion de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est associé au passage d'un électron dans le circuit externe produit par l'oxydation de l'anode. Ce processus électrochimique génère ainsi un courant électrique et libère une densité d'énergie spécifique, proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium intercalé dans le matériau de cathode.

Pendant la charge, le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons, ce qui induit des réactions redox aux deux électrodes. La cathode assure la fourniture des ions Li^+ par oxydation électrochimique du matériau de cathode. Ces ions migrent vers l'anode en traversant le milieu électrolytique et viennent s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau de l'anode.





III.6. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur lithium-ion

Les grandeurs caractérisant la performance d'une batterie sont notamment :

- ❖ **La Capacité (ou charge électrique) Q** est la quantité d'électricité emmagasinée par l'accumulateur (quantité d'électricité fournie). Elle est donnée par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I. dt \quad \text{Eq.9.}$$

Où :

I(A) : le courant qui traverse le générateur.

t(h) : la durée du passage du courant en cas de charge ou de décharge.

Elle peut être exprimé en Ah ou mAh ou encore en capacité massique, en capacité surfacique ou en capacité volumique. Cette capacité diminue au fur et à mesure de la vie de l'accumulateur.

On peut calculer, à l'aide de l'équation de Faraday, le nombre de moles d'électrons Δx insérés par unité formulaire dans le matériau actif, qui est souvent assimilé au nombre d'ions Li^+ insérés par mole de même matériau :

$$Q = \frac{I.t}{m} = \frac{\Delta x.F}{3600.M} \quad \leftrightarrow \quad \Delta x = \frac{3600.M.I.t}{F.m} \quad \text{Eq.10.}$$

Où :

Q (Ah/g) : la capacité massique.

m (g) : la masse active du matériau actif.

M (g/mol) : la masse molaire du matériau actif.

Δx : le nombre d'électrons insérés par mole de matériau actif.

F : la constante de Faraday = 96500 C

- ❖ **L'énergie stockée dans la batterie W** est égale à sa charge électrique Q multipliée par la tension moyenne U sous laquelle cette charge est déchargée, exprimée en Wh.

$$W = Q \cdot U = \int_0^t U \cdot I \cdot dt \quad \text{Eq.11.}$$

Où :

U(V) : la tension du générateur.

I (A) : le courant qui travers le générateur.

t(h) : la durée de passage de courant.

- ❖ **La Puissance P** : La puissance d'un générateur électrochimique est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps et s'exprime par la relation suivante:

$$P = \frac{W}{t} \quad \text{Eq.12.}$$

- ❖ **La Cyclabilité ou durée de vie** : c'est le nombre de fois que la batterie est chargée et déchargée sans qu'elle perde plus de la moitié de sa capacité initiale. Cette grandeur est liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place et elle est très importante du point de vue applications.
- ❖ **L'Efficacité** : elle correspond à la fraction d'énergie électrique stockée dans la batterie Li-ion pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge.

IV. Les matériaux utilisés dans la technologie lithium-ion

Le développement des nouveaux matériaux d'électrode positive et négative doit principalement répondre aux critères énergétiques, environnementales et économiques afin de faire face, d'une manière éco-efficace, aux augmentations en besoin des batteries qui ne cessent pas d'accroître rapidement.

IV.1. Matériaux de l'électrode négative

Les matériaux d'anode et de cathode utilisés actuellement et les plus étudiés pour la prochaine génération des batteries lithium-ion sont présentés dans la **figure I.6**. Dans un premier temps, une anode de lithium métallique est considérée comme l'électrode la plus

favorable pour un accumulateur au lithium grâce à ses nombreux avantages, en particulier sa forte énergie massique théorique qui de l'ordre de 3870 mAh/g. En plus, c'est le métal le plus réducteur avec un potentiel standard de -3.04 V (à 25°C) par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène (ENH). Mais ses inconvénients ; notamment sa forte réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de l'humidité et la formation de dendrites lors des cyclages décharge/charge effectués en présence d'un électrolyte liquide, orientent la recherche vers les matériaux d'insertion y compris les matériaux carbonés, les oxydes de métaux de transition, les sulfures métalliques, les oxydes de silicium, d'étain, de germanium et de titane. Ces matériaux généralement devraient avoir :

- i. Un potentiel proche de celui du lithium métallique
- ii. Une bonne réversibilité de la réaction d'insertion après un cyclage
- iii. Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte
- iv. Une bonne conductivité électronique et ionique

Les composés d'insertion carbonés sont ensuite identifiés comme un remplaçant potentiel de l'anode en lithium métallique en raison de leur faible coût et de leur bas potentiel standard qui est de l'ordre de 0.2 V par rapport au lithium et la bonne stabilité structurale lors de cyclage.

Le graphite, **figure I.5**, est le matériau d'anode commercial le plus couramment utilisé pour les batteries au lithium-ion en raison de son faible coût, de son faible potentiel de travail et de sa longue durée de vie. Les ions lithium s'intercalent ou se désintercalent entre les couches graphitiques à environ 0.1 V par rapport au Li^+/Li , formant un composé LiC_6 , qui est proche de la tension du lithium métallique. La capacité de charge théorique du graphite est de 372 mAh/g. Le coefficient de diffusion des ions lithium dans le graphite est inférieur à $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, ce qui entraîne une faible densité de puissance [21].

La grande stabilité de ce matériau est causée par une couche de passivation obtenue lors de l'insertion du lithium dans les feuillets de graphite au cours du cyclage électrochimique. Ce phénomène, nommé aussi SEI (Solide Electrolyte Interphase) **Figure I.7**, provient de la réduction électrochimique irréversible de l'électrolyte. Cette couche de passivation produit une capacité irréversible liée à la consommation de lithium. Ce film passivant doit être perméable aux ions lithium et imperméable aux autres composants de l'électrolyte en isolant le carbone du milieu électrolytique [22].

Afin de créer plus de sites ou d'espace pour le stockage au lithium, des matériaux carbonés avec des structures différentes, comme des fibres unidimensionnelles (telles que des fibres, des fils et des nanotubes de carbone), bidimensionnels (tels que le graphène) et des matériaux carbonés poreux (y compris les carbones macroporeux avec une taille de pores > 50 nm, carbones mésoporeux avec une taille de pores entre 2 et 50 nm et carbones microporeux ayant une taille de pores < 2 nm), ont été développés pour augmenter la puissance et la densité d'énergie.

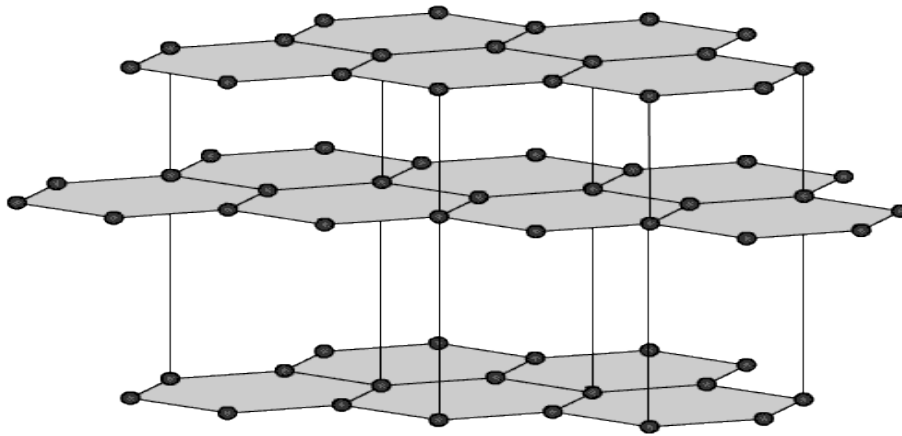


Figure I.5: Structure de graphite

Plusieurs matériaux sont couramment étudiés comme électrode négative pour l'accumulateur au lithium, par exemple,

- ❖ **les alliages de lithium** avec certains éléments comme le silicium, l'aluminium, l'étain ou l'antimoine [23-25].
- ❖ **Les oxydes mixtes à base d'étain** comme SnO, SnO₂ ou encore Sn_{1-x}Si_xO₃ [26-28].
- ❖ **Les oxydes de métaux de transition** comme Co₃O₄, Fe₂O₃ et Cu₂O [29, 30].
- ❖ **Les oxydes mixtes de vanadium** notamment MnV₂O_{6,96}, InVO₄, FeVO₄ et LiNiVO₄.
- ❖ **Les nitrures** par exemple Li₃FeN₂, Li₇MnN₄ et Li_{2,6}Co_{0,4}N [31-34].
- ❖ **Les phosphures** comme MnP₄, CoP₃, FeP₂, Li₂CuP et InP [35-39].
- ❖ **Les oxydes à base de titane** comme Li₄Ti₅O₁₂, Li₂Ti₃O₇ [41]. et LiTi₂O₄ [40-42].

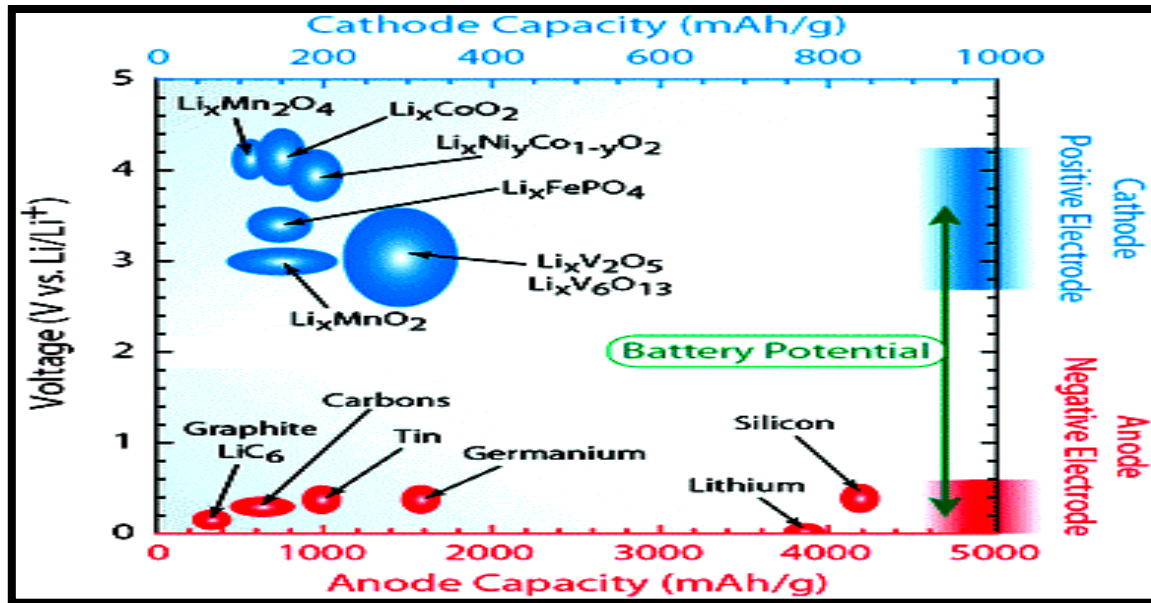


Figure I.6: Diagramme du potentiel (vs. Li⁺/Li) en fonction de la capacité de différents matériaux d'électrodes positive et négatives [43]

IV.2. Electrolyte

Le transport des ions lithium entre l'électrode négative et l'électrode positive dans les batteries lithium-ion est assuré par l'électrolyte. Ce dernier doit présenter plusieurs propriétés afin d'assurer un bon fonctionnement. Le choix de l'électrolyte doit ce fait de façon à obtenir :

- i. Une conductivité ionique élevée,
- ii. Une conductivité électronique nulle,
- iii. Un large domaine de stabilité thermique et électrochimique,
- iv. Une grande résistance à l'oxydation des autres composants de l'accumulateur, tels que les liants, séparateurs, matériaux d'électrodes et de scellage,
- v. Une manipulation (électrolyte peu volatile, peu inflammable et faiblement toxique) grandement sécuritaire,
- vi. Un coût faible.

Une large gamme de potentiel de stabilité électrochimique de l'électrolyte est un critère crucial car les matériaux d'électrode négative sont fortement réducteurs et ceux de l'électrode positive sont fortement oxydants. Plusieurs travaux ont montrés que lors de l'utilisation de

lithium métallique [44] ou des composés carbonés [45] dans des électrolytes liquides, une décomposition partielle de ces derniers à la surface électrolyte/électrode négative se produit au premier cycle, conduisant ainsi à la formation d'une couche de passivation aussi appelée « Solid Electrolyte Interface (SEI) » (Figure I.7).

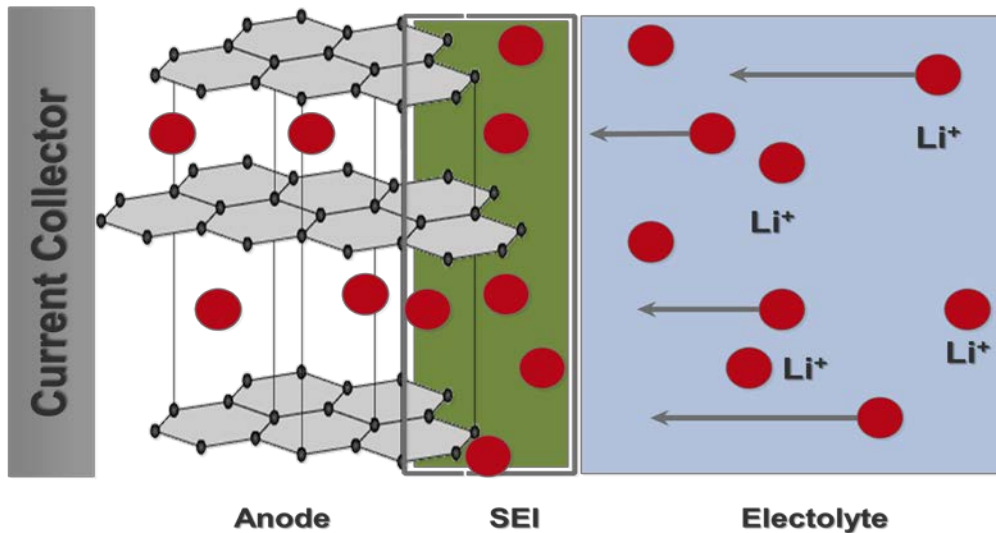


Figure I.7: Couche de passivation SEI « Solid Electrolyte Interface».

Il existe deux types des électrolytes utilisés dans les batteries Li-ion ; les électrolytes liquides et les électrolytes polymères.

❖ **Electrolytes liquides :**

Actuellement, les accumulateurs au lithium commercialisés contiennent principalement des électrolytes liquides [46]. Ces derniers sont formés généralement d'un sel de lithium dissout dans un mélange de solvants organiques. Ce mélange est souvent constitué de carbonates d'éthylène (EC), éthylméthyl carbonate (EMC), diméthyle carbonate (DMC). Le sel de lithium le plus connu est l'hexafluorophosphate de Lithium LiPF_6 .

La formation de la couche de passivation (SEI) et l'instabilité à des températures élevées sont la cause d'une perte irréversible de capacité au premier cycle dans les batteries équipée de ce type d'électrolyte. Afin de s'affranchir de ces limitations et d'améliorer les performances des électrolytes liquides, Des additifs chimiques peuvent être ajoutés pour limiter les pertes de capacité et de puissance de la batterie au cours du temps [47].

❖ Electrolytes polymères :

Ce type d'électrolytes subit un grand intérêt à cause des avantages qu'il présente. On peut distinguer trois sous-types, **Tableau I.2**, selon leur compositions/utilisations:

Tableau I.2: Les sous-types des électrolytes polymères

Type d'électrolytes	Exemple	Conductivité ionique (S/cm)	Réf.
électrolytes polymères solides	polyéthylène oxyde (PEO) sous forme des couches minces	10^{-4}	[48]
électrolytes polymères plasma	2-[2-(2-éthoxyéthoxy)éthoxy]éthoxydiméthylvinylsilane (EDVS) contenant 10% en poids de LiCF_3SO_3 est préparé par une technique de polymérisation par plasma à partir d'une phase liquide	$10^{-6} - 10^{-5}$	[49]
électrolytes polymères gélifiés	Gélification d'une solution de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (EC-DMC) et LiPF_6 dans une matrice de poly(acrylonitrile) (PAN).	$5.9 \cdot 10^{-3}$	[50]

IV.3. Matériaux actifs de l'électrode positive

Le choix du matériau d'électrode positive dépend de l'utilisation de celui-ci soit dans une batterie rechargeable lithium-métal ou lithium-ion. Pour les batteries qui utilisent le lithium métallique à l'anode, le matériau d'électrode peut ne pas contenir de lithium. Par contre, pour les batteries Li-ion le matériau d'électrode positive doit contenir du lithium. Les recherches sont donc concentrées sur l'amélioration des matériaux d'électrode positive qui doivent répondre à certains critères :

- i. La structure du matériau hôte doit être stable durant l'insertion/désinsertion des ions Li^+ pour maintenir une longue durée de vie.
- ii. Le matériau doit avoir un potentiel élevé par rapport à l'électrode négative pour conduire à une densité d'énergie importante.

- iii. Le matériau doit avoir une grande conductivité électronique et un grand coefficient de diffusion chimique des ions Li^+ pour diminuer la résistance interne de la batterie.
- iv. Une stabilité chimique et thermique de la cathode vis-à-vis de l'électrolyte pour une durée de cyclage plus longue.
- v. Le matériau d'électrode positive doit être de faible coût, non toxique et facile à préparer.

Les matériaux de cathode peuvent être classés, selon leur structure **figure I.8**, en différentes familles constituées principalement des matériaux lamellaires LiMO_2 , notamment LiCoO_2 (le plus commercialisé actuellement), LiNiO_2 et LiMnO_2 , les spinelles (telle que LiMn_2O_4) et les olivines LiMPO_4 (particulièrement le LiFePO_4 et LiMnPO_4).

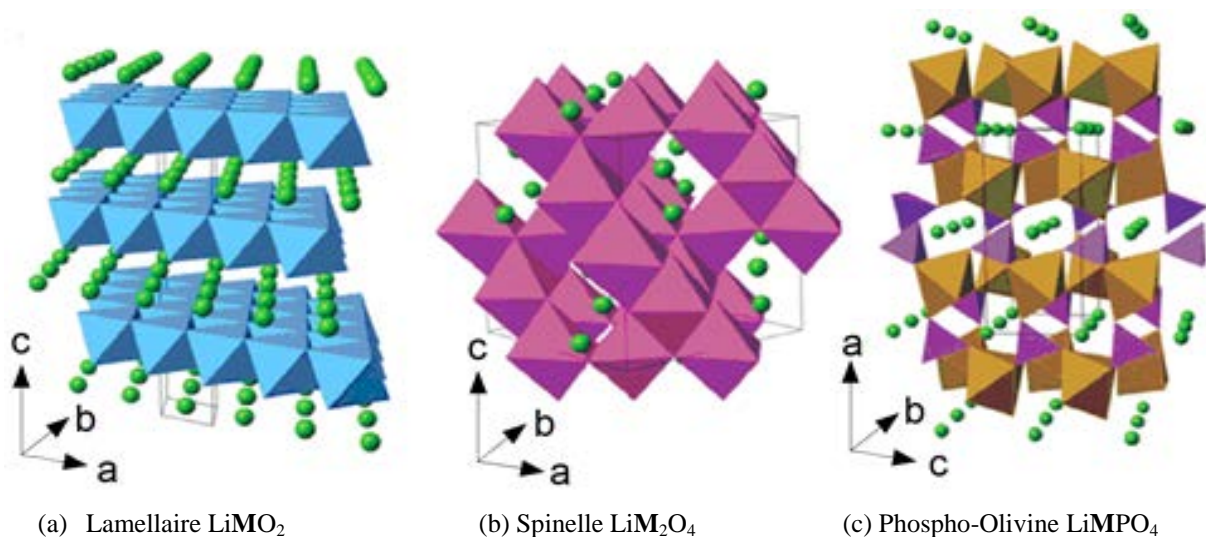


Figure I.8: Structure cristalline des trois composés lithium-insertion dans lesquels les ions Li^+ sont mobiles à travers les cadres 2-D (lamellaire), 3-D (spinnelle) et 1-D (olivine) [51]

➤ **La structure lamellaire**

Les propriétés d'intercalation/désintercalation du lithium dans LiCoO_2 ont été mises en évidence par Goodenough et al. en 1980 [52, 53]. Malgré de nombreux travaux de recherche sur d'autres systèmes plus compétitifs, ce matériau d'électrode positive, de par ses qualités intrinsèques et ses performances électrochimiques, reste le plus utilisé actuellement dans les accumulateurs lithium-ion [54]. Ce composé peut fournir une capacité comprise entre 130 et 140 mAh/g [12,13] avec une très bonne stabilité cyclique, mais il pose des problèmes de coût et de toxicité qui sont liés à l'élément cobalt. Pour ces raisons, le matériau LiNiO_2 semble, en comparaison avec LiCoO_2 , être le matériau qui offre le potentiel le plus élevé et qui présente des capacités supérieures avec un coût moins cher. Cependant, LiNiO_2 présente des

problèmes d'instabilité thermique à l'état chargé, liés à une réaction fortement exothermique à 200°C, en présence d'électrolytes organiques lors de la désintercalation du lithium, ce qui peut poser des problèmes de sécurité pour la batterie. Afin de contourner ces problèmes, un travail de chimie de substitution a été initié. Ainsi, des études récentes se focalisent sur d'autres types d'électrodes [55, 56], comme le composite $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ dérivant de LiNiO_2 et LiCoO_2 , et des matériaux poly-substitués tels que les phases $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$.

Les composés lamellaires LiMnO_2 et LiFeO_2 sont parmi les composés les plus prometteurs d'un point de vue économique. En effet, ces matériaux ne sont pas chers en plus ils sont plus stable que les oxydes de cobalt ou de nickel. La transformation non-réversible de la structure lamellaire lors de cycle intercalation / désintercalation du lithium pour le LiMnO_2 et les faibles performances électrochimiques de LiFeO_2 , ont conduit les recherche vers d'autres matériaux de structure différente.

➤ **La structure Spinnelle**

L'oxyde de manganèse de structure spinelle LiMn_2O_4 possède certains avantages par rapport aux autres oxydes de type lamellaire, tels que la plus grande abondance naturelle du manganèse, son faible coût, sa plus faible toxicité avec un procédé de synthèse relativement aisé [57]. Mais, ce matériau de cathode, stable à température ambiante, présente une capacité spécifique relativement faible, soit de 120 mAh/g. Sa performance diminue lors du cyclage à 55°C, température à laquelle une dissolution progressive de l'oxyde de manganèse apparaît. Par conséquent, une chute de capacité rapide et irréversible aboutit à la réduction de la durée de vie de l'accumulateur. Une substitution partielle de type $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Fe}, \dots$) a été proposée pour améliorer les performances électrochimiques de ce matériau.

➤ **La structure Phospho-Olivine**

Depuis les travaux de Padhi et al [58] en 1997 et jusqu'à maintenant, les composés de structure phospho-olivines LiMPO_4 avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, occupent un intérêt majeur par les chercheurs et les centres de recherches, grâce aux nombreux avantages qu'ils offrent surtout au niveau de la sécurité offerte par le groupement polyanionique PO_4^{3-} . La liaison entre les oxygènes et le phosphore est une liaison covalente, plus forte que la liaison entre l'oxygène et le centre métallique des oxydes de lithium, ce qui permet à l'oxygène d'être libéré difficilement lorsque le matériau est soumis à des températures élevées, ce qui rend

donc le risque de combustion plus faible. De plus la grande abondance des matériaux primaires à l'exception de lithium qui va présenter dans les années avenir un grand problème à cause de ses ressources mondial limités, **tableau I.3**, chose qui va orienter les recherches vers l'utilisation de sodium au lieu de lithium.

Tableau I.3: Production minière mondial et réserves de lithium en tonne.

Source: USGS Minérales information: Lithium

Pays	Production minière		Réserves
	2014	2015	
Argentine	3 200	3 800	2 000 000
Australie	13 300	13 400	1 500 000
Brésil	160	160	48 000
Chili	11 500	11 700	7 500 000
Chine	2 300	2 200	3 200 000
Portugal	300	300	60 000
Zimbabwe	900	900	23 000
Total mondial	31 700	32 5000	14 000 000

Ci-après on cite les quatre matériaux les plus étudiés dans cette catégorie.

❖ **Phosphate de Fer au Lithium :**

Le phosphate de fer lithié LiFePO_4 (LFP) est considéré comme le matériau de cathode le plus prometteur. Ce matériau, de structure olivine cristallise dans le système orthorhombique [58], avec le groupe d'espace Pnma est peu coûteux, non-toxique et possède une bonne stabilité chimique et thermique dans les électrolytes conventionnels à cause de squelette polyanionique PO_4^{3-} . Sous certaines conditions, ce matériau présente une capacité théorique de 170 mAh/g et fonctionne à un potentiel de l'ordre de 3.5 V vs Li^+/Li avec une densité d'énergie massique théorique de 580 Wh/kg, ce qui produit un gain majeur au niveau de la sécurité de la batterie avec une très faible autodécharge et une bonne durée de vie [60, 61]. Cependant, les faibles conductivités ionique et électronique de LiFePO_4 constituent ses principaux inconvénients [58, 59]. Pour remédier à tous ces inconvénients, Plusieurs solutions ont été envisagées, parmi lesquelles l'ajout de carbone aux particules de LiFePO_4 [59] et la préparation de LiFePO_4 enrobé de carbone [62], aussi le dopage de LiFePO_4 avec des cations multivalents (Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} ,) [63] peuvent améliorer la conductivité électronique. Pour

augmenter la conductivité ionique, la solution pourrait passer par la diminution de la taille des particules à l'échelle nanométrique [60] ce qui entraîne une amélioration de la migration et de la diffusion des ions Li^+ dans la structure.

❖ **Phosphate de Cobalt au Lithium :**

Le phosphate de cobalt lithié, LiCoPO_4 (LCP) a attiré l'attention puisqu'il offre à la fois un plateau de potentiel élevé de l'ordre de 4.8 V vs Li^+/Li , une bonne capacité théorique de 167 mA/g et un petit changement au niveau de volume de la structure lors de processus charge/décharge. Comme d'autres composés d'olivine, le LCP cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma dont les paramètres de réseau sont : $a = 10.2048 \text{ \AA}$, $b = 5.9245 \text{ \AA}$ et $c = 4.7030 \text{ \AA}$. Cependant, comme dans le cas de LiFePO_4 , les performances électrochimiques du LCP sont très faibles en raison de la faible conductivité intrinsèque électronique et ionique [64-68].

❖ **Phosphate de Nickel au Lithium :**

Par rapport à LiFePO_4 et LiCoPO_4 , le matériau LiNiPO_4 (LNP) présente un potentiel redox beaucoup plus élevé [69-73]. Wolfenstine et Allen [74] ont présenté l'activité électrochimique des poudres de LNP préparées par la méthode de la réaction à l'état solide sous une atmosphère d'argon pure avec l'addition d'une couche mince de carbone. La voltammétrie cyclique a affiché un pic d'oxydation vers 5.3 V et un autre de réduction à 5.1 V ce qui confirme que le potentiel redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ varie entre 5.1 et 5.3 V vs Li^+/Li . Ils ont trouvé aussi que LNP présente une faible conductivité électronique, ce qui rend difficile d'observer le processus d'insertion / désinsertion de lithium. Récemment, une revue a présenté les progrès réalisés dans la fabrication des poudres LNP et les approches de synthèse générale pour contourner les inconvénients de la LNP [73].

❖ **Phosphate de Manganèse au Lithium :**

LiMnPO_4 (LMP) est un matériau de cathode attractif qui offre plusieurs avantages : (i) il est de faible coût, (ii) il a un potentiel redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ de 4.1 V vs Li^+/Li plus élevé que LFP et (iii) Il convient à une large gamme des électrolytes utilisés dans les batteries Li-ion, (iv) n'est pas un matériau toxique du fait de la présence du Manganèse, et présente donc moins de risque de pollution que les autres matériaux utilisés dans les batteries. Cependant, sa capacité spécifique est limitée par une faible conductivité ionique et électronique. Comme le montre la

figure I.9, la conductivité électrique du LiMnPO_4 est plus faible que celle de LiFePO_4 [75] ce qui rend difficile d'atteindre la capacité théorique (170 mAh/g). LiMnPO_4 cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnmb . Les paramètres cristallographiques typiques sont : $a = 6.106 \text{ \AA}$, $b = 10.452 \text{ \AA}$ et $c = 4.746 \text{ \AA}$.

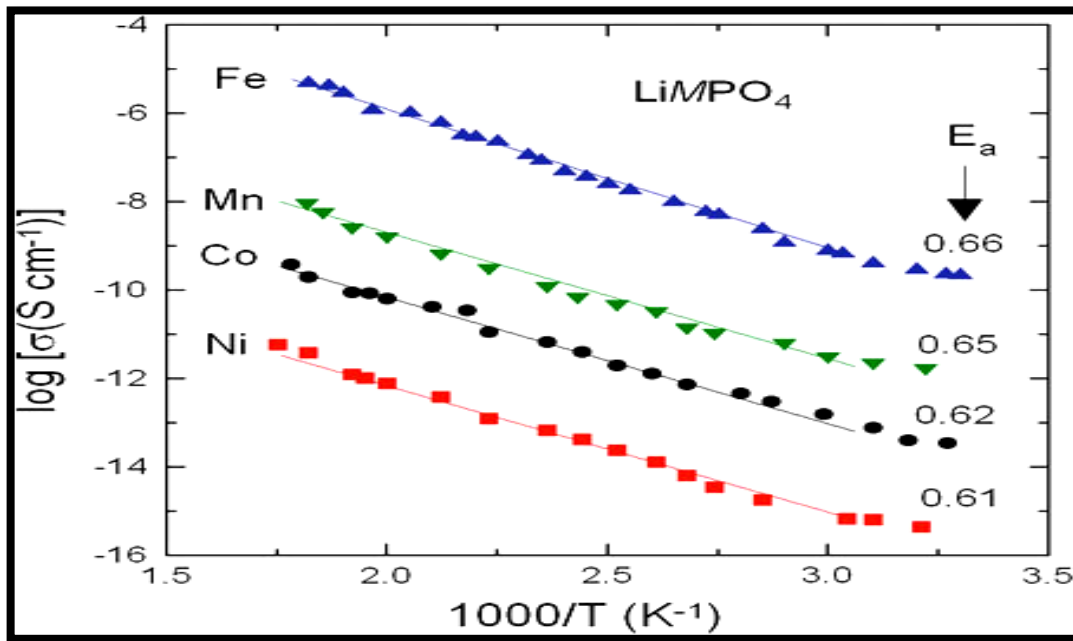


Figure I.9: Conductivité électrique des matériaux d'olivine LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$). Les nombres indiquent l'énergie d'activation (eV) [75]

Dans le but, pour résoudre le problème de la faible conductivité électronique et ionique, LMP a été préparé par plusieurs méthodes. Les techniques de synthèse sont nombreuses, telles que la réaction à l'état solide, co-précipitation, hydrothermale/solvothermale, sol-gel... etc.

Pour étudier l'effet de la taille et de dopage par une source de carbone, Drezen et al. [76] a préparé LMP avec différentes tailles de cristallites en variant la température de calcination. En utilisant le procédé polyol, Wang et al. [77] et Martha et al. [78] ont obtenu des particules de LMP revêtues de carbone de taille d'environ 30 nm qui délivraient une capacité spécifique de 110 mAh/g à un régime de 1C.

La morphologie a aussi un effet significatif sur les performances électrochimiques, c'est pour cette raison plusieurs travaux sont menés pour étudier cet effet. Une morphologie de type fleur de composite LiMnPO_4/C était préparée par la réaction à l'état solide via une phase

intermédiaire $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec une capacité réversible de 85 mAh/g à la vitesse de 0.05C [79]. Des nanoparticules LMP sous forme des tiges minces de taille 5 à 10 nm ont été élaborées par une synthèse en phase liquide en utilisant l'acide oléique comme tensioactif et l'éther de benzyle comme solvant [80]. Des nanotubes LMP ont été également synthétisés par le procédé polyol modifié pour améliorer leur conductivité ainsi que leurs propriétés électrochimiques avec une capacité allant jusqu'à 120 mAh/g à la vitesse 1C [81].

Les nanotubes $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ préparés par un simple procédé solvothermale suivi d'une calcination montrent que le cuivre est inséré avec succès dans le réseau cristallin de LiMnPO_4 et induit une diminution des paramètres du réseau ; Cependant, une petite capacité de décharge initiale de l'ordre de 87.5 mAh/g à 0.5C a été rapportée [82].

Le LiMnPO_4 monocristallin modulé dimensionnellement avec des formes de type nano-pouce pour des applications à haute puissance [83] était préparé par la méthode solvothermale assistée par micro-onde en utilisant le tétra-éthylène glycol comme solvant.

Pivko et al. [84] ont présenté aussi un procédé en deux étapes pour la préparation de LMP incorporée dans une matrice de carbone avec une petite taille de particules (15-20 nm). Malgré la taille nanométrique des particules, une capacité limitée de 130 mAh/g à la vitesse 0.05 C a été observée à 55 °C après 100 cycles.

Une méthode de précipitation séquentielle a été appliquée pour la synthèse de LiMnPO_4 en utilisant les précurseurs $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4 , la taille des particules produites est moins de 100 nm, avec une capacité de décharge de 62 mAh/g à la vitesse de 5C [85].

Généralement, les meilleurs résultats ont été obtenus lors d'une préparation par les méthodes de la chimie douce, notamment les voies sol-gel, hydrothermal et co-précipitation. Cependant, ces techniques utilisent une faible concentration de la matière de départ, ce qui conduit à une très faible production [86].

Le dopage par des cations métalliques était aussi largement étudié, Kim et al. [87] essayaient d'améliorer de manière significative les propriétés électrochimiques de LMP par des substitutions partielles par le Fe et le Co.

Le matériau $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (LMFP) semble prometteur aussi car il fonctionne à un potentiel entre 3.4-4.1V [88-90]. Trottier et al. [91] ont étudié les propriétés électrochimiques de composite $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) synthétisé par voie hydrothermale en utilisant l'acide ascorbique comme agent chélatant. Le même produit $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ était synthétisé aussi par Hong et al. [92] en utilisant la voie solvothermale avec un excès de 20% en masse de saccharose pour donner un revêtement de carbone. Wang et al. [93] ont rapporté la synthèse des nanotubes de $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ sur des feuilles d'oxyde de graphène réduit avec une teneur

totale de 26% en masse de carbone conducteur, **figure I.10**. Des capacités spécifiques stables de 132 mAh/g et 107 mAh/g ont été obtenues à des vitesses de décharge élevées de 20C et 50C, soit 85% et 70% de la capacité à C/2 (155 mAh/g), respectivement.

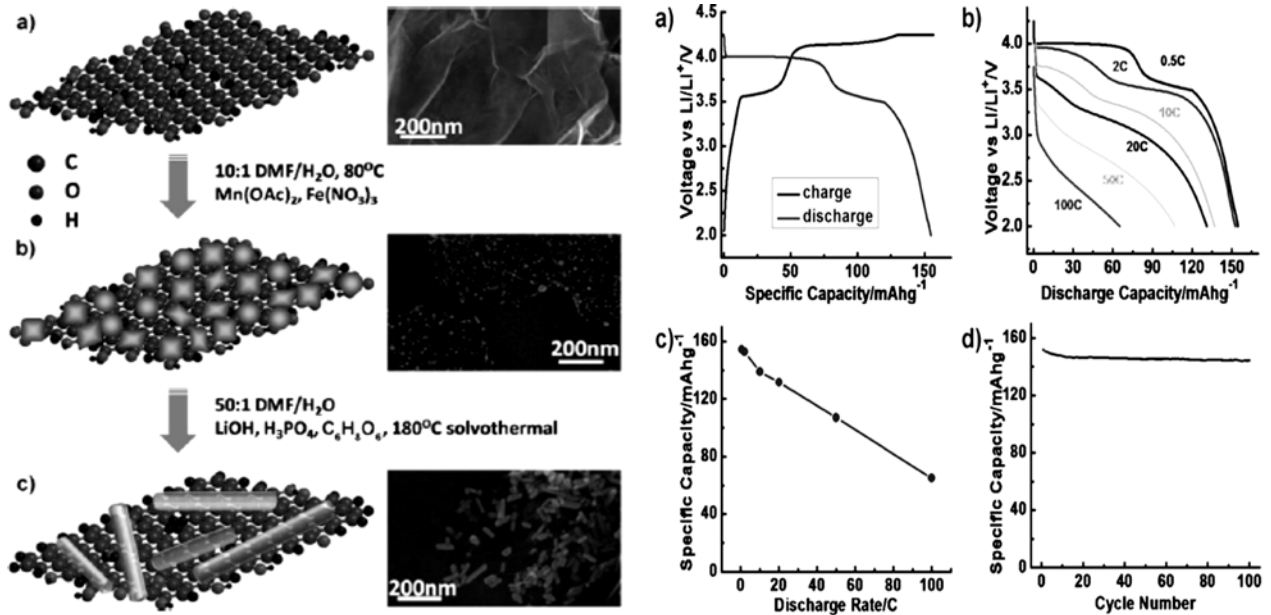


Figure I.10: Synthèses et caractérisations électrochimiques des nanotubes $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$

La synthèse des matériaux cathodiques dopés au chrome $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) par le procédé sol-gel suivi d'un broyage, était rapporté par Ling Wu et al. [94], L'effet de Cr sur la structure, la morphologie et les performances électrochimiques de LiMnPO_4 était étudié. Les tests électrochimiques ont montrés que les échantillons dopés au Cr présentent des capacités initiales plus élevées et une meilleure performance cyclique que les échantillons non dopés. Le composite $\text{LiMn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ présente la meilleure performance électrochimique avec une capacité spécifique initiale de décharge de l'ordre de 132.4 mAh/g à 0.1 C et une capacité de rétention égale à 94.8% après 30 cycles, **figure I.11**.

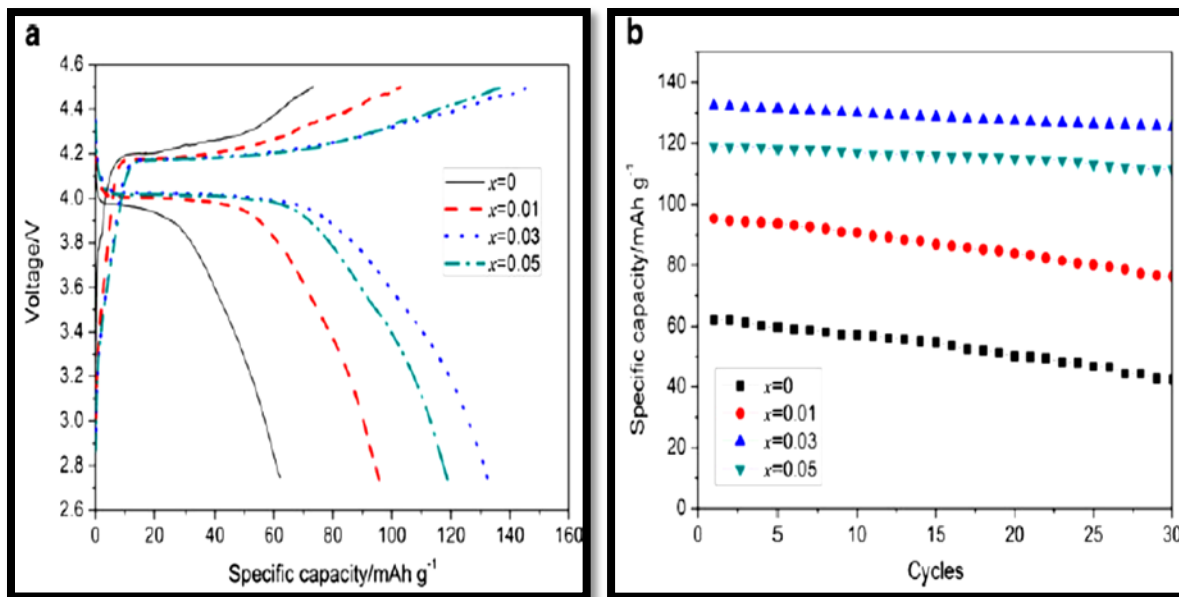


Figure I.11: Les courbes de charge-décharge initiale (a) et la performance cyclique (b) des échantillons $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4/\text{C}$

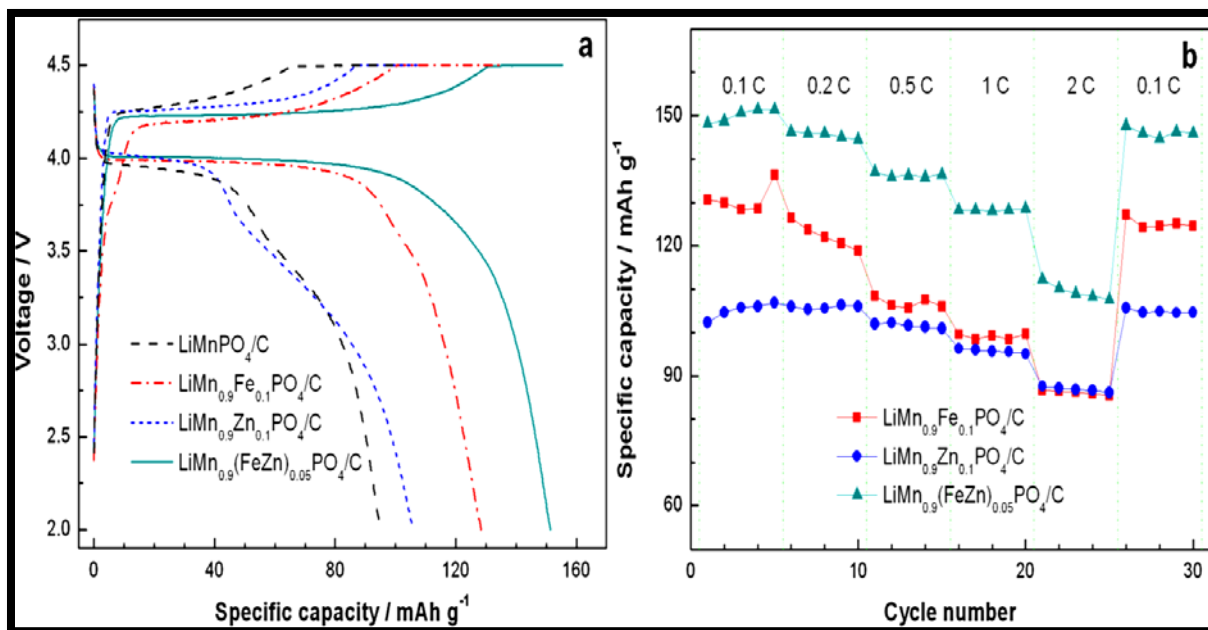


Figure I.12: Performances électrochimiques des composites LiMnPO_4 et $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4 / \text{C}$ ($x = 0, 0.05$ et 0.1): (a) courbes charge / décharge à 0.1 C ; (b) capacités de décharge entre $0.1\text{-}2\text{C}$

Huihua Yi et al [95] ont étudié l'effet de dopage par Fe et/ou Zn sur les performances de LiMnPO_4 , des composites $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0.05$ et 0.1) étaient synthétisés par le procédé à l'état solide. Ils ont trouvé que le co-dopage de Fe-Zn améliore remarquablement les performances de LiMnPO_4 . Par rapport à $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$,

$\text{LiMn}_{0.9}(\text{FeZn})_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ présente une capacité de décharge beaucoup plus élevée égale à 151.3 mAh/g à 0.1 C et 128.4 mAh/g à 1 C et une capacité de rétention égale à 96.7% de la capacité initiale après 100 cycles, **figure I.12**.

LiMnPO_4 possède les mêmes performances et plus d'avantage que les autres matériaux et pourra être le bon candidat dans les prochaines années. Et pour le rendre commercial, l'industrie doit posséder la méthode de production la plus efficace qui permette la synthèse du LiMnPO_4 avec une grande pureté, une stable performance et un faible coût.

IV.4. Structure cristallographique

L'intérêt de ce matériau LiMPO_4 et autre matériaux de différents type (lamellaire, spinelle, olivine) réside dans la possibilité de ces structures à échanger réversiblement le lithium. La **figure I.13** présente les structures olivine et hétérosite. La structure olivine LiMPO_4 , se cristallise dans un système orthorhombique. Les paramètres de maille sont modifiés lors de l'extraction du lithium de la structure LiMPO_4 [96, 97].

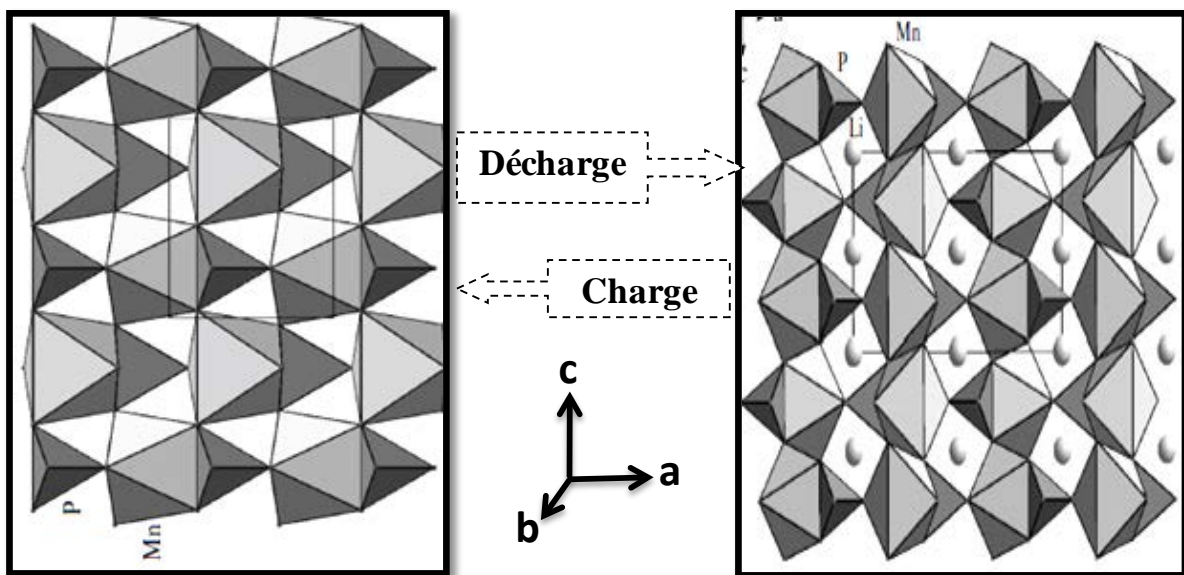


Figure I.13: Présentation de la structure cristalline des phases hétérosite (gauche), olivine (droite)

La structure olivine LiMnPO_4 contient les octaèdres MnO_6 qui partagent les sommets pour former des couches dans le plan bc. Les couches sont liées ensemble par des unités tétraédriques PO_4 . L'arrangement des cations dans cette structure diffère de la structure lamellaire ou spinelle, voir **figure I.8**. Les ions lithium sont localisés dans l'espace libre des

groupements phosphates. Les directions b et c ne sont pas équivalentes énergétiquement, où le lithium doit surmonter une barrière pour se déplacer d'une unité à l'autre, équivalent à 0.55 eV selon la direction b et de 2.89 eV selon la direction c [98]. L'ion lithium se déplace dans le chemin nécessitant le moins d'énergie et les études théoriques effectuées confirment que la diffusion est facilitée seulement par les tunnels parallèles dans la direction b [99, 100].

La présence de la structure hétérosite MnPO_4 , résulte de l'extraction de Li^+ de la structure olivine pour des valeurs de x allant de 0 à 1 pour $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$. Cette transition entre les deux phases peut être observée par diffraction des rayons-X après extraction des ions Li^+ [101]. Le changement de phase est un paramètre important à comprendre qui affecte les performances électrochimiques. C'est pour cette raison que beaucoup de recherches ont été effectuées pour comprendre ce mécanisme [102]. La **figure I.14** montre que les deux phases présentes, le cas de LiFePO_4 , se séparent pour avoir une seule phase désordonnée à haute température, ce qui n'est pas le cas à température ambiante. La phase désordonnée permet une transition continue entre la phase olivine et hétérosite, qui reste stable à basse température. À une température intermédiaire de l'ordre de 200 °C, le diagramme de phase ressemble à un système eutectique, avec un point eutectique à environ $x = 0.6$ à 200 °C [101, 103].

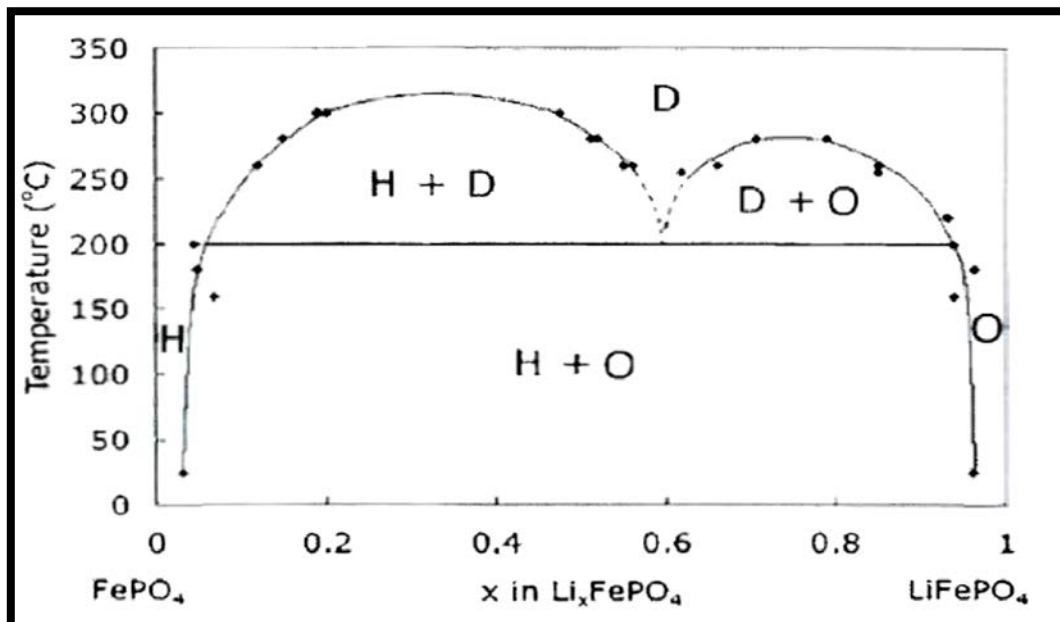


Figure I.14: Diagramme de distribution de phase pour Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$) établis à partir des données DRX à température contrôlée

IV.5. Comportement électrochimique

Le profil de voltage lors du cyclage d'une électrode de LiMnPO_4 est caractéristique, avec la présence d'un plateau prononcé à environ 4.1 V en comparaison avec l'électrode de LiFePO_4 qui est de l'ordre de 3.4 V vs. Li^+/Li , résultant du changement de phase de l'olivine à l'hétérosite. Prenant le cas de l'électrode de LiFePO_4 , Prosini et al. [104] propose un modèle expliquant la somme de trois contributions qui décrit l'allure de la courbe de potentiel: une ségrégation rapide du lithium sur la surface des particules durant la première étape du processus d'intercalation suivi d'un plateau caractéristique d'un système à deux phases pour finir avec la chute abrupte du voltage provenant de la fin du processus d'intercalation. La **figure I.15** présente les trois sections décrites du profil de voltage d'une courbe classique de LiFePO_4 .

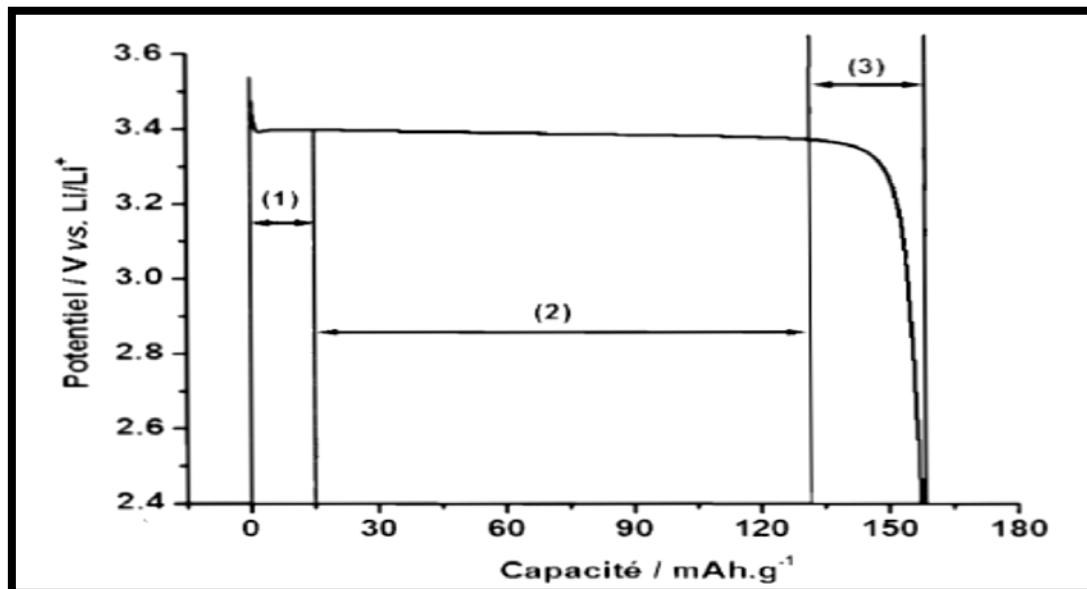


Figure I.15: Représentation des trois contributions expliquant le profil de voltage d'une courbe de décharge pour une électrode de LiFePO_4 [104]

La première partie est basée sur une ségrégation de phase, avec une phase pauvre en lithium à l'intérieur de la particule et une diffusion électronique plus faible que la diffusion ionique. La faible diffusion électronique est responsable de la diminution des performances électrochimiques du matériel lors d'une vitesse de cyclage plus élevée. La chute de voltage à la fin de la décharge, attribuée à la troisième partie, est liée à la formation du fer de plus faible valence à la surface du grain. Le modèle concorde avec les courbes expérimentales avec des faibles vitesses de cyclage par lesquelles les paramètres ont été calculés, mais sont aussi valides pour des vitesses de cyclage équivalentes à 10 C [104].

IV.6. Limitations de la structure phospho-olivine

La capacité théorique du LiMPO_4 est de l'ordre de 170 mAh/g, basée sur une délithiation totale, soit l'équivalent d'un ion Li^+ par unité de formule LiMPO_4 pouvant être extrait. Les premiers essais de désinsertion du lithium de la structure olivine étaient limités à environ 0.6, résultant des limitations électronique et ionique [105]. En effet, la faible conductivité électronique constitue le principal obstacle pour atteindre la capacité théorique. De plus, la diffusion des ions lithium au sein de la structure olivine est limitée à un canal selon une seule direction (b), à cause d'une imperfection de la structure. Les prochaines sections présenteront les moyens développés pour l'amélioration des propriétés électrochimiques.

IV.7. Augmentation de la conductivité électronique

Le composé LiMPO_4 est un semi-conducteur et la conductivité électronique des particules est très faible ($\approx 10^{-10}$ S/cm) [106, 107]. Pour remédier à ce problème, plusieurs approches ont été développées comme le revêtement des particules avec du carbone ou polymère conducteur [108,109], la synthèse avec une source de carbone pour un revêtement uniforme recouvrant chaque particule [110,111], et le dopage du matériau avec des cations multivalents pour augmenter la conductivité intrinsèque [106]. Le **tableau I.4** ci-dessous présente l'intérêt de dopage par les cations multivalents pour les différentes structures ; lamellaire, spinelle et olivine.

Tableau I.4: Performances électrochimiques des trois structures d'insertion [51].

Structure	Composé	Capacité Spécifique	Plateau de potentiel
		(mAh/g)	(V vs. Li^+/Li)
Lamellaire	LiCoO_2	272 (140)	4.2
	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	272 (200)	4.0
Spinelle	LiMn_2O_4	148 (120)	4.1
	$\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$	148 (120)	4.7
Olivine	LiFePO_4	170 (160)	3.45
	$\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$	170 (160)	3.4/4.1

Les valeurs entre parenthèses indiquent la capacité pratique de l'électrode.

IV.8. Augmentation de la conductivité ionique

L'autre grande limitation du composé LiMPO_4 demeure la diffusion limitée des ions lithium à l'intérieur de la structure. L'utilisation de nanoparticules peut remédier à cette situation [112]. En ayant une taille de particule plus petite, la distance à parcourir du lithium est plus courte. La taille des particules est un paramètre autant important que le revêtement conducteur à la surface des particules [113, 114].

Delacouli et al. [114] ont démontré des résultats performants pour le LiFePO_4 sans enrobage au carbone, avec la taille des particules d'environ 140 nm. D'autres travaux montrent aussi des résultats importants avec des dimensions inférieures à 100 nm, avec ou sans la présence du carbone [115,116].

Jusqu'à présent, malgré les multiples recherches menées sur ce matériau LiMnPO_4 , seulement quelques travaux indiquent son applicabilité comme cathode dans les batteries Li-ion. Les résultats controversés de ses activités électrochimiques ne sont pas encore très claires. Les propriétés de LiMnPO_4 sont fortement influencées par la technique de préparation. Le choix d'une méthode éco-efficace et l'optimisation des paramètres de synthèse sont les clés pour avoir un matériau avec des bonnes performances.

Voici quelques techniques de synthèse déjà utilisées pour l'obtention de la structure olivine LiMPO_4 (M=Mn, Fe...) :

a. La synthèse à l'état solide :

La synthèse à l'état solide est dédiée principalement pour la production en masse qui convient aux applications industrielles. Des réglages de température élevée et de pression sont nécessaires pour réaliser cette méthode de synthèse. Cependant, la longue procédure de broyage et calcination répétée entraîne la formation des particules plus grosses et hétérogènes, ce qui influence sur les performances électrochimiques. Peu de travaux ont été rapportés sur LiMnPO_4 obtenus par cette technique.

Des travaux récents ont été réalisés par l'intermédiaire de la méthode solide-solide avec différents oxydes de manganèse et à différentes températures de calcination. Les échantillons de LiMnPO_4/C obtenus à partir de MnO_2 , de Mn_2O_3 et d'oxyde mélangé de manganèse (le rapport molaire de MnO_2 et de Mn_2O_3 est 4 : 1) montrent une capacité initiale de décharge de 87 mAh g^{-1} , 121 mAh g^{-1} et 153 mAh g^{-1} respectivement, tandis que l'échantillon préparé à 600 °C maintient 94% de sa capacité initiale de décharge à la fin de 200 cycles (Zheng et al., 2015) [132].

b. La méthode de combustion en solution :

La synthèse par combustion en solution (SCS) est une méthode efficace pour la synthèse de matériaux à l'échelle nanométrique et a été utilisée dans la production de diverses poudres pour une variété d'applications avancées.

Les matériaux à l'échelle nanométrique utilisant SCS peuvent être préparés via une réaction d'oxydo-réduction avec la combinaison de nitrates métalliques (comme oxydants) dans une solution aqueuse avec un carburant. En particulier, la glycine et l'urée (comme réactifs réducteurs), sont des combustibles appropriés car ce sont des acides aminés qui peuvent agir comme agent complexant de l'ion métallique dans la solution et servir également comme combustible pour la synthèse des métaux nanocristallins. Cette méthode peut directement générer le produit final désiré, bien que dans certains cas, un traitement thermique ultérieur de la poudre synthétisée soit nécessaire pour favoriser la formation de la phase requise.

Cette technique de synthèse, comme illustré sur la **figure I.16**, a été utilisée pour préparer des nanoparticules $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)/C. Les poudres étaient constituées de particules revêtues de carbone d'environ 30 nm de diamètre, qui étaient partiellement agglomérées en particules secondaires plus grosses. Cette étude a montré l'effet de l'ajout de Mg sur les performances de la cathode LiMnPO_4 . Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le composite $\text{LiMg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$, qui présentait une capacité de 50% à 0.5C par rapport à la capacité théorique du matériau hôte (170 mAhg^{-1}) [133].

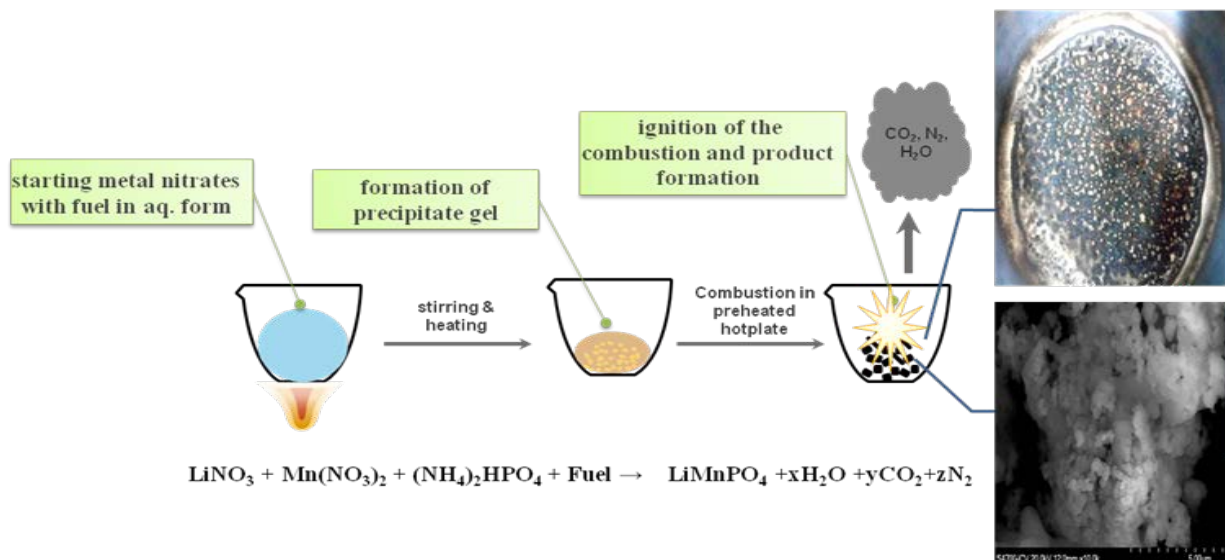


Figure I.16: Illustration du procédé de préparation du matériau cathodique LiMnPO_4 par la méthode de combustion en solution

c. La synthèse hydrothermale :

La méthode hydrothermale est une technique qui présente plusieurs avantages tels que ; simple à mettre on ouvre, morphologie contrôler, homogénéité et pureté importante. La réaction est réalisée dans l'autoclave (revêtu de téflon) mené à une température plus haute que celle d'évaporation d'eau (100 °C) pour assuré une pression de vapeur dans un système fermé.

Les méthodes hydrothermale/solvothermale se sont développées en tant que techniques remarquables pour produire le matériau LiMnPO_4 .

Des nanostructures de type LiMnPO_4 et de forme fleurs assemblées avec des nanofeuillets, ont été préparées par la méthode hydrothermale comme illustré sur la **figure I.17** (Bao et al., 2015) [134]. Les nanofeuillets primaires ont une épaisseur d'environ 30 nm. Le processus hydrothermal provoque la fusion des nanofeuillets primaires afin de former des nanostructures LiMnPO_4 plus épaisses et plus lisses. Le matériau synthétisé a montré des capacités de charge et décharge de 81.7 mAh g^{-1} et 79 mAh g^{-1} respectivement. Et même avec cette faible capacité spécifique, le matériau peut conserver 95% de sa capacité initiale après 80 cycles.

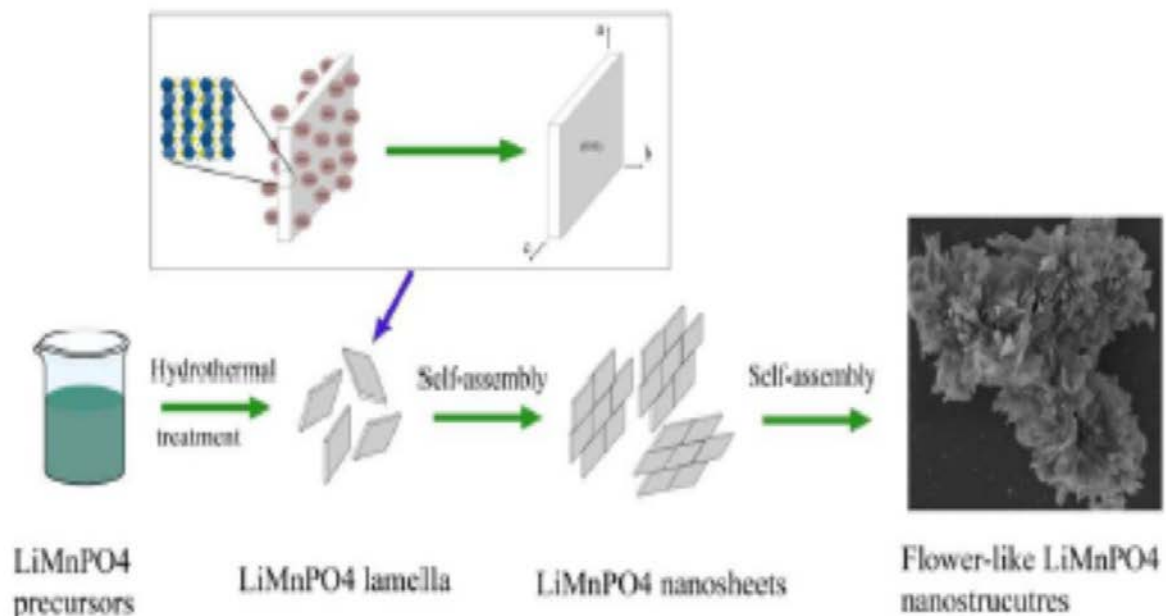


Figure I.17: Schéma du mécanisme de formation des nanostructures LiMnPO_4 sous forme de fleurs auto-assemblées avec des nanofeuillets [134].

d. La synthèse solvothermale :

La méthode solvothermale est similaire à l'hydrothermale mais avec l'utilisation d'un solvant organique, et qui nécessite l'utilisation d'un autoclave.

LiOH.H₂O, MnSO₄.H₂O et H₃PO₄ ont été utilisés comme précurseurs de départ dans un solvant mixte d'éthylène glycol et d'eau (rapport volumique 11: 1) (Zilong Tang, 2015) [135], pour la synthèse de LiMnPO₄ avec la méthode solvothermale. L'éthylène glycol utilisé a favorisé la formation de nanotiges LiMnPO₄ en contrôlant la morphologie et la taille des particules. Les nanotiges LiMnPO₄/C ont une capacité élevée de 168 mAh g⁻¹ à 0.05 C et 110 mAh g⁻¹ à 10 C, avec une rétention de capacité de 94.5% après 100 cycles à 0.5C.

La synthèse de solvothermale représentée sur la **figure I.18** a été validé pour obtenir des nanomatériaux LiMnPO₄ avec l'utilisation des nanorods Li₃PO₄ et le MnSO₄.H₂O comme précurseurs (Yang et autres, 2012) [136]. La morphologie du précurseur Li₃PO₄ dépend du rapport volumique du polyéthylène glycol 600 (PEG600) et de l'eau. L'effet de plusieurs paramètres comme ; l'ordre d'ajout des réactifs, le temps de réaction et le pH ont été bien étudiés dans cette recherche. Les résultats trouvés ont montrés que le LiMnPO₄ synthétisé sous les conditions; 180 °C pendant 4 heures à la valeur du pH de 6.46 et calciné à 600 °C pendant 3 heures sous atmosphère d'argon, donne une bonne capacité de décharge de l'ordre de 147 mAh g⁻¹ à 0.05 C et avec une rétention de capacité de 93 % après 200 cycles à 1 C.

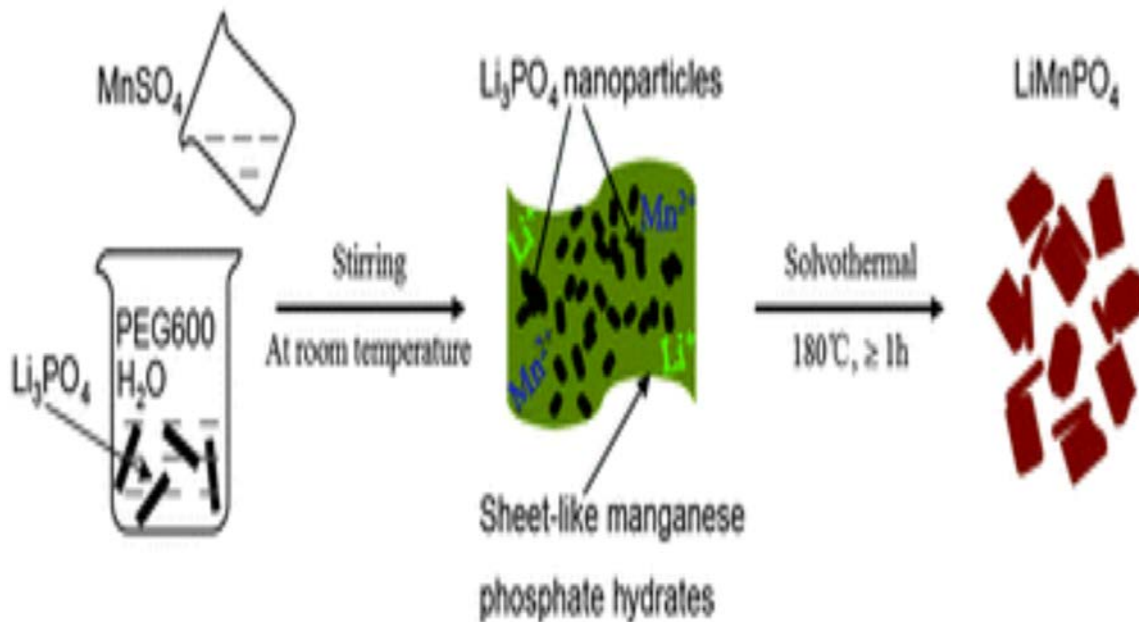


Figure I.18: Processus de la réaction solvothermale et formation de LiMnPO₄ [136].

e. La Méthode Sol-gel :

Les avantages remarquables de la méthode sol-gel peuvent être classés comme suite ; mélange homogène au niveau atomique ou moléculaire, température de traitement plus basse, temps de chauffage plus court, cristallinité accrue, même répartition des particules avec une taille nanométrique (Fu et al. 2005) [137].

LiMnPO₄/C a été synthétisé par la méthode sol-gel en utilisant de l'acide citrique (Sheng-kui, You, Jie-qun, & Jian, 2012) [138]. Le rôle de l'acide citrique comme agent chélateur et source de carbone au même temps pourrait limiter l'agglomération des particules. Le carbone libéré par l'acide citrique est capable de maintenir la stabilité des ions Mn²⁺. Ainsi, les résultats ont confirmé une bonne réversibilité, le matériau LiMnPO₄/C synthétisé à la température de 500 °C pendant 10 heures à fourni une capacité de décharge initiale de 122.6 mAh g⁻¹ et de 112.4 mAh g⁻¹ après 30 cycles à 0.05 C.

f. La méthode de Spray pyrolysis :

La pyrolyse de jet est une excellente méthode pour produire des particules fines avec une taille de l'ordre nano (Soo, Na, et al. 2014) [139]. Dans ce processus, la solution de précurseur est pulvérisée sous forme de gouttelettes, suivi d'évaporation dans un réacteur chauffé. Les gouttelettes se décomposeront en particules et films comme représenté sur la **figure I.19** (Asep Bayu Dani Nandiyanto et Okuyama, 2011) [140].

Des matériaux de cathode LiMnPO₄ ont été synthétisés par l'intermédiaire d'une combinaison entre la pyrolyse de jet et le séchage par atomisation suivis de traitement thermique (Bakenov et Taniguchi, 2011) [141]. LiNO₃, H₃PO₄ et Mn(NO₃)₂·6H₂O ont été utilisés en tant que produits de départ. Les essais électrochimiques à 0.05 C ont indiqués des capacités initiales de décharge de 112 mAh g⁻¹ à la température ambiante et de 130 mAh g⁻¹ à 55 °C.

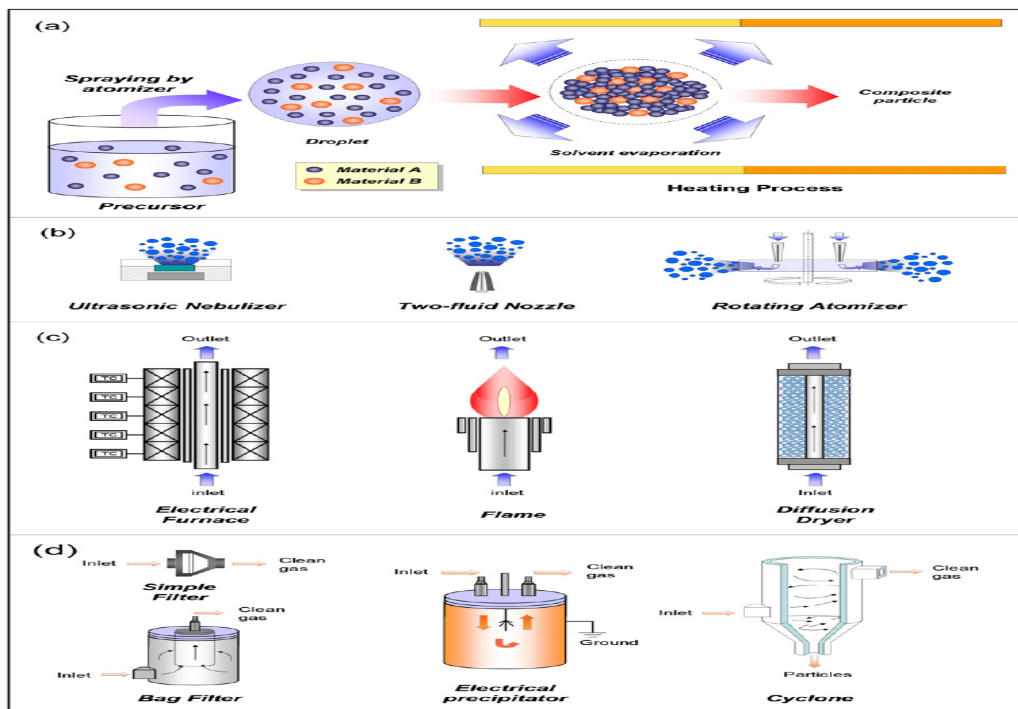


Figure I.19: Illustration schématique de la production de particules nano-structurées en utilisant le procédé de séchage par pulvérisation et de son appareil [140].

g. La méthode de polyol

La voie de polyol s'est révélée être une autre méthode efficace utilisant des solvants à faible coût pour produire des particules nanométriques dans un temps de réaction plus court (Muruganatham, Sivakumar et Subadevi, 2016, 2015a) [142,143].

Quatre étapes principales sont compressées pendant le processus de polyol. Au premier stade, le polyol occupe plusieurs rôles en tant que solvant, combustible, source de carbone et agent réducteur tout au long du processus. Suivie d'une deuxième étape où un carburant de haute inflammabilité et du prix moins cher déclenche le processus de combustion. L'énergie élevée libérée durant la combustion des polyols est utilisée pour la décomposition thermique des précurseurs, la nucléation et la croissance continue des particules au cours de la troisième étape. Au stade final, la carbonisation du polyol à haute température a produit des nanoparticules revêtues de carbone (Mathew et al., 2014) [144]. Les étapes mentionnées ci-dessus au cours du procédé de polyol sont clairement décrites sur la **figure I.20**.

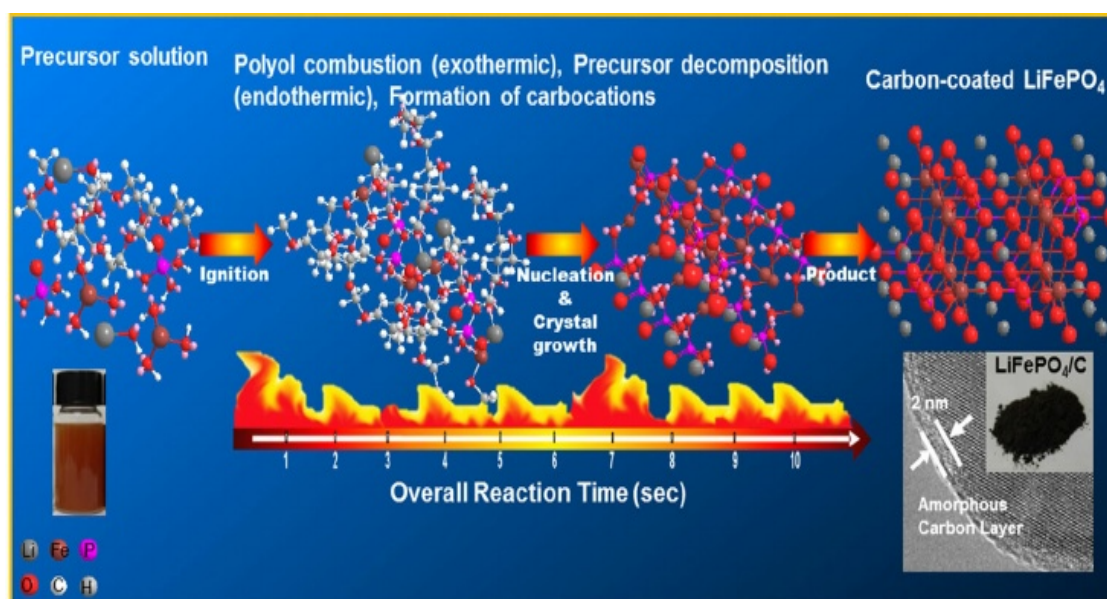


Figure I.20: Procédé polyol pour la production de nanoparticules LiFePO₄ [144].

Des nanoplaques LiMnPO₄ ont été préparées par le procédé polyol en faisant varier les vitesses d'agitation de 300 tr/min à 700 tr/min (Zhu, Liu, Yang et Shen, 2014) [145]. Les résultats obtenus suggèrent que la vitesse d'agitation a un effet notable sur la taille des particules et les propriétés électrochimiques. La taille des particules diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Une agitation adéquate améliore le mélange, rendant ainsi un environnement plus uniforme pour la nucléation et la croissance des particules. Néanmoins, des particules volumineuses se sont brisées pendant l'agitation à haute vitesse.

Malgré que l'échantillon obtenu à partir de 700 tr/min ait fourni une capacité de décharge initiale de 129 mAh g⁻¹ à 0.05 C, la capacité de décharge a atteint 150 mAh g⁻¹ après 20 cycles.

Le **tableau I.5**, ci-dessous récapitule quelques techniques de synthèse avec les précurseurs utilisés et les performances électrochimiques obtenues.

Tableau I.5: Résumé de quelques techniques et précurseurs utilisés pour la synthèse de LiMnPO₄

Méthodes	Précurseur de Li	Précurseur de Mn	Précurseur de PO ₄	Métal dopant	Source de carbone	Produit	Capacité de décharge (mAh/g)	Réf.
Solid- state	Li ₂ CO ₃	MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	(NH ₄) ₂ PO ₄			LiMnPO ₄	103 -144	[117]
	Li ₂ CO ₃	MnCO ₃	(NH ₄) ₂ PO ₄	Fe(C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	Citric Acid	LiMn _{1-x} Fe _x PO ₄ /C	133 -138	[118]
	LiH ₂ PO ₄	MnC ₄ H ₆ O ₄ ·4H ₂ O		Fe(C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O Mg(C ₄ H ₆) ₄ ·4H ₂ O	sucrose	LiMn _{0.9} Fe _{0.1-x} Mg _x PO ₄ /C	162	[119] [120]
Spray pyrolysis	LiNO ₃	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	H ₃ PO ₄		Acetylene Black	LiMnPO ₄ /C	132	[121]
	LiNO ₃	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	H ₃ PO ₄			LiMnPO ₄	125	[122]
Co-precipitation	LiH ₂ PO ₄	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O		Fe(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O		LiMn _{0.85} Fe _{0.15} PO ₄	125 - 140	[123] [124]
	LiH ₂ PO ₄	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O		Fe(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Acetylene Black	LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄ /C	75-110	[125]
Hydrothermal / solvothermal	Li ₃ PO ₄	MnSO ₄ ·5H ₂ O				LiMnPO ₄	135	[126]
	LiH ₂ PO ₄	MnCO ₃		FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Acid lactone	LiMn _{1-x} Fe _x PO ₄ /C	50 - 65	[127]
	Li ₃ PO ₄	MnPO ₄			Carbon black	LiMnPO ₄ /C	49-107	[128] [129]
Sol-gel	Li(COOCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	H ₃ PO ₄			LiMnPO ₄	42 -85	[130]
	Li(COOCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		SWNT	LiMnPO ₄ /SWCN	140	[131]
	Li(COOCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	MnSO ₄ ·H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄	Co(CH ₃ COO) ₂		LiMn _{0.91} Co _{0.09} PO ₄	148	[131]

D'après les résultats regroupés sur ce tableau, il est très clair qu'il n'y a pas une logique ou corrélation pour avoir un matériau qui présente des performances électrochimiques intéressantes et stables. Les paramètres de synthèse, le choix des précurseurs et le choix de la méthode de synthèse sont tous liés et doivent être sélectionnés avec une grande précaution.

Conclusion

Un panorama des matériaux et composants utilisés depuis les premiers modèles et jusqu'à l'heure actuelle dans les batteries lithium-ion a donc été dressé. Cette étude bibliographique détaillée révèle que la nanotechnologie est une approche efficace et pratiquement réalisable pour la fabrication des matériaux d'électrodes pour les batteries lithium-ion haute performance, compte tenu de la forte densité d'énergie et de puissance des nanomatériaux. En outre, les nanomatériaux peuvent fournir des sites actifs accrus pour la réaction électrochimique en raison de la surface spécifique élevée et des longueurs de diffusion plus courtes pour les ions lithium et les électrons, conduisant à une capacité de diffusion et une capacité spécifique améliorées. Les nanostructures avec une morphologie homogène telles que les nanotubes peuvent présenter de nombreuses caractéristiques intéressantes comme matériaux d'électrodes avancés pour les batteries lithium-ion, car les changements de volume peuvent être réduits dans leurs espaces vides pendant la réaction insertion/désinsertion. Cependant, la synthèse contrôlable et facile des nanomatériaux demeure un grand défi. De plus, la corrélation entre les nanostructures et la performance électrochimique n'est pas encore complètement comprise. Par conséquent, il est nécessaire de développer des méthodes de synthèse souhaitables pour les nanostructures afin d'étudier leurs propriétés d'intercaler/desintercaler le lithium réversiblement.

Dans les chapitres suivants, on présente en détail les différents modes opératoires appliqués pour la synthèse de LiMnPO_4 aussi que leurs propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques.

Références bibliographiques

- [1]. <http://cop22.ma/en/#whatscop/post/165>
- [2]. <http://www.cop21.gouv.fr/en/more-details-about-the-agreement/>
- [3]. <https://www.sony.net/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html>
- [4]. <http://www.a123systems.com/lithium-iron-phosphate-battery.htm>
- [5]. Scrosati, Bruno. "History of lithium batteries." *Journal of solid state electrochemistry* 15.7-8 (2011): 1623-1630.
- [6]. Whittingham, M. Stanley. "Chalcogenide battery." U.S. Patent No. 4,009,052. 22 Feb. 1977.
- [7]. Mizushima, K., et al. " Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density." *Solid State Ionics* 3 (1981): 171-174.
- [8]. J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001 Nov 15; 414(6861):359-67.
- [9]. Vincent, Colin A. "Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959–2009." *Solid State Ionics* 134.1-2 (2000): 159-167.
- [10]. G. Jander, L. Fisher, Z., *Elektrochem.*, 62, (1958)
- [11]. Whittingham, M. Stanley. "Electrical energy storage and intercalation chemistry." *Science* 192.4244 (1976): 1126-1127.
- [12]. Broussely, M., et al. " Li_xNiO_2 , a promising cathode for rechargeable lithium batteries." *Journal of Power Sources* 54.1 (1995): 109-114.
- [13]. Broussely, M., WANTED: new materials for Li-ion battery expansion, LiBD, (2001).
- [14]. Novák, Petr, et al. "Electrochemically active polymers for rechargeable batteries." *Chemical Reviews* 97.1 (1997): 207-282.
- [15]. Armand, M. B. "Intercalation electrodes." *Materials for advanced batteries*. Springer, Boston, MA, 1980. 145-161.
- [16]. Besenhard, J.O., in "Progress in Intercalation Research" (Eds: W. Müller- Warmuth, R. Schollhorn), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, p. 457 (1994).
- [17]. Yazami, R., NATO ASI Series, Series B: physics, 172,457 (1987).
- [18]. R. Yazami, A. Cherigui, V.A. Nalimova and D. Guerard in Proc. Vol. 93-24, The Electrochemical Society, Pennington, N.J., S. Surampudi and V. Koch, eds., 1993, p.1
- [19]. Scrosati, Bruno. "Lithium rocking chair batteries: An old concept?." *Journal of The Electrochemical Society* 139.10 (1992): 2776-2781.
- [20]. Guyomard, D., J.M. Tarascon, J. Adv. Mater. 6,408, (1994)

- [21]. K. Persson, V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y.S. Meng, A. Van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, G. Ceder, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 1176-1180
- [22]. E. Peled, in: J.P. Gabano (Ed.), *Lithium Batteries*, Academic Press, New York, 1983 (Ch. 3).
- [23]. Weydanz, W. J., Margret Wohlfahrt-Mehrens, and Robert A. Huggins. "A room temperature study of the binary lithium–silicon and the ternary lithium–chromium–silicon system for use in rechargeable lithium batteries." *Journal of Power Sources* 81 (1999): 237-242.
- [24]. Bang, Hyun Joo, Sanggu Kim, and Jai Prakash. "Electrochemical investigations of lithium-aluminum alloy anode in Li/polymer cells." *Journal of power sources* 92.1-2 (2001): 45-49.
- [25]. Besenhard, J. O., et al. "Binary and ternary Li-alloys as anode materials in rechargeable organic electrolyte Li-batteries." *Solid State Ionics* 18 (1986): 823-827.
- [26]. Chouvin, J., et al. "Lithium intercalation in tin oxide." *Journal of power sources* 81 (1999): 277-281.
- [27]. Courtney, Ian A., and J. R. Dahn. "Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites." *Journal of the Electrochemical Society* 144.6 (1997): 2045-2052.
- [28]. Huang, Hong, et al. "Electrochemical characteristics of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ as anode for lithium-ion batteries." *Journal of power sources* 81 (1999): 362-367.
- [29]. Kang, Yong-Mook, et al. "Electrochemical properties of Co_3O_4 , Ni– Co_3O_4 mixture and Ni– Co_3O_4 composite as anode materials for Li ion secondary batteries." *Journal of power sources* 133.2 (2004): 252-259.
- [30]. Wang, P. C., et al. "Nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Li–Fe composite oxide electrodes for lithium-ion batteries." *Electrochimica Acta* 52.24 (2007): 6650-6655.
- [31]. Nishijima, M., et al. "Li deintercalation and structural change in the lithium transition metal nitride Li_3FeN_2 ." *Journal of Solid State Chemistry* 113.1 (1994): 205-210.
- [32]. Nishijima, Motoaki, et al. "Li Deintercalation-Intercalation Reaction and Structural Change in Lithium Transition Metal Nitride, Li_7MnN_4 ." *Journal of the Electrochemical Society* 141.11 (1994): 2966-2971.
- [33]. Nishijima, M., et al. "Synthesis and electrochemical studies of a new anode material, $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$." *Solid State Ionics* 83.1-2 (1996): 107-111.

- [34]. Shodai, Takahisa, et al. "Study of $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M: Co, Ni or Cu) system for use as anode material in lithium rechargeable cells." *Solid State Ionics* 86 (1996): 785-789.
- [35]. Souza, D. C. S., et al. "A reversible solid-state crystalline transformation in a metal phosphide induced by redox chemistry." *Science* 296.5575 (2002): 2012-2015.
- [36]. Pralong, V., et al. "Reversible lithium uptake by CoP_3 at low potential: role of the anion." *Electrochemistry communications* 4.6 (2002): 516-520.
- [37]. Silva, D. C. C., et al. "Reversible lithium uptake by FeP_2 ." *Electrochemical and solid-state letters* 6.8 (2003): A162-A165.
- [38]. Crosnier, O., et al. "Crystal Structure and Electrochemical Behavior of Li_2CuP : a Surprising Reversible Crystalline– Amorphous Transformation." *Chemistry of materials* 15.26 (2003): 4890-4892.
- [39] Kishore, MVVM Satya, and U. V. Varadaraju. "Phosphides with zinc blende structure as anodes for lithium-ion batteries." *Journal of power sources* 156.2 (2006): 594-597.
- [40]. Ohzuku, Tsutomu, Atsushi Ueda, and Norihiro Yamamoto. "Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells." *Journal of the Electrochemical Society* 142.5 (1995): 1431-1435.
- [41]. Van Thournout, Michèle, et al. "Metal-doped $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with ramsdellite structure as high voltage anode for new generation Li-ion batteries." *Journal of Power Sources* 174.2 (2007): 1270-1274.
- [42]. Liu, Y., et al. "Novel composite anodes based on layered lithium transition metal nitrides for lithium secondary batteries." *Solid State Ionics* 172.1-4 (2004): 69-72.
- [43]. Landi, Brian J., et al. "Carbon nanotubes for lithium ion batteries." *Energy & Environmental Science* 2.6 (2009): 638-654.
- [44]. Munichandraiah, N., L. G. Scanlon, and R. A. Marsh. "Surface films of lithium: an overview of electrochemical studies." *Journal of power sources* 72.2 (1998): 203-210.
- [45]. Aurbach, Doron, et al. "A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions." *Solid state ionics* 148.3-4 (2002): 405-416.
- [46]. Xu, Kang. "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries." *Chemical reviews* 104.10 (2004): 4303-4418.
- [47]. Oesten, R., U. Heider, and M. Schmidt. "Advanced electrolytes." *Solid State Ionics* 148.3-4 (2002): 391-397.

- [48]. Juan Shi, Hougao Xiong, Yifu Yang and Huixia Shao, Nano-sized oxide filled composite PEO/PMMA/P(VDF-HFP) gel polymer electrolyte for rechargeable lithium and sodium batteries, *Solid State Ionics*, 326(2018):136-144.
- [49]. Ogumi, Zempachi, et al. "Functionally gradient polymer electrolyte prepared by plasma polymerization." *Solid state ionics* 121.1-4 (1999): 289-293.
- [50]. Panero, S., and B. Scrosati. "Gelification of liquid-polymer systems: a valid approach for the development of various types of polymer electrolyte membranes." *Journal of power sources* 90.1 (2000): 13-19.
- [51]. Julien, Christian M., et al. "Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries." *Inorganics* 2.1 (2014): 132-154.
- [52]. Mizushima, K., et al. " Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density." *Materials Research Bulletin* 15.6 (1980): 783-789.
- [53]. Goodenough, J. B., K Mizushima, T. Takeda. *Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes*. *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, (1980) 305.
- [54]. Abe, Hiroshi, et al. "Performance of lithium-ion rechargeable batteries: graphite whisker/electrolyte/ LiCoO_2 rocking-chair system." *Journal of power sources* 54.2 (1995): 236-239.
- [55]. Paulsen, J. M., C. L. Thomas, and J. R. Dahn. "O₂ Structure $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$: A New Layered Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. I. Electrochemical Properties." *Journal of the Electrochemical Society* 147.3 (2000): 861-868.
- [56]. Barkhouse, D. A. R., and J. R. Dahn. "A Novel Fabrication Technique for Producing Dense $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$, $0 \leq x \leq 1/2$." *Journal of The Electrochemical Society* 152.4 (2005): A746-A751.
- [57]. Pickup, David M., et al. "⁶Li MAS NMR study of stoichiometric and chemically delithiated $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinels." *Journal of Materials Chemistry* 13.4 (2003): 963-968.
- [58]. Padhi, Akshaya K., Kirakodu S. Nanjundaswamy, and John B. Goodenough. "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries." *Journal of the electrochemical society* 144.4 (1997): 1188-1194.
- [59]. N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, Abstract 127, *The Electrochemical Society and The Electrochemical Society of Japan Meeting Abstracts*, Vol. 99-2, Honolulu, HI, Oct 17-22, 1999.
- [60]. Yamada, Atsuo, Sai-Cheong Chung, and Koichiro Hinokuma. "Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes." *Journal of the electrochemical society* 148.3 (2001): A224-A229.

- [61]. Ravet, N., et al. "Electroactivity of natural and synthetic triphylite." *Journal of Power Sources* 97 (2001): 503-507.
- [62]. Gaberscek, Miran, et al. "Mass and charge transport in hierarchically organized storage materials. Example: Porous active materials with nanocoated walls of pores." *Solid State Ionics* 177.35-36 (2006): 3015-3022.
- [63]. Chung, Sung-Yoon, Jason T. Bloking, and Yet-Ming Chiang. "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes." *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. 2011. 205-210.
- [64]. Truong, Quang Duc, et al. "Controlling the shape of LiCoPO_4 nanocrystals by supercritical fluid process for enhanced energy storage properties." *Scientific Reports* 4 (2014): 3975.
- [65]. Wolfenstine, J., B. Poese, and J. L. Allen. "Chemical oxidation of LiCoPO_4 ." *Journal of power sources* 138 (2004): 281-282.
- [66]. Bramnik, Natalia N., et al. "Study of the effect of different synthesis routes on Li extraction–insertion from LiCoPO_4 ." *Journal of Power Sources* 145.1 (2005): 74-81.
- [67]. Wang, Fei, et al. "Novel hedgehog-like 5 V LiCoPO_4 positive electrode material for rechargeable lithium battery." *Journal of Power Sources* 196.10 (2011): 4806-4810.
- [68]. Zhao, Yujuan, et al. "Synthesis and electrochemical performance of LiCoPO_4 micron-rods by dispersant-aided hydrothermal method for lithium ion batteries." *Rare metals* 28.2 (2009): 117-121.
- [69]. Cheruku, Rajesh, and G. Govindaraj. "Structural and electrical conductivity studies of nanocrystalline olivine type LiNiPO_4 material." *Int J ChemTech Res* 6 (2014): 2017-2201.
- [70] Julien, C. M., et al. "Structural and electronic properties of the LiNiPO_4 orthophosphate." *Ionics* 18.7 (2012): 625-633.
- [71]. Karthickprabhu, S., et al. "Structural, morphological, vibrational and electrical studies on Zn doped nanocrystalline LiNiPO_4 ." *Materials Science Forum*. Vol. 781. Trans Tech Publications, 2014.
- [72]. Vijaya Babu, K., et al. "Structural and dielectric studies of LiNiPO_4 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries." *Journal of Asian Ceramic Societies* 4.3 (2016): 269-276.
- [73]. Rommel, Stefan M., et al. "Challenges in the synthesis of high voltage electrode materials for lithium-ion batteries: a review on LiNiPO_4 ." *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* 145.3 (2014): 385-404.

- [74]. Wolfenstine, J., and J. Allen. "Ni³⁺/Ni²⁺ redox potential in LiNiPO₄." *Journal of power sources* 142.1-2 (2005): 389-390.
- [75]. Zaghib, Karim, Alain Mauger, and Christian M. Julien. "Olivine-based cathode materials." *Rechargeable Batteries*. Springer, Cham, 2015. 25-65.
- [76]. Drezen, Thierry, et al. "Effect of particle size on LiMnPO₄ cathodes." *Journal of Power Sources* 174.2 (2007): 949-953.
- [77]. Wang, Deyu, et al. "High-performance, nano-structured LiMnPO₄ synthesized via a polyol method." *Journal of Power Sources* 189.1 (2009): 624-628.
- [78]. Martha SK, Markovsky B, Grinblat J, Gofer Y, Haik O, Zinigrad E, Aurbach D, Drezen T, Wang D, Deghenghi G, Exnar I. *J Electrochem Soc* 156, A541–A552 (2009).
- [79]. Liu JL, Hu DG, Huang T, Yu AS. Synthesis of flower-like LiMnPO₄/C with precipitated NH₄MnPO₄•H₂O as precursor. *J Alloys Compd* 518: (2012) 58–62.
- [80]. Kwon, Nam Hee, and Katharina M. Fromm. "Enhanced electrochemical performance of < 30 nm thin LiMnPO₄ nanorods with a reduced amount of carbon as a cathode for lithium ion batteries." *Electrochimica Acta* 69 (2012): 38-44.
- [81]. Kumar, P. Ramesh, et al. "Carbon coated LiMnPO₄ nanorods for lithium batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 158.3 (2011): A227-A230.
- [82]. Yuan, Lin Feng, et al. "Synthesis and electrochemical properties of Cu-doped LiMnPO₄/C nanorods as cathode materials of lithium-ion batteries." *Journal of Nano Research*. Vol. 25. Trans Tech Publications, 2013.
- [83]. Murugan, A. Vadivel, et al. "Dimensionally modulated, single-crystalline LiMPO₄ (M= Mn, Fe, Co, and Ni) with nano-thumblike shapes for high-power energy storage." *Inorganic chemistry* 48.3 (2009): 946-952.
- [84]. Pivko, Maja, et al. "Synthesis of nanometric LiMnPO₄ via a two-step technique." *Chemistry of Materials* 24.6 (2012): 1041-1047.
- [85]. Kim, Tae-Hee, et al. "Restricted growth of LiMnPO₄ nanoparticles evolved from a precursor seed." *Journal of Power Sources* 210 (2012): 1-6.
- [86]. Bakenov, Zhumabay, and Izumi Taniguchi. "LiMnPO₄ olivine as a cathode for lithium batteries." (2011).
- [87]. Kim, Jongsoo, et al. "Mn based olivine electrode material with high power and energy." *Chemical Communications* 46.8 (2010): 1305-1307.
- [88]. Kosova, N. V., et al. "Structural studies of nanosized LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ under cycling by in situ synchrotron diffraction." *Solid State Ionics* 225 (2012): 564-569.

- [89]. Zaghbi, K., et al. "Insertion properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ electrode materials for Li-ion batteries." *Ionics* 14.5 (2008): 371-376.
- [90]. Ravnsbæk, Dorthe B., et al. "Engineering the Transformation Strain in $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ Olivines for Ultrahigh Rate Battery Cathodes." *Nano letters* 16.4 (2016): 2375-2380.
- [91]. Trottier, Julie, et al. " $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ ($0.5 \leq y \leq 0.8$) Cathode Materials Grown by Hydrothermal Route: Electrochemical Performance." *ECS Transactions* 50.24 (2013): 109-114.
- [92]. Hong, Ye, et al. " $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) nanorods synthesized by a facile solvothermal approach as high performance cathode materials for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 248 (2014): 655-659.
- [93]. Wang, Hailiang, et al. " $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries." *Angewandte Chemie* 123.32 (2011): 7502-7506.
- [94]. Wu, Ling, et al. "Synthesis of Cr-doped LiMnPO_4/C cathode materials by sol-gel combined ball milling method and its electrochemical properties." *Ionics* 19.7 (2013): 1061-1065.
- [95]. Yi, Huihua, et al. "Electrochemical performance of LiMnPO_4 by Fe and Zn co-doping for lithium-ion batteries." *Ionics* 21.3 (2015): 667-671.
- [96]. Andersson, Anna S., et al. "Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study." *Solid State Ionics* 130.1-2 (2000): 41-52.
- [97]. Ait-Salah, A., et al. "Structural and magnetic properties of LiFePO_4 and lithium extraction effects." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 632.8-9 (2006): 1598-1605.
- [98]. Nishimura, Shin-ichi, et al. "Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 ." *Nature materials* 7.9 (2008): 707.
- [99]. Morgan, Dane, Anton Van der Ven, and Gerbrand Ceder. "Li conductivity in Li_xMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) olivine materials." *Electrochemical and solid-state letters* 7.2 (2004): A30-A32.
- [100]. Islam, M. Saiful, et al. "Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material." *Chemistry of Materials* 17.20 (2005): 5085-5092.
- [101]. Yamada, Atsuo, et al. "Phase change in Li_xFePO_4 ." *Electrochemical and Solid-State Letters* 8.8 (2005): A409-A413.

- [102]. Ramana, C. V., et al. "Study of the Li-insertion/extraction process in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$." *Journal of Power Sources* 187.2 (2009): 555-564.
- [103]. Dodd, J. L., Rachid Yazami, and Brent Fultz. "Phase diagram of Li_xFePO_4 ." *Electrochemical and Solid-State Letters* 9.3 (2006): A151-A155.
- [104]. Prosini, Pier Paolo. "Modeling the voltage profile for LiFePO_4 ." *Journal of The Electrochemical Society* 152.10 (2005): A1925-A1929.
- [105]. Tan, Tze Qing, et al. "Structure and electrical properties of solid solution $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($1 \geq x \geq 0$)." *Materials Science and Engineering: B* 241 (2019): 55-65.
- [106]. Cherkashinin, Gennady, René Hausbrand, and Wolfram Jaegermann. "Performance of Li-Ion Batteries: Contribution of Electronic Factors to the Battery Voltage." *Journal of The Electrochemical Society* 166.3 (2019): A5308-A5312.
- [107]. Chen, Zhaohui, and J. R. Dahn. "Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density." *Journal of the Electrochemical Society* 149.9 (2002): A1184-A1189.
- [108]. Saikia, Diganta, et al. "Encapsulation of LiFePO_4 Nanoparticles into 3D Interpenetrating Ordered Mesoporous Carbon as a High-Performance Cathode for Lithium-Ion Batteries Exceeding Theoretical Capacity." *ACS Applied Energy Materials* (2019).
- [109]. Lepage, David, et al. "A soft chemistry approach to coating of LiFePO_4 with a conducting polymer." *Angewandte Chemie* 123.30 (2011): 7016-7019.
- [110]. Zhang, S. S., et al. "Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ composite cathodes." *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005): 234-240.
- [111]. Fu, Xiaoning, et al. "Glucose assisted synthesis of hollow spindle LiMnPO_4/C nanocomposites for high performance Li-ion batteries." *Electrochimica Acta* 178 (2015): 420-428.
- [112]. Bruce, Peter G., Bruno Scrosati, and Jean-Marie Tarascon. "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries." *Angewandte Chemie International Edition* 47.16 (2008): 2930-2946.
- [113]. Gaberscek, Miran, Robert Dominko, and Janez Jamnik. "Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes." *Electrochemistry Communications* 9.12 (2007): 2778-2783.
- [114]. Delacourt, Charles, et al. "Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders the key to superior energy density." *Electrochemical and Solid-State Letters* 9.7 (2006): A352-A355.
- [115]. Sides, Charles R., et al. "A high-rate, nanocomposite $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon}$ cathode." *Electrochemical and Solid-State Letters* 8.9 (2005): A484-A487.

- [116]. Kim, Dong-Han, and Jaekook Kim. "Synthesis of LiFePO_4 nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties." *Electrochemical and Solid-State Letters* 9.9 (2006): A439-A442.
- [117]. Kang, Byoungwoo, and Gerbrand Ceder. "Electrochemical performance of LiMnPO_4 synthesized with off-stoichiometry." *Journal of The Electrochemical Society* 157.7 (2010): A808-A811.
- [118]. Hong, Jian, et al. " $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$: A cathode for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 196.7 (2011): 3659-3663.
- [119]. Hu, Chenglin, et al. "Improving the electrochemical activity of LiMnPO_4 via Mn-site co-substitution with Fe and Mg." *Electrochemistry Communications* 12.12 (2010): 1784-1787.
- [120]. Yi, Huihua, et al. "Optimized electrochemical performance of $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ for lithium ion batteries." *Electrochimica Acta* 56.11 (2011): 4052-4057.
- [121]. Bakenov, Zhumabay, and Izumi Taniguchi. "Synthesis of spherical LiMnPO_4/C composite microparticles." *Materials Research Bulletin* 46.8 (2011): 1311-1314.
- [122]. Doan, The Nam Long, Zhumabay Bakenov, and Izumi Taniguchi. "Preparation of carbon coated LiMnPO_4 powders by a combination of spray pyrolysis with dry ball-milling followed by heat treatment." *Advanced Powder Technology* 21.2 (2010): 187-196.
- [123]. Sun, Yang-Kook, et al. "Micrometer-Sized, Nanoporous, High-Volumetric-Capacity $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ Cathode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries." *Advanced Materials* 23.43 (2011): 5050-5054.
- [124]. Oh, Seung-Min, et al. "Double-Structured $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ Coordinated with LiFePO_4 for Rechargeable Lithium Batteries." *Angewandte Chemie International Edition* 51.8 (2012): 1853-1856.
- [125]. Oh, Seung-Min, et al. "Co-precipitation synthesis of micro-sized spherical $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode material for lithium batteries." *Journal of Materials Chemistry* 21.48 (2011): 19368-19374.
- [126]. Dokko, Kaoru, Takeshi Hachida, and Masayoshi Watanabe. " LiMnPO_4 nanoparticles prepared through the reaction between Li_3PO_4 and molten aqua-complex of MnSO_4 ." *Journal of the Electrochemical Society* 158.12 (2011): A1275-A1281.
- [127]. Saravanan, Kuppan, et al. "Storage performance of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ nanoplates ($x = 0, 0.5, \text{ and } 1$)." *Journal of Solid State Electrochemistry* 14.10 (2010): 1755-1760.
- [128]. Wang, Yourong, et al. "Fabrication of microspherical LiMnPO_4 cathode material by a facile one-step solvothermal process." *Materials Research Bulletin* 44.11 (2009): 2139-2142.

- [129]. Wang, Yourong, et al. "Enhanced electrochemical performance of unique morphological LiMnPO_4/C cathode material prepared by solvothermal method." *Solid State Communications* 150.1-2 (2010): 81-85.
- [130]. Yang, Jingsi, and Jun John Xu. "Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO_4 (M= Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous sol-gel route." *Journal of the Electrochemical Society* 153.4 (2006): A716-A723.
- [131]. Yang, Gang, et al. "The doping effect on the crystal structure and electrochemical properties of $\text{LiMn}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (M= Mg, V, Fe, Co, Gd)." *Journal of Power Sources* 196.10 (2011): 4747-4755.
- [132]. Zheng, Jugong, et al. "High-performance, nanostructure LiMnPO_4/C composites synthesized via one-step solid state reaction." *Journal of Power Sources* 282 (2015): 444-451.
- [133]. Doeff, Marca M., et al. "Combustion synthesis of nanoparticulate $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ (x= 0, 0.1, 0.2) carbon composites." *Journal of Materials Research* 25.8 (2010): 1460-1468.
- [134]. Bao, Liang, et al. "Hydrothermal synthesis of flower-like LiMnPO_4 nanostructures self-assembled with (010) nanosheets and their application in Li-ion batteries." *CrystEngComm* 17.33 (2015): 6399-6405.
- [135]. Hong, Ye, et al. "High-performance LiMnPO_4 nanorods synthesized via a facile EG-assisted solvothermal approach." *Journal of Materials Chemistry A* 3.19 (2015): 10267-10274.
- [136]. Yang, Shi-Liu, et al. "Solvothermal synthesis of nano- LiMnPO_4 from Li_3PO_4 rod-like precursor: reaction mechanism and electrochemical properties." *Journal of Materials Chemistry*. 22.48(2012):25402-25408.

Chapitre II: Méthodes et Techniques d'analyses

Introduction

Dans ce chapitre, la synthèse de LiMnPO_4 comme matériau de cathode par différentes méthodes, des techniques de caractérisation structurales/morphologiques et des tests électrochimiques sont exposées. Les méthodes de synthèse impliquées dans chaque système tel que la substitution partielle de lithium par le sodium, la substitution partielle de manganèse par le nickel, le cobalt et l'yttrium sont complètement décrites. Ce chapitre fournit aussi des détails sur les équipements qui ont été utilisés dans toute la partie expérimentale, et les calculs qui se sont rapporté à la taille des cristallites, à la contrainte et aux propriétés électrochimiques.

I. Méthodes de synthèse

Dans ce travail de thèse, deux méthodes de synthèse ont été développées /utilisées dans le but de comparer les performances électrochimiques et d'améliorer certaines conditions de synthèses.

- La méthode solvothermale
- La méthode de combustion en solution

En se basant sur les résultats électrochimiques fournis par chaque méthode de synthèse, on a décidé de fixer la méthode de combustion en solution pour toutes les études de substitution partielle.

II. Caractérisation structurale

II.1. Diffraction des rayons-X (poudre)

La diffraction des rayons X (XRD) est un complément indispensable de l'analyse chimique élémentaire utilisée principalement dans la chimie des solides et de matériaux, qui permette d'étudier la structure des matériaux cristallins, l'arrangement atomique, la taille des cristallites et les imperfections. Chaque substance cristalline donne un spectre unique; Dans le cas d'un mélange de phases cristallines, chaque phase produit des spectres différents des autres. Ce modèle est considéré comme une empreinte digitale qui caractérise/identifié les solides cristallins.

Le principe de fonctionnement simplifié de cette analyse, illustré sur la **figure II.1**, est le suivant: un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon en poudre à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et les intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification des composés en présence.

La loi de Bragg :
$$n\lambda = 2 d(hkl) \cdot \sin (\theta) \quad \text{Eq.13.}$$

Où n est l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance interréticulaire, λ est la longueur d'onde des rayons X et θ est l'angle entre le rayon incident et le plan du matériau.

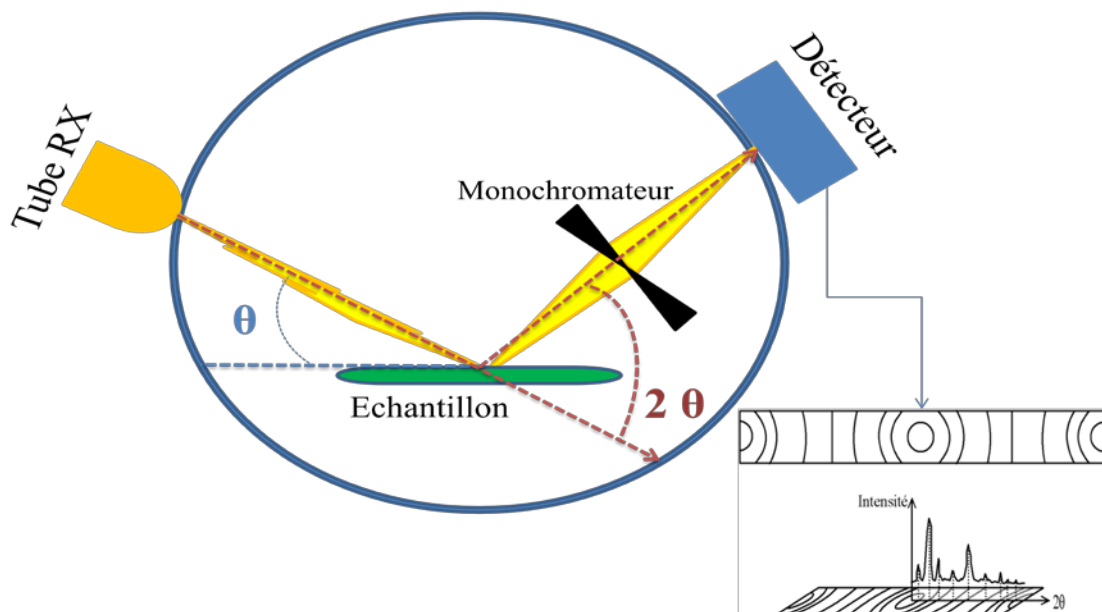


Figure II.1 : Schéma simple de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons x

La taille des particules peut être aussi déterminée d'après l'élargissement des pics à partir de la formule de Scherrer simplifiée qui lie la largeur à mi-hauteur (FWMH) d'un pic à la taille t , selon la direction de diffusion.

La formule de Scherrer :
$$t = \frac{k\lambda}{FWHM \cos (\theta)} \quad \text{Eq.14.}$$

Avec :

- t : la taille du domaine cristallin (m),

- λ : la longueur d'onde utilisée (m),

- FWHM : la largeur du pic à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) (radian),

- θ : angle de Bragg du pic (radian).

II.2. Détermination de la taille des cristallites et de la contrainte par la méthode de Williamson-Hall

Cette méthode est attribuée à G.K. Williamson et à son élève W.H. Hall. Elle repose sur le principe que les formules approximatives pour l'élargissement de la taille, β_p , et l'élargissement de la déformation, β_s , varient très différemment par rapport à l'angle de Bragg θ :

$$\beta_p = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad \text{Eq.15.}$$

$$\beta_s = C \varepsilon \tan\theta \quad \text{Eq.16.}$$

L'élargissement de la ligne des rayons-X peut être utilisé pour obtenir une microdéformation/contrainte et la taille des cristallites de l'échantillon. Cette méthode conclut que la taille des particules et la déformation contribuent à l'élargissement de la ligne [1].

$$\beta_{Total} = \beta_{Particle\ size} + \beta_{Strain} \quad \text{Eq.17.}$$

L'élargissement dû à la taille des particules est représenté par l'équation de Scherrer tandis que l'élargissement dû à la contrainte est obtenue en modifiant la loi de Bragg [2,3].

$$\beta_{Total} = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} + C \varepsilon \tan\theta \quad \text{Eq.18.}$$

Équation de réarrangement (en multipliant avec $\cos\theta$) :

$$\beta_{Total} \cos\theta = \frac{K\lambda}{L} + C \varepsilon \sin\theta \quad \text{Eq.19.}$$

En le comparant à l'équation standard pour une droite (m = pente ; c = interception) :

$$y = mx + c \quad \text{Eq.20.}$$

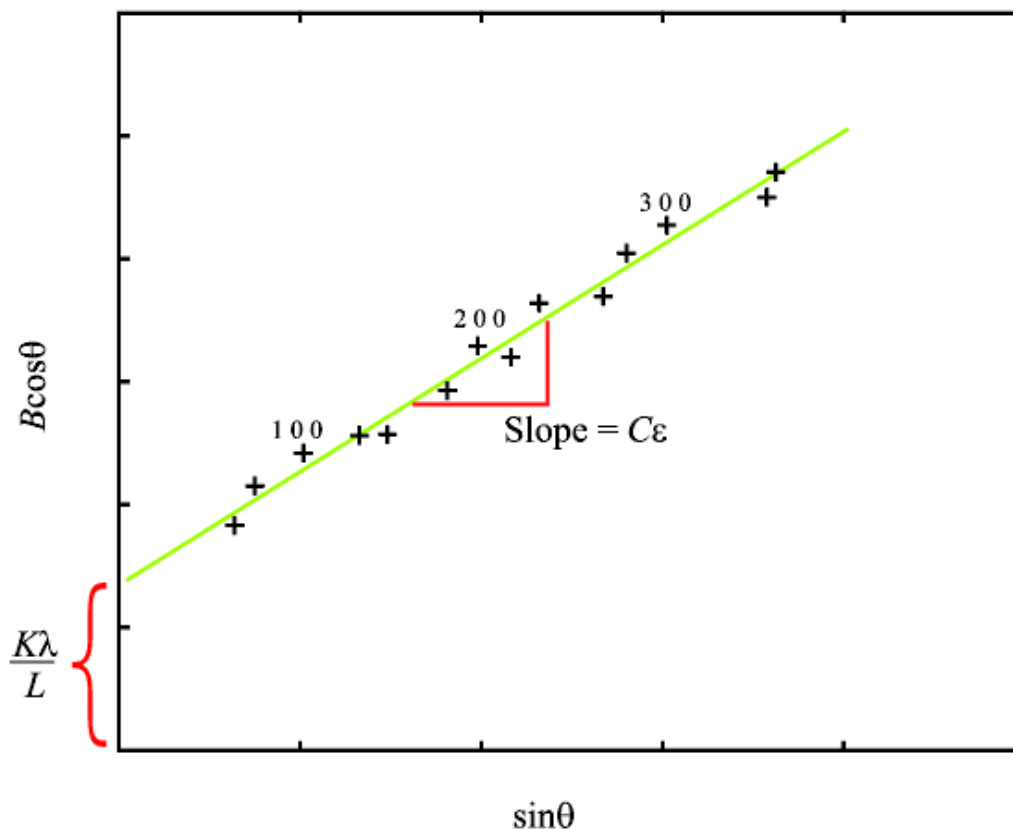


Figure II.2 : Graphique type de Williamson-Hall

Où β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) en radian, θ est l'angle de Bragg, λ est la longueur d'onde du rayonnement (1.54056 Å), L est la taille moyenne des cristallites et ϵ est la déformation/contrainte moyenne. Dans le tracé de $\beta \cos\theta$ vs $\sin\theta$, **figure II.2**, la pente de la ligne représentant la déformation tout en interceptant la ligne représentant la taille de la cristallite inverse. La microdéformation de cette tracé donne une idée sur les défauts mineurs dans la structure cristalline, des imperfections, y compris des désordres au niveau des sites et des emplacements libres/vacantes [4,5].

III. Caractérisations physico-chimiques et texturales

III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie pour obtenir un signal à la surface des échantillons. Les images MEB fournissent des détails sur la morphologie de surface, l'orientation des grains dans l'échantillon, les formes des particules et les structures [6].

Son principe de fonctionnement concerne les électrons rétrodiffusés (BSE) qui résultent d'interactions élastiques entre les électrons incidents et l'échantillon [7]. Peu de quantité de diffusion inélastique se produit également avec moins d'énergie que le faisceau incident, ce qui peut générer des électrons secondaires (SE) comme indiqué dans la **figure II.3**.

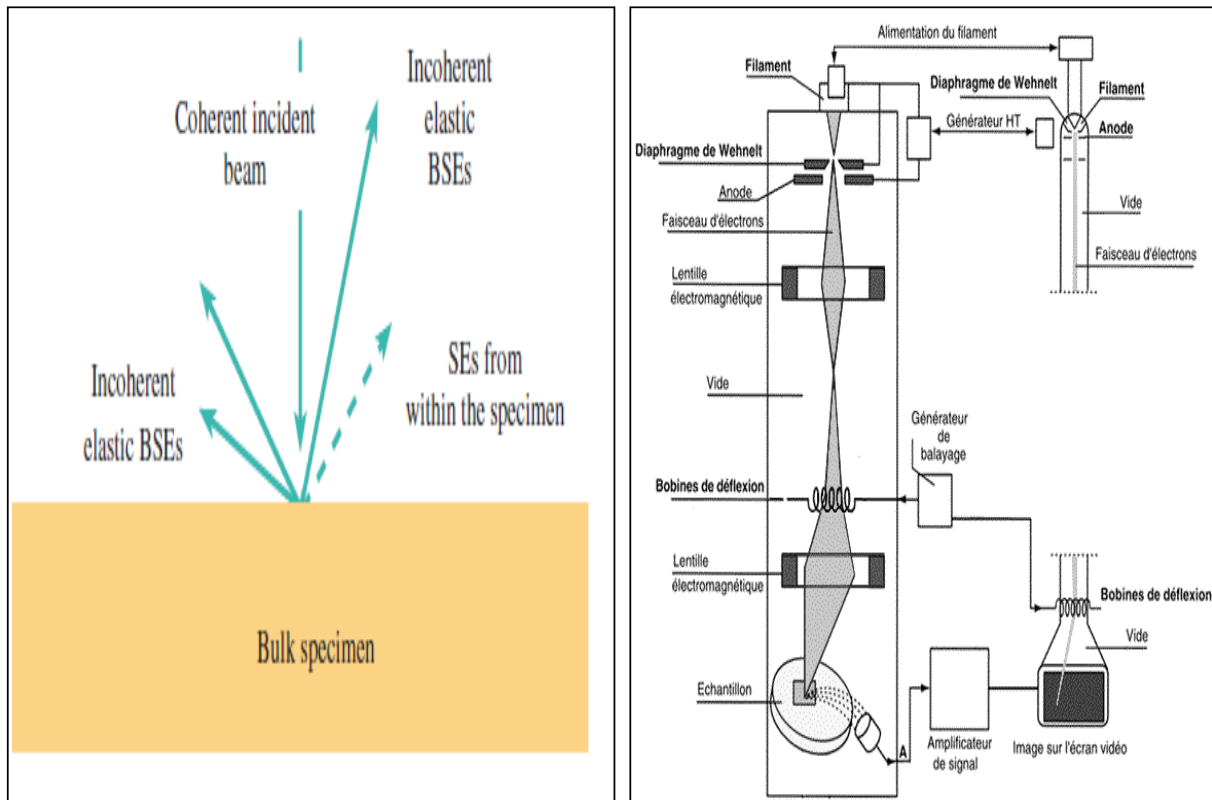


Figure II.3: Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon et le schéma de base d'un MEB [8]

III.2. Analyse dispersive en énergie (EDS)

Une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray) est aussi faisable. La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, captés par un détecteur comme le montre la **figure II.4**. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie, car chaque émission correspond à une transition électronique entre les niveaux de l'atome. Le traitement des signaux permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée au niveau de la surface d'un échantillon. Les photons X de trop basse

énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDS ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

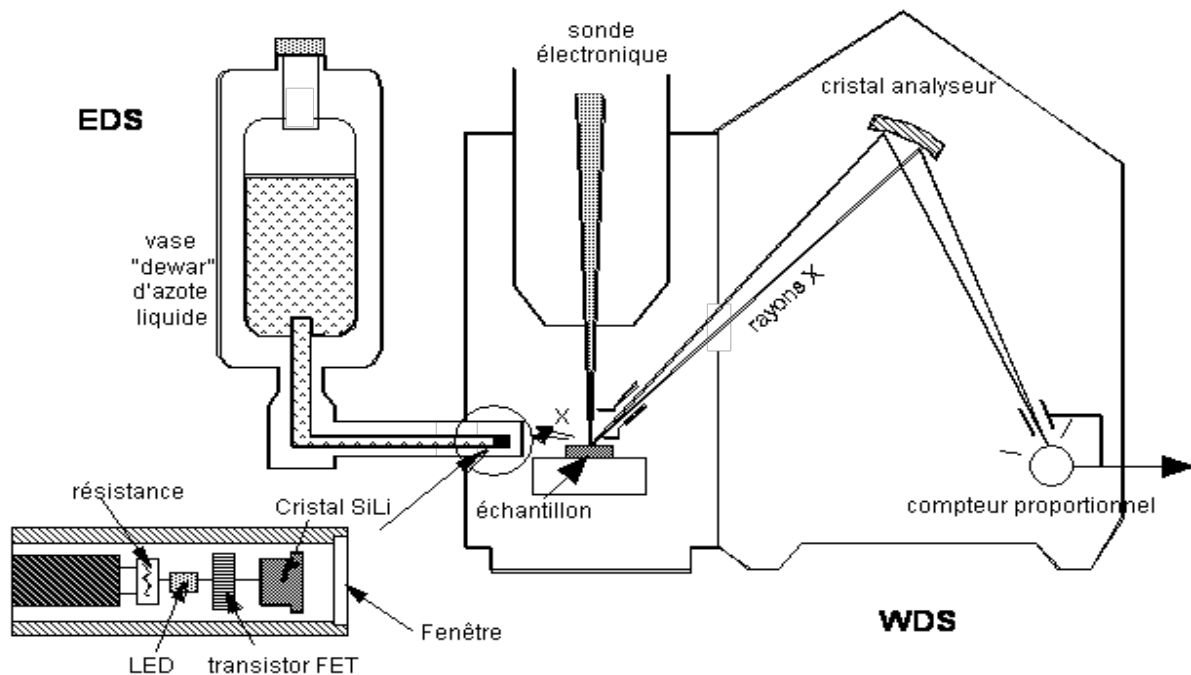


Figure II.4: Schéma de principe des deux modes de détection (WDS et EDS) pour l'analyse des photons X réémis par l'échantillon [9]

III.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à Transmission (MET) envoie des électrons de haute énergie pour traverser la zone sélectionnée des échantillons, ce qui provoque la formation d'une version agrandie sur un écran. Il fournit des informations sur la distribution des cristallites à l'intérieur des particules [6, 10]. La MET implique une diffusion vers l'avant à travers l'échantillon, permettant ainsi un diagramme de diffraction ou une image sur l'écran de visualisation. La diffusion vers l'avant comprend la diffusion élastique, la diffraction, en particulier la diffraction de Bragg, la réfraction et la diffusion inélastique [8], comme le montre clairement la **figure II.5**.

Les échantillons MET ont été préparés par sonication d'une petite quantité de matériau de cathode avec de l'éthanol. La solution obtenue a été étalée sur une grille de cuivre revêtu de carbone en tant que couche mince et laissée à sécher.

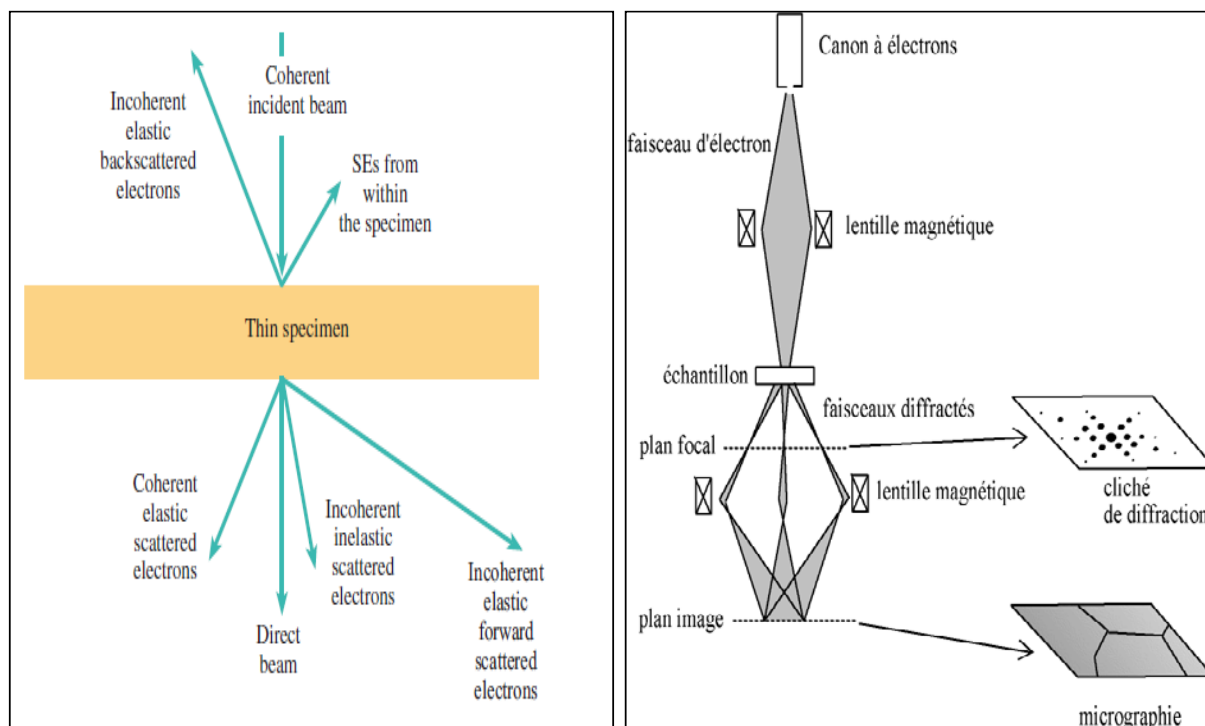


Figure II.5: Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon et le schéma de base d'un MET [8]

III.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une autre technique de choix pour identifier les composés de divers matériaux [11]. Elle consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. La différence de fréquence (décalage) entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé est liée à un changement au niveau d'énergie vibratoire des molécules [12].

Il existe deux principaux types de vibrations moléculaires [13]:

- (a) Modes d'élongation - Une vibration d'élongation est caractérisée par un mouvement le long de l'axe de la liaison, qui peut être accompagné par un changement de la distance interatomique.
- (b) Modes de déformation - Une vibration de flexion désigne la variation de l'angle de liaison entre les liaisons ou le mouvement d'un groupe d'atomes par rapport au reste de la molécule avec un changement d'angle de liaison.

Les phospho-olivines sont incluses dans la liste des composés actifs de Raman [14]. Un exemple de spectre Raman de LiMnPO_4 est présenté sur la **figure II.6**. Les vibrations de la

structure olivine sont regroupées en modes interne et externe. Modes internes liés aux oscillations du tétraèdre PO_4 notées ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 . Par contre, les modes externes correspondent aux translations et aux rotations de Li^+ et Mn^{2+} . Le spectre est caractérisé par un pic aigu à 950 cm^{-1} correspond aux vibrations symétriques intramoléculaires de l'anion PO_4^{3-} , deux pics plus faibles à 1002 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} sont attribués aux modes d'élongation asymétrique de l'anion PO_4^{3-} et les bandes comprises entre 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} approuvées pour les modes de flexion de l'anion PO_4^{3-} [14,15].

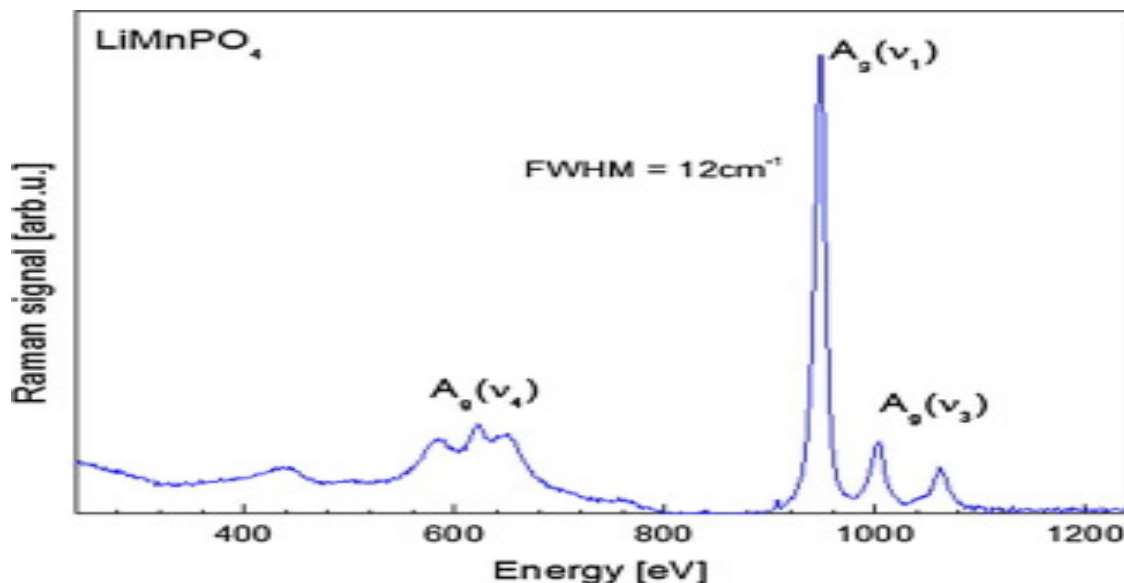


Figure II.6: Spectre type de Raman pour le matériau LiMnPO_4 [16]

IV. Tests électrochimiques

IV.1. Préparation de la batterie

Afin de fabriquer les cellules (CR2032), 80% (en masse) du matériau actif, 10% (en masse) du noir de carbone et 10% (en masse) de poly-vinylidene fluoride (PVDF) ont été bien mélangés dans un mortier puis ajoutés au solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et laisser sous agitation pendant une nuit. Le mélange par la suite est collé sur une feuille d'aluminium, qui agisse en tant que collecteur de courant, puis séché sous vide à 120°C pendant une nuit. Le lithium métallique a été employé comme anode, un film poreux de polypropylène (celegard® 2300) comme séparateur, et LiPF_6 (1M) dissout dans l'éthylène carbonate (EC) plus le diméthylène carbonate (DMC) (1 : 1 en volume) servi comme électrolyte. L'assemblage a été effectuée dans une boîte à gants rempli d'argon selon la configuration illustrée sur la **figure II.7**.



Figure II.7: Etapes de préparation, d'assemblage et configuration de la batterie (pile bouton)

IV.2. Charge et décharge galvanostatique

L'analyse charge et décharge galvanostatique donne une idée sur les performances électrochimiques des piles bouton fabriquées. La capacité théorique de l'électrode peut être calculée en utilisant l'équation suivante:

$$\text{Capacité théorique} = \left(\frac{\text{constante de Faraday} \cdot n \text{Li}}{\text{MM} \cdot 3600} \right) * 1000 \quad \text{Eq.21.}$$

La valeur de la constante de Faraday est de 96485 C mol^{-1} , n correspond au nombre d'ion Li^+ et MM est le poids moléculaire de l'électrode. La capacité théorique de LiMnPO_4 peut être obtenue en utilisant l'équation ci-dessus:

$$\text{Capacité théorique de LiMnPO}_4 = \left(\frac{96485 \cdot 1}{156.85 \cdot 3600} \right) * 1000 = 171 \text{ mAh/g} \quad \text{Eq.22.}$$

Le courant appliqué aux cellules pendant le processus de charge et de décharge dépend de la vitesse de balayage (C-rate). La vitesse est définie comme la vitesse à laquelle une batterie est chargée ou déchargée par rapport à sa capacité théorique. Il est généralement noté en

termes de 0.5 C, 1 C, 2 C, etc. Le courant i , peut être choisi en fonction de cette vitesse comme indiqué ci-dessous:

$$i = \text{Capacité théorique (mAh/g)} * C \text{ rate} * W_{act} \quad \text{Eq.23.}$$

Où W_{act} est le poids du matériau actif dans l'électrode de travail. Ça peut être calculé comme suite:

$$W_{act} = W_{electrode} - W_{bareelectrode} * \% \text{ de matériau actif} \quad \text{Eq.24.}$$

$W_{electrode}$ est une somme de matériau de cathode étalé sur la feuille d'acier inoxydable (Aluminium) et $W_{bareelectrode}$ est le poids de la feuille d'acier inoxydable avant l'étalement d'électrode [16]. Par conséquent, la capacité pendant l'expérience peut être déterminée par l'équation suivante:

$$\text{Capacité expérimentale} = \frac{\text{temps (h)} * \text{courant appliqué (mA)}}{W_{act} (g)} \quad \text{Eq.25.}$$

Les essais électrochimiques ont été réalisés à la température ambiante entre 2.5 et 4.5V/5 V vs Li^+/Li par l'intermédiaire de battery testing system (BaSyTec GmbH, Germany).

IV.3. Voltammétrie cyclique

La voltamétrie cyclique ou voltampérométrie cyclique, est une technique d'analyse électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique d'oxydoréduction suite à des changements au niveau de degré d'oxydation.

En général la courbe de voltammétrie cyclique présente deux pics (anodique et cathodique) d'intensité situé aux potentiels correspondant aux réactions oxydoréduction pour le couple redox constituant le matériau d'électrode comme le montre la **figure II.8**.

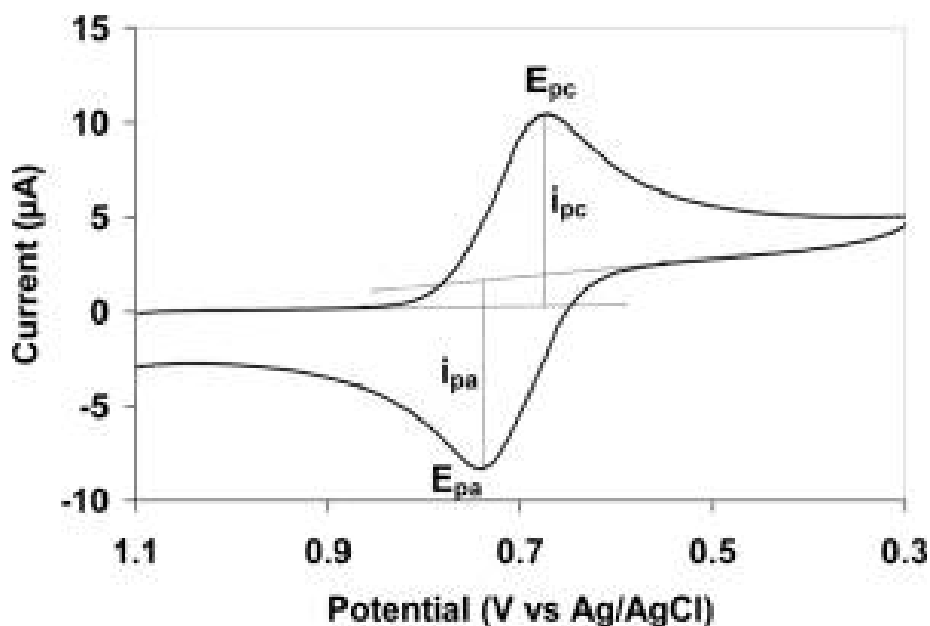


Figure II.8: Voltammogramme cyclique typique où i_{pc} et i_{pa} présentent respectivement le pic de courant cathodique et anodique pour une réaction réversible.

Le potentiel électrochimique $E(t)$ d'une électrode est contrôlé avec une vitesse de balayage v définie par l'utilisateur, selon l'équation :

$$E(t) = E_0 \pm v \cdot t \quad \text{Eq.26.}$$

Avec :

$E(t)$: le potentiel de l'électrode de travail à l'instant t (V),

E_0 : le potentiel à circuit ouvert de l'électrode (V),

t : le temps (s),

v : la vitesse de balayage en potentiel ($V \cdot s^{-1}$).

IV.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour déterminer la cinétique de l'électrode, la résistance de transfert de charge entre l'interface électrolyte/l'électrode et la diffusion de l'ion lithium. Ces derniers facteurs ont une influence remarquable sur l'activité électrochimique des batteries lithium-ion [17].

Le graphique type de Nyquist est affiché sur la **figure II.9**.

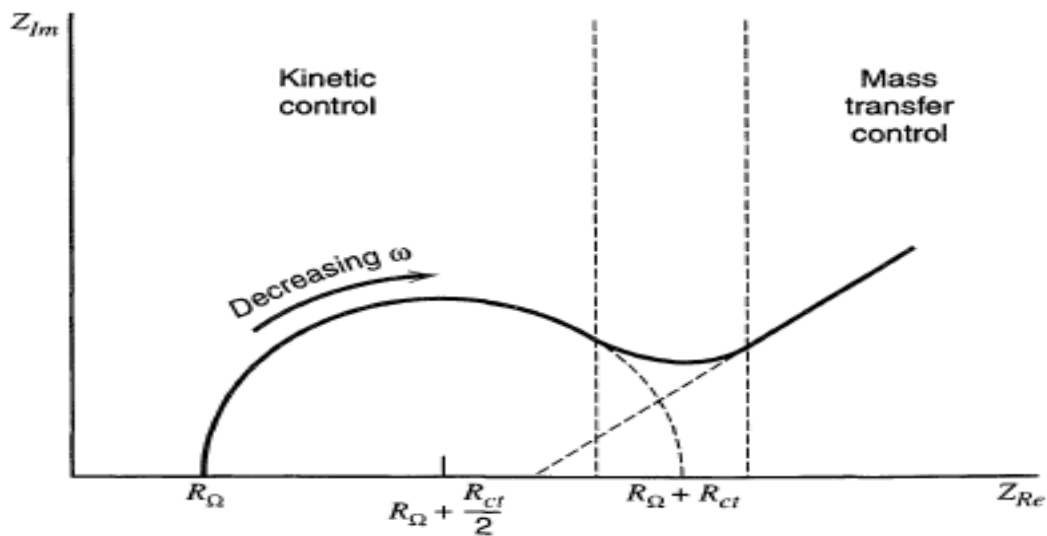


Figure II.9: Graphique type de Nyquist [18]

On peut remarquer que le graphique de Nyquist comprend un demi-cercle et une ligne droite. Le demi-cercle à haute et moyenne fréquence est R_{Ω} , représentant la résistance ohmique entre l'électrolyte et l'électrode. En outre, le rayon du demi-cercle dans une plage de fréquence moyenne spécifie la résistance de transfert de charge (R_{ct}). La ligne inclinée dans la région basse fréquence attribuée à l'impédance Warburg associée à la diffusion des ions lithium dans la structure de l'électrode [19].

Les mesures électrochimiques de la spectroscopie d'impédance (EIS) des différents échantillons ont été effectuées à l'aide de l'instrument Gamry.

Conclusion

Les méthodes de synthèse utilisées sont décrites de manière générale aussi que les différentes techniques de caractérisation telles que; DRX, MEB, Raman et MET et EIS. Les calculs relatifs à la méthode de Williamson Hall pour évaluer la taille et la déformation/contrainte des cristallites sont détaillés. Les résultats obtenus par ces techniques et instruments seront présentés dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

- [1]. Fell, C. R., Chi, M., Meng, Y. S., & Jones, J. L. (2012) In situ X-ray diffraction study of the lithium excess layered oxide compound $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ during electrochemical cycling. *Solid State Ionics*, 207, 44-49.
- [2]. Kwon, S. N., Song, J., & Mumm, D. R. (2011) Effects of cathode fabrication conditions and cycling on the electrochemical performance of LiNiO_2 synthesized by combustion and calcination. *Ceramics International*, 37(5), 1543-1548.
- [3]. O.M.Lemine. Microstructural characterisation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR. *Superlattices and Microstructures* Volume 45, Issue 6, June 2009, Pages 576-582.
- [4]. Langford, J. I., Cernik, R. J., & Louer, D. (1991) The breadth and shape of instrumental line profiles in high-resolution powder diffraction. *Journal of applied crystallography*, 24(5), 913-919.
- [5]. Muruganatham, R., Sivakumar, M., & Subadevi, R. (2015b) Enhanced rate performance of multiwalled carbon nanotube encrusted olivine type composite cathode material using polyol technique. *Journal of Power Sources*, 300, 496–506.
- [6]. Ma, H., Shieh, K., & Qiao, T. X. (2006) Study of Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). *Nature and Science*, 4(3), 14–22.
- [7]. Richards, R. G., Owen, G. R., & Gwynn, I. (1999) Low Voltage Backscattered Electron Imaging (<5 kV) Using Field Emission Scanning Electron Microscopy. *Scanning Microscopy*, 13(1), 55–60.
- [8]. Williams, D., & Carter, C. (2009) Scattering and diffraction. In *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science* (pp 23–39). New York: Springer.
- [9]. C. Colliex (trad. H. Kohl), *Elektronenmikroskopie: eine anwedungsbezogene Einführung*, Darmstadt (2008) isbn: 978-3804723993.
- [10]. Brent Fultz, & Howe, J. (2015) *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. New York: Springer (Vol 1).
- [11]. Fallis, A. (2013) *Raman spectroscopy for nanomaterials characterization*. New York: Springer.
- [12]. Baddour-hadjean, R., & Pereira-Ramos, J.-P. (2010) Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Chemical Reviews*, 1278–1319.
- [13]. Reichenbacher, M., & Popp, J. (2012) Vibrational spectroscopy. In *Challenges in Molecular Structure Determination* (pp 63-143). New York: Springer.

- [14]. Ziółowska, D., Korona, K. P., Kamińska, M., Grzanka, E., & Andrzejczuk, M. (2011) Raman Spectroscopy of LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Prepared as Cathode Materials. *Acta Physica Polonica A*, 120(5), 973–975.
- [15]. Michalska, M., Lipińska, L., Sikora, a., Ziółowska, D., Korona, K. P., & Andrzejczuk, M. (2015) Structural and morphological studies of manganese-based cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 256–262.
- [16]. Kayyar, A., Huang, J., Samiee, M., & Luo, J. (2012) Construction and Testing of Coin Cells of Lithium Ion Batteries. *Journal of Visualized Experiments*, (66), 1–5.
- [17]. Gaberscek, M., Dominko, R., & Jamnik, J. (2007) Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes. *Electrochemistry Communications*, 9(12), 2778-2783.
- [18]. Bard, A. J., Faulkner, L. R., York, N., bullet, C., Brisbane, W., & Toronto, S. E. (1944) *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Electrochemistry. New York: Wiley.
- [19]. Karthikeyan, K., Amaresh, S., Aravindan, V., Kim, H., Kang, K. S., & Lee, Y. S. (2013) Unveiling organic–inorganic hybrids as a cathode material for high performance lithium-ion capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(3), 707-714.

Partie B

**Caractérisation structurale et performances
électrochimiques des matériaux LiMnPO_4 ,
élaborés par deux méthodes ;
Solvothermale et Combustion**

Chapitre I: Caractérisation du matériau LiMnPO_4 , synthétisé par voie solvothermale

Introduction

Le polyéthylène glycol (PEG) est un solvant organique. Il peut être facilement adsorbé sur la surface des cristaux par liaison hydrogène, car il existe deux hydroxyles dans les molécules PEG, ce qui influence davantage la nucléation et la croissance des nanocristaux. En se basant sur ces avantages, le composé de type phospho-olivine LiMnPO_4 a été synthétisé avec succès par une réaction entre une solution aqueuse de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PEG-10000 et le Li_3PO_4 pré-synthétisé en tant que précurseur de lithium et de phosphore, dans des conditions solvothermales à 200 °C pendant 3 heures. Afin d'étudier l'effet de la concentration de PEG-10000, quatre concentrations ont été utilisées, à savoir 0, 0.02, 0.05 et 0.1 M. Le polyéthylène glycol (PEG 10000) a été utilisé d'une part comme solvant pour optimiser la taille / morphologie et la distribution des particules, et d'autre part, comme source de carbone afin d'améliorer les performances électrochimiques.

I. Synthèse des matériaux LiMnPO_4/C

Tous les produits chimiques sont de qualité analytique et utilisés sans purification. Les nanoparticules LiMnPO_4 ont été préparées via une réaction solvothermale à partir de Li_3PO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma Aldrich) dans un milieu réactionnel composé de $\text{H}_2\text{O} + \text{PEG-10000}$ (flocons, Sigma Aldrich). En effet, le composé Li_3PO_4 a été préparé en mélangeant Li_2CO_3 (99%, Honeywell Fluka) avec $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99%, Merck) et l'acide citrique (2M) (99,5%, Merck) en quantité appropriée sous agitation magnétique modérée tout en chauffant à 90 °C pendant 1 heure, le produit résultant a été filtré, lavé avec de l'eau distillée puis séché. Ensuite, le $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_3PO_4 et le solvant $\text{H}_2\text{O} + \text{PEG-10000}$ ont été mélangés ensemble sous agitation vigoureuse pendant 1 heure. Les suspensions ont été transférées dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon d'un volume de 100 ml, suivi d'un traitement thermique à 200 °C pendant 3 heures. Après le traitement thermique, le réacteur a été refroidi à température ambiante. Les produits obtenus, avec différentes concentrations de PEG, ont été lavés à l'eau distillée plusieurs fois et recueillis par filtration et finalement séchés à 80 °C. Afin d'optimiser les paramètres de synthèse, différents protocoles expérimentaux sont adoptés en modifiant les concentrations de PEG-10000 (0, 0.02, 0.05 et 0.1 M), tout en gardant les autres paramètres constants.

II. Résultats et discussion

II.1. Techniques de caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée par un diffractomètre 5X 'PERT PRO PANALYTICA) équipé d'un détecteur à scintillation X' Celerator High-Speed, et d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) pour identifier la phase cristalline des matériaux. La morphologie de surface a été observée avec le microscope électronique à balayage (MEB) (FEI QUANTA 200) équipé d'EDS pour la microanalyse de surface. Les spectres d'absorption infrarouge et les spectres Raman des matériaux préparés ont été enregistrés par des spectrophotomètres Bruker Optic VERTEX 70 et SENTARA, respectivement.

Les tests électrochimiques ont été effectués sur une pile bouton de type CR2032 à température ambiante et dans une plage de potentiel entre 2.5 et 4.5 V par rapport au Li^+/Li à l'aide de système (BaSyTec GmbH, Allemagne). Les densités de courant et les capacités spécifiques ont été calculées sur la base de la masse active de LiMnPO_4/C présente dans l'électrode.

II.2. Etude structurale et morphologique du précurseur Li_3PO_4

II.2.1. Diffraction des rayons-X

Pour vérifier la pureté de la phase intermédiaire élaborée (Li_3PO_4), nous avons jugé utile voire indispensable de caractériser ce matériau par diffraction des rayons-X. Le diffractogramme relatif à l'échantillon synthétisé est présenté sur la **figure I.1**. Nous constatons que tous les pics de la phase Li_3PO_4 coïncident parfaitement avec ceux du diffractogramme de référence PDF # 01-071-1528, ce qui confirme que l'échantillon élaboré adopte une structure cristalline orthorhombique avec un groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$.

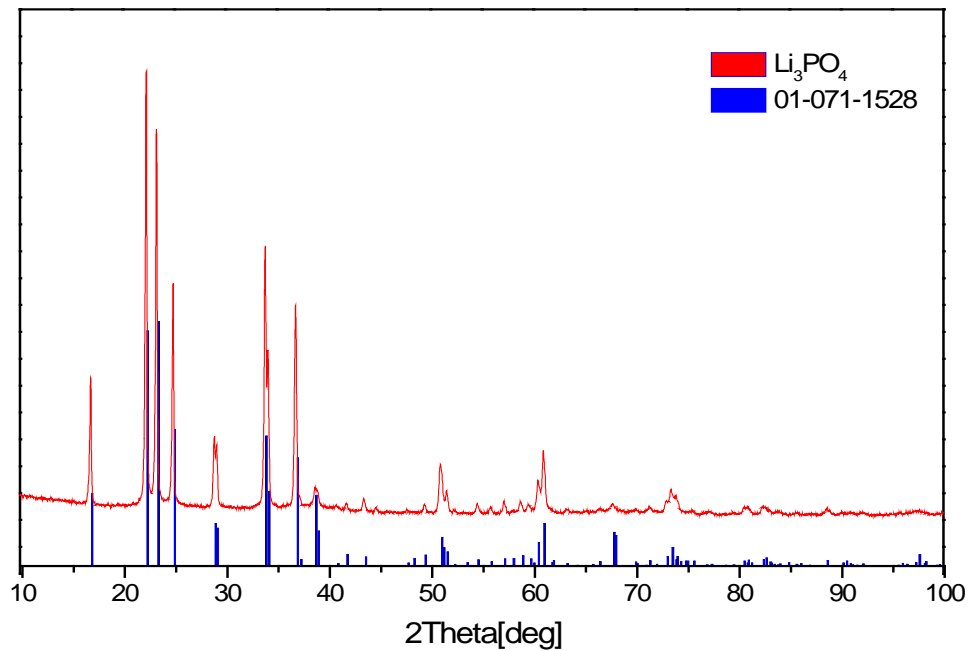


Figure I.1: Diffractogramme du matériau synthétisé Li_3PO_4

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **figure I.2** montre les images MEB du produit Li_3PO_4 . Nous remarquons que les micrographies présentent une morphologie sous forme des nanoplates irrégulières. Ces résultats sont quasiment identiques avec ceux de la littérature [1, 2].

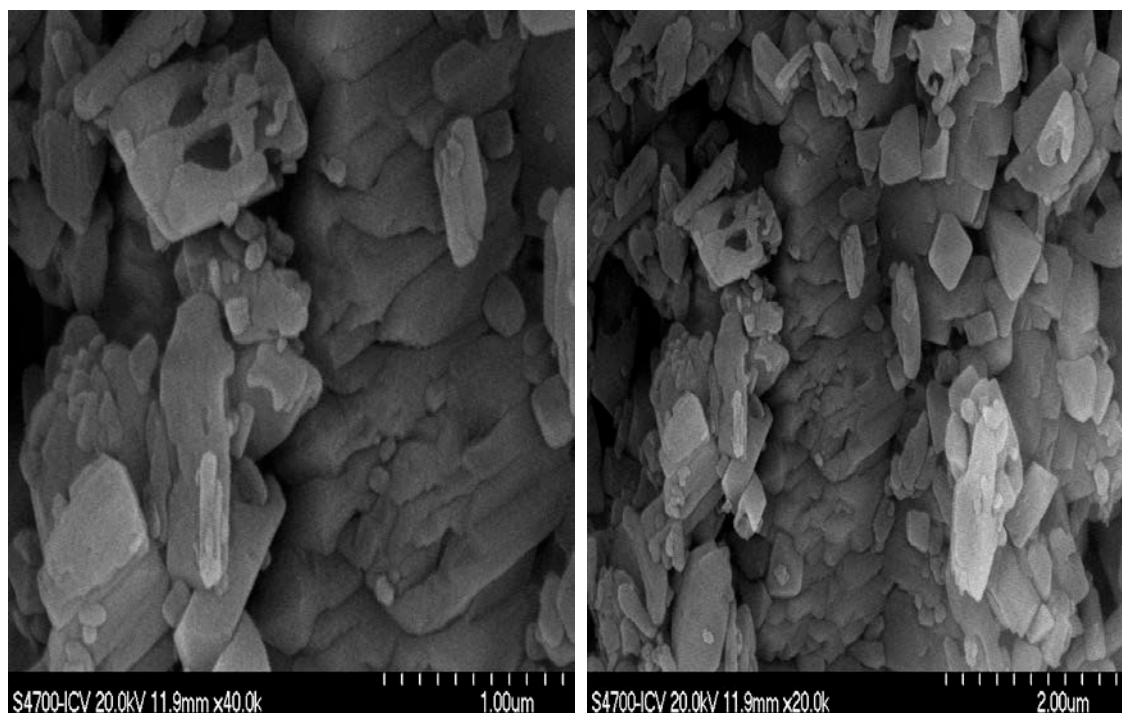


Figure I.2: Micrographies (MEB) du matériau synthétisé Li_3PO_4 à différents grossissements

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre du phosphate de lithium synthétisé est présenté sur la **figure I.3**. Les deux bandes situées aux longueurs d'ondes 1007 cm^{-1} et 595 cm^{-1} sont affectées aux modes de vibration de l'ion tétraédrique PO_4^{3-} , ce qui confirme la présence d'ion ortho-phosphate dans l'échantillon préparé. En outre, la bande située aux alentours de 1445 cm^{-1} est attribuée à la liaison C-H provient probablement de l'acide citrique utilisé au cours de la synthèse. Néanmoins, nous constatons l'absence des bandes au niveau des longueurs les plus élevées. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats des travaux antérieurs [3].

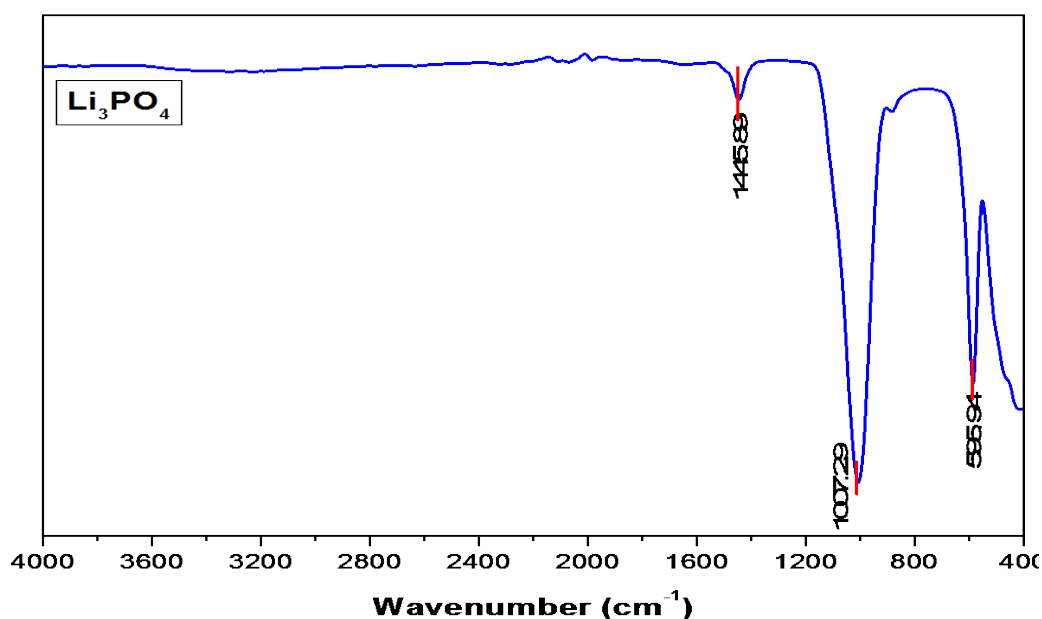


Figure I.3: Spectre infrarouge de Li_3PO_4 synthétisé

II.2.4. Analyse dispersive en énergie (EDS)

La microanalyse de surface de l'échantillon élaboré a été examinée par la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure I.4**. A la lumière de ces résultats, nous constatons que l'échantillon est composé uniquement des éléments phosphore (P) et oxygène (O). Cependant, l'absence du pic relatif à l'élément lithium (Li) est due au fait de sa faible énergie d'ionisation.

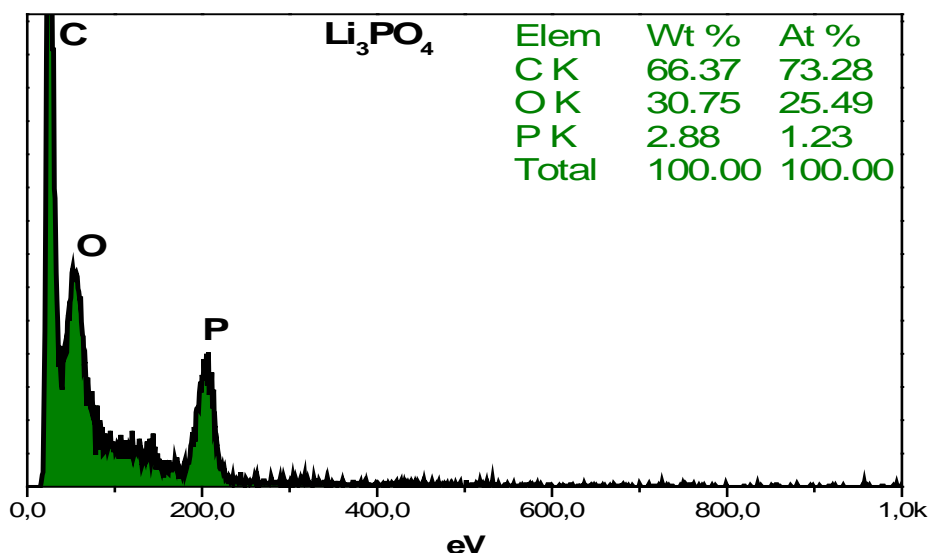


Figure I.4: Spectre EDS du Li_3PO_4 synthétisé (dedans: composition élémentaire)

II.3. Effet de la concentration de PEG sur les propriétés structurales du matériau LiMnPO_4 (étude avant traitement thermique)

II.3.1. Diffraction des rayons-X

Les profils de DRX des produits synthétisés sous conditions solvothermale à 200 °C pendant 3 heures avec différentes concentrations de PEG-10000; 0, 0.02, 0.05 et 0.1 M avant traitement thermique sont présentés sur la **figure I.5**.

En se basant sur l'analyse des diffractogrammes, nous constatons que la variation de concentration de PEG affect effectivement la structure des composés. En effet le diffractogramme correspond à l'échantillon obtenu sans ajout de PEG, présente des pics caractéristiques de la phase Li_3PO_4 en présence de quelques pics correspond à la phase recherchée LiMnPO_4 . En augmentant la concentration de PEG, nous remarquons que la phase LiMnPO_4 se développe, ce qui peut être expliqué probablement par le début de la réaction entre les précurseurs en l'occurrence Li_3PO_4 et $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En outre, le diffractogramme de l'échantillon préparé avec 0.1M de PEG, ne présente que des pics caractéristiques de la phase LiMnPO_4 selon les données standard PDF # 074-0375, cristallisé dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace Pmnb.

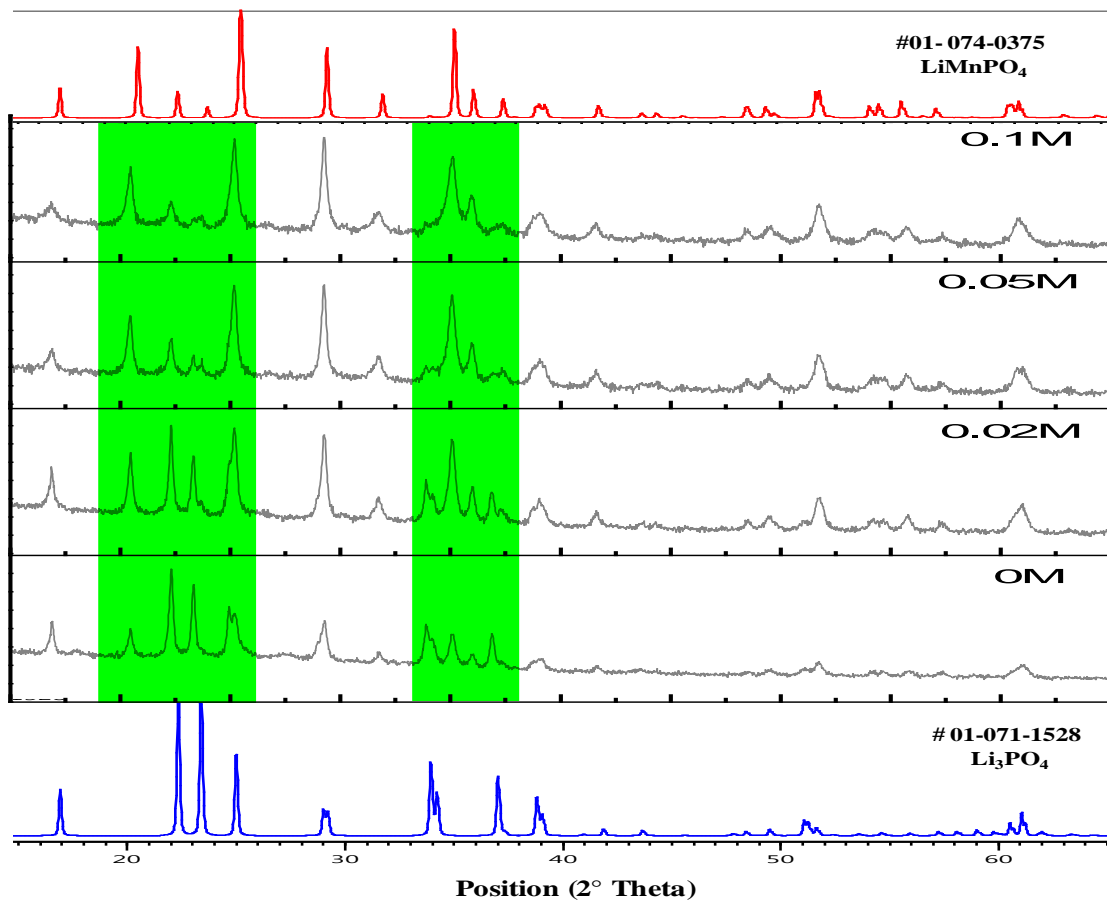


Figure I.5: Diffractogrammes du matériau LiMnPO_4 synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000 (avant traitement thermique)

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies des produits synthétisés à différentes concentrations de PEG sont présentées sur la **figure I.6**.

Contrairement, à l'aspect des nanoplaques observés pour Li_3PO_4 (**figure I.2**), les images MEB obtenues présentent une morphologie hétérogène constituée des particules de différentes dimensions. En augmentant la concentration de PEG, il y a apparition des particules de nuances blanches attribués probablement à l'usage du polymère (PEG). Pour la concentration 0.1M, l'image MEB présente une morphologie composée de particules incorporées dans une matrice de PEG, ce qui nécessite un traitement thermique ultérieur pour la décomposer

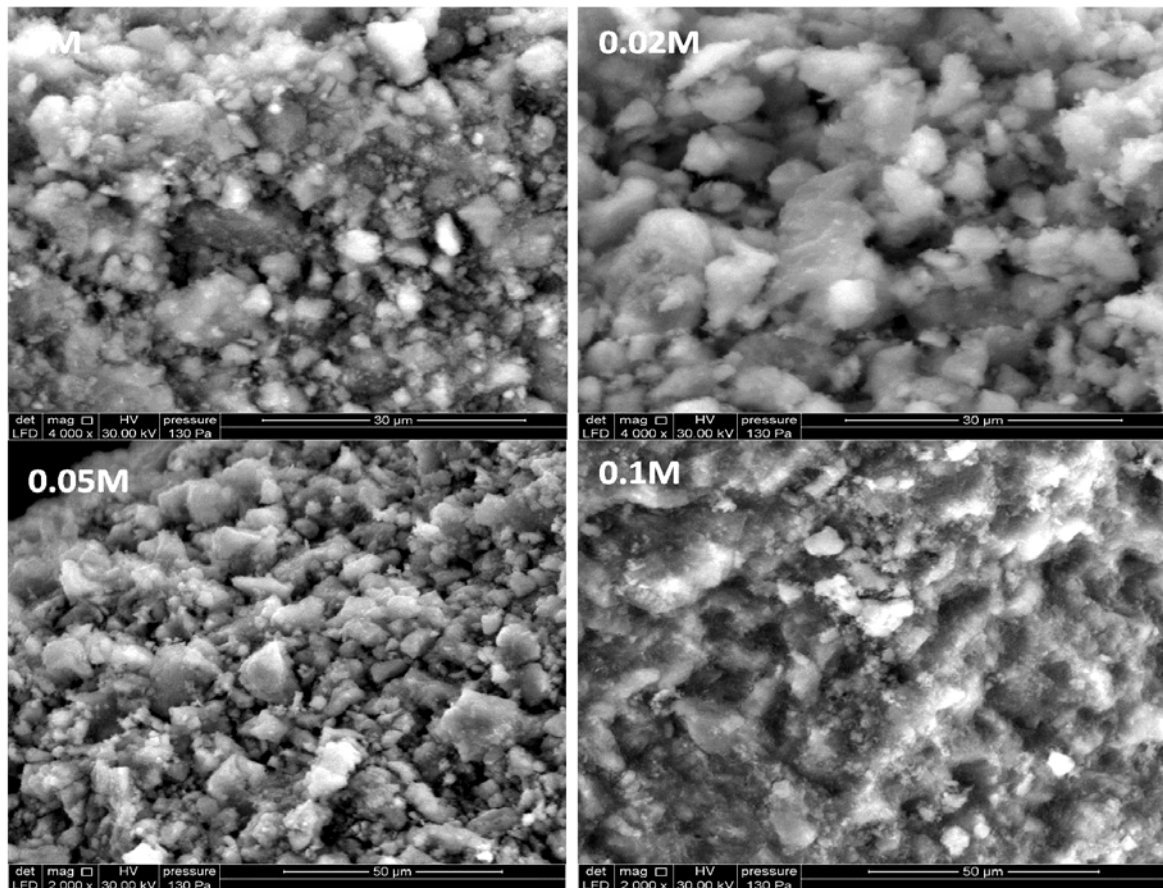


Figure I.6: Micrographies (MEB) du matériau LiMnPO_4 synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000 (avant traitement thermique)

II.4. Effet de la concentration de PEG sur les propriétés structurales du matériau LiMnPO_4 (étude après traitement thermique)

Afin d'améliorer la conductivité électronique du matériau synthétisé, dans le souci de développer ses propriétés électrochimiques, nous avons opté pour le traitement thermique du matériau sous atmosphère d'azote. Les produits obtenus après ce traitement sont également analysés par diffraction des rayons-X et par microscopie électronique à balayage.

II.4.1. Diffraction des rayons-X

Les résultats obtenus par DRX sont présentés sur la **figure I.7**. En analysant les diffractogrammes à différentes concentrations de PEG, nous constatons une nette amélioration de la cristallinité des matériaux traités thermiquement dans la mesure où les pics de ces diffractogrammes sont intenses par rapport à leurs homologues obtenus sans traitement. Nous remarquons également, que le traitement thermique des échantillons à 700°C pendant 2 heures, nous a permis d'obtenir le LiMnPO_4 recherchée sans apparition de nouvelles phases

Chapitre I : Caractérisation du matériau LiMnPO_4 , Synthétisé par voie Solvothermale

secondaires. Une phase pure a été identifiée en utilisant une concentration de 0.1M, indexée comme structure cristalline LiMnPO_4 selon les données standard PDF # 074-0375, cristallisée dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pmnb.

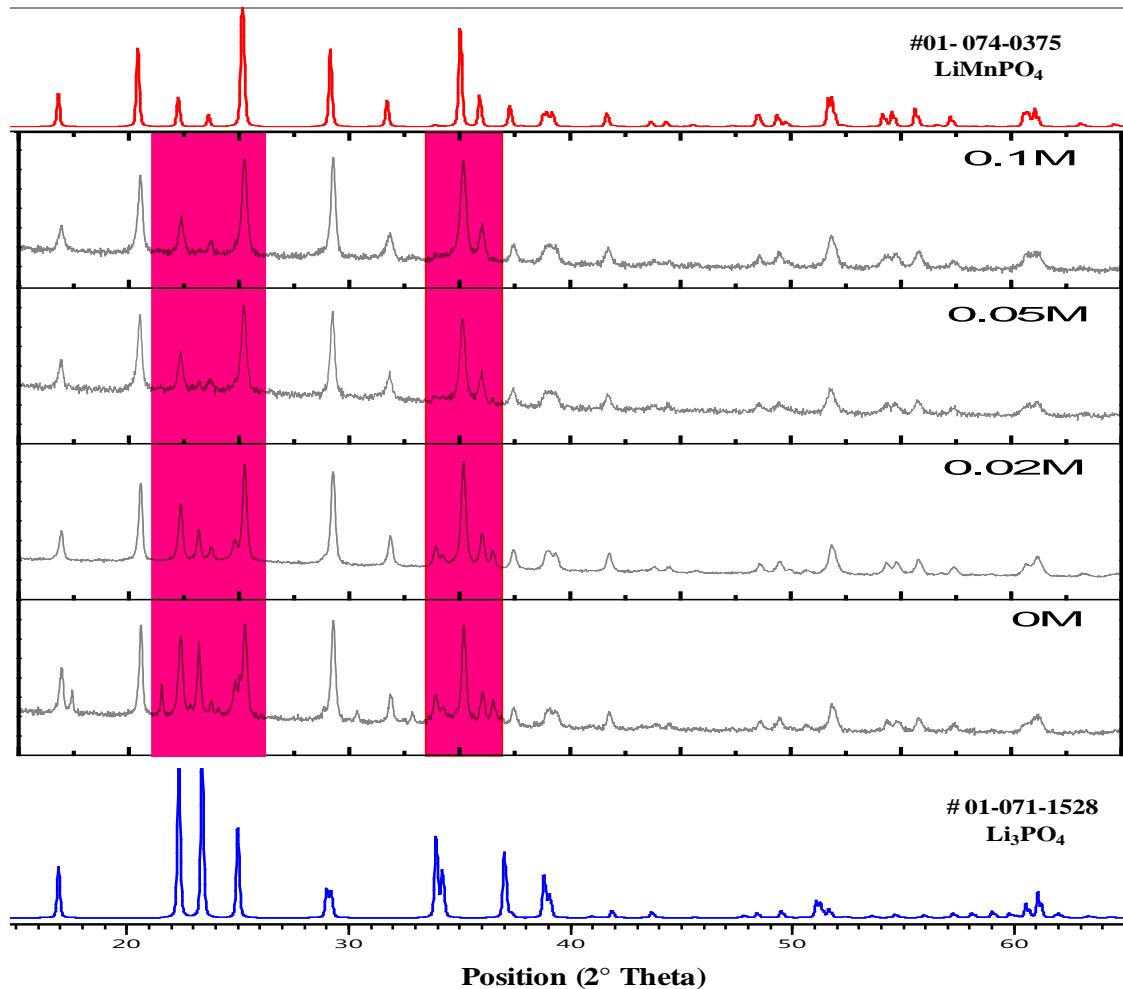


Figure I.7: Diffractogrammes du matériau LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes concentrations de PEG (après traitement thermique)

Par ailleurs, l'influence du traitement thermique sur la taille des cristallites et sur la contrainte des échantillons préparés a été suivie en utilisant la méthode de Williamson-Hall décrite dans la méthodologie [4, 5].

Chapitre I : Caractérisation du matériau LiMnPO_4 , Synthétisé par voie Solvothermale

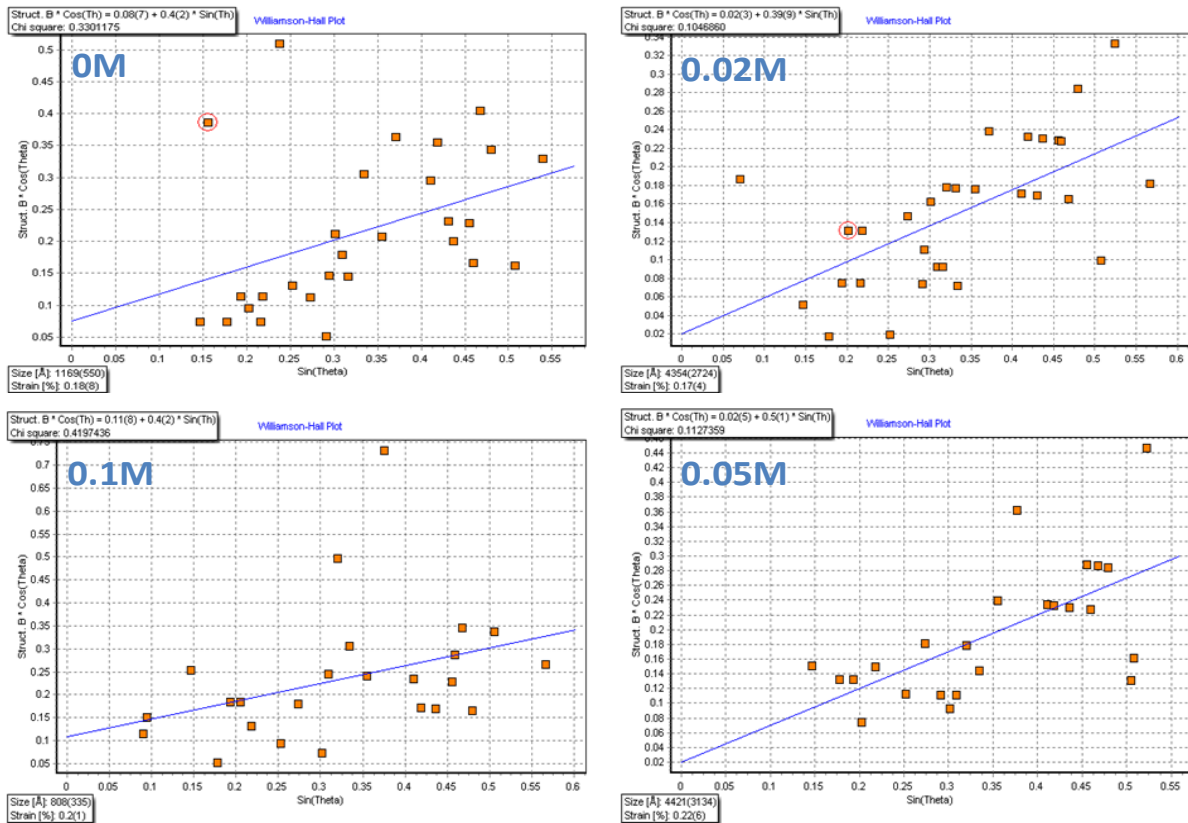


Figure I.8: Courbes de Williamson-Hall de LiMnPO_4/C obtenues avec différentes concentrations de PEG

La figure I.8 montre des graphes correspondant aux différents échantillons préparés à différentes concentrations de PEG.

A l'issue des résultats, regroupés dans le **tableau I.1**, nous remarquons qu'effectivement le polymère (PEG) affecte la taille des cristallites qui varie entre 80 et 440 nm toute en variant la concentration de PEG. En plus, des valeurs presque identiques de la contrainte (entre 0.17 % et 0.22 %) ont été observées dans tous les échantillons. Cependant, une valeur de contrainte relativement élevée est obtenue dans le cas de l'échantillon préparé avec une concentration 0.05M. Selon la littérature la déformation/contrainte pourrait être expliqué par la présence des défauts du réseau cristallin; tels que les erreurs d'empilement, le déplacement... etc [6]. Nous concluons, selon les résultats, que l'utilisation de PEG-10000 n'a aucun effet sur la modification du réseau cristallin. La concentration optimale de 0.1M, peut générer des particules avec une taille des cristallites réduite de l'ordre de 81 nm tout en gardant le réseau cristallin stable.

Chapitre I : Caractérisation du matériau LiMnPO_4 , Synthétisé par voie Solvothermale

Tableau I.1: Taille moyenne de cristallite et valeurs de déformation/contrainte de LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000

Concentration de PEG-10000	Ordonnée	Pente	Taille des cristallites (nm)	Contrainte (%)
0M	0.4	0.08	117	0.18
0.02M	0.39	0.02	435	0.17
0.05M	0.5	0.02	442	0.22
0.1M	0.4	0.11	81	0.20

II.4.2. Affinement de profil par le programme FullProf

Les paramètres de la maille et le volume de la cellule unitaire du produit final LiMnPO_4/C synthétisé avec la concentration de 0.1M de PEG-10000 après traitement thermique sont évalués par l'affinement de profil des données DRX en utilisant le programme FullProf. Les résultats sont rassemblés dans le **tableau I.2**. Les paramètres de la maille cristalline a, b et c ainsi que le volume ont des valeurs quasiment identiques à ceux des travaux antérieurs [7, 8] et ceux de la référence PDF # 01-074-0375. En outre, les résultats confirment bien les valeurs de déformation/contrainte déjà déduits à partir des graphes de Williamson-Hall.

Tableau I.2: Paramètres de maille du LiMnPO_4/C synthétisé avec une concentration de PEG de 0.1M

Matériau LiMnPO_4	Paramètres de maille			
	a (Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Référence #01-074-0375	6.1	10.46	4.744	302.7
Référence [4]	6.1025	10.4354	4.7634	303.34
Référence [5]	6.0978	10.4389	4.7448	302.03
Ce travail	6.1047	10.4557	4.754	303.44

II.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **figure I.9** illustre les images MEB du matériau LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000; 0, 0.02, 0.05 et 0.1M après traitement thermique. Généralement les micrographies des différents échantillons présentent des morphologies similaires formés de particules de dimensions variées et irrégulières. Néanmoins, nous constatons une décomposition de la matrice PEG, traduite par l'absence de nuance blanche notamment pour l'échantillon préparé à 0.1M de PEG.

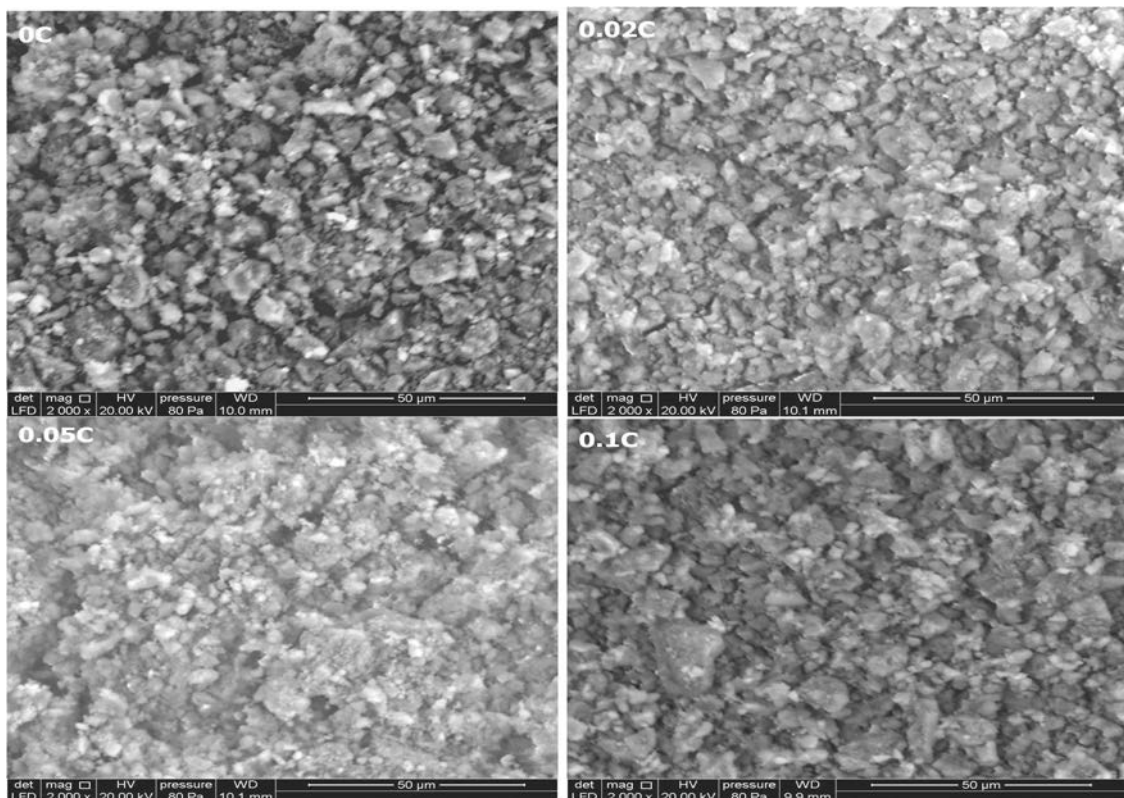


Figure I.9: Micrographies (MEB) du matériau LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes concentrations de PEG-10000 (après traitement thermique)

II.4.4. Charge / décharge galvanostatique

Le matériau LiMnPO_4/C préparé (avec une concentration de 0.1M de PEG 10000 et après traitement thermique à 700 °C), Carbone super black et le binder poly-vinylidene fluoride (PVDF, MTI Corporation) ont été mélangés (pendant une nuit) avec un rapport massique de 80:10:10 dans le solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP-EMPLURA®-MERCK). La suspension a été étalée sur une feuille d'aluminium qui agit comme collecteur de courant et laissée séchée pendant une nuit sous vide à 120 °C. Après avoir été compressés dans une presse hydraulique, les électrodes de travail ont été obtenues après avoir perforé sous forme de disque.

Les comportements de charge / décharge du LiMnPO_4/C préparé ont été testés en utilisant des cellules assemblées dans une boîte à gants remplie d'argon. Le lithium métallique a été utilisée comme contre-électrode, le célegard® 2300 comme séparateur et le LiPF_6 (1M) dissout dans du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate de diméthyle (DMC) (1: 1 en volume) (Sigma-Aldrich) comme électrolyte.

Chapitre I : Caractérisation du matériau LiMnPO_4 , Synthétisé par voie Solvothermale

Les propriétés électrochimiques du matériau LiMnPO_4/C ont été étudiées en utilisant la méthode " charge-décharge galvanostatique " dans une plage de potentiel de 2.5 – 4.5 V. les profils de charge/décharge du matériau LiMnPO_4/C préparé avec une concentration de PEG 0.1M sont présentés sur la **figure I.10**. Nous constatons que ce matériau possède une capacité initiale de charge et de décharge de l'ordre de 84 mAh g^{-1} et 60 mAh g^{-1} à un régime de C/20, respectivement. Pour des cycles ultérieurs et notamment à partir du troisième cycle, nous avons observé que la capacité spécifique de décharge a chuté et atteint une valeur de l'ordre de 26 mAh g^{-1} . Cette diminution pourrait être expliquée par la présence de particules de grande taille formées par la coalescence des petites particules lors du traitement thermique. Selon les études antérieurs [9- 11], il a été constaté d'une part que la capacité réversible peut s'améliorer grâce à une morphologie appropriée et à une mobilité plus élevée de l'ion lithium (Li^+), et d'autre part, que la dissolution de manganèse (Mn) dans l'électrolyte pourrait être une raison importante de la chute de la capacité de LiMnPO_4 au cours de cyclage. De plus, les plateaux de tension de charge et de décharge typiques autour de 4.26 V et 4.11 V, peuvent être observés pour le premier cycle, correspondant respectivement aux processus d'extraction et d'insertion du lithium, et la différence de tension (environ 0.15 V) indique que l'électrode est plus ou moins polarisée. Nous pouvons également observé que la capacité de charge est supérieure à celle de décharge pendant le cyclage en raison de certains phénomènes de passivation inévitables de l'électrolyte et de l'électrode [12].

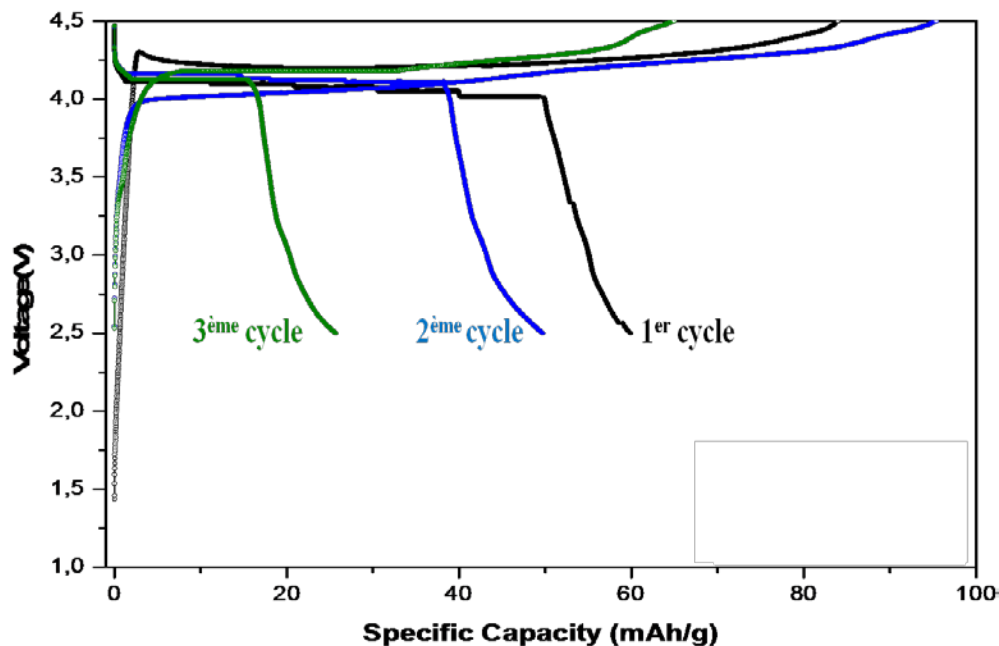


Figure I.10: Profils de charge/ décharge du LiMnPO_4/C (avec 0.1M) au régime C/20

Chapitre I : Caractérisation du matériau LiMnPO_4 , Synthétisé par voie Solvothermale

Au cours de cette étude électrochimique, nous avons également examiné les performances du matériau LMP/C en fonction de régime (C-rate) de charge/décharge allant de C/20 à 2 C.

La **figure I.11** illustre les performances du cyclage de l'échantillon préparé avec une concentration de 0.1M de PEG à différents régimes. A l'issue des graphes obtenus, nous remarquons que l'échantillon présente une capacité de décharge spécifique relativement modérée à 0.05 C. cependant, en augmentant la vitesse de C/10 à 2 C, la capacité spécifique de décharge décroît progressivement pour atteindre une valeur de l'ordre de 13 mAh g⁻¹ à 2 C. En outre, il a été constaté que le matériau peut générer une capacité relativement faible après 30 cycles à C/20 par rapport à celle initiale. En effet, après un certain nombre de cycle charge/décharge, les performances électrochimiques du matériau synthétisé et plus particulièrement sa capacité spécifique de décharge passe de 60 mAh g⁻¹ à 30 mAh g⁻¹, ce qui indique et confirme que le matériau de cathode LiMnPO_4 produit plus de polarisation au cours de cyclage à des régimes élevés.

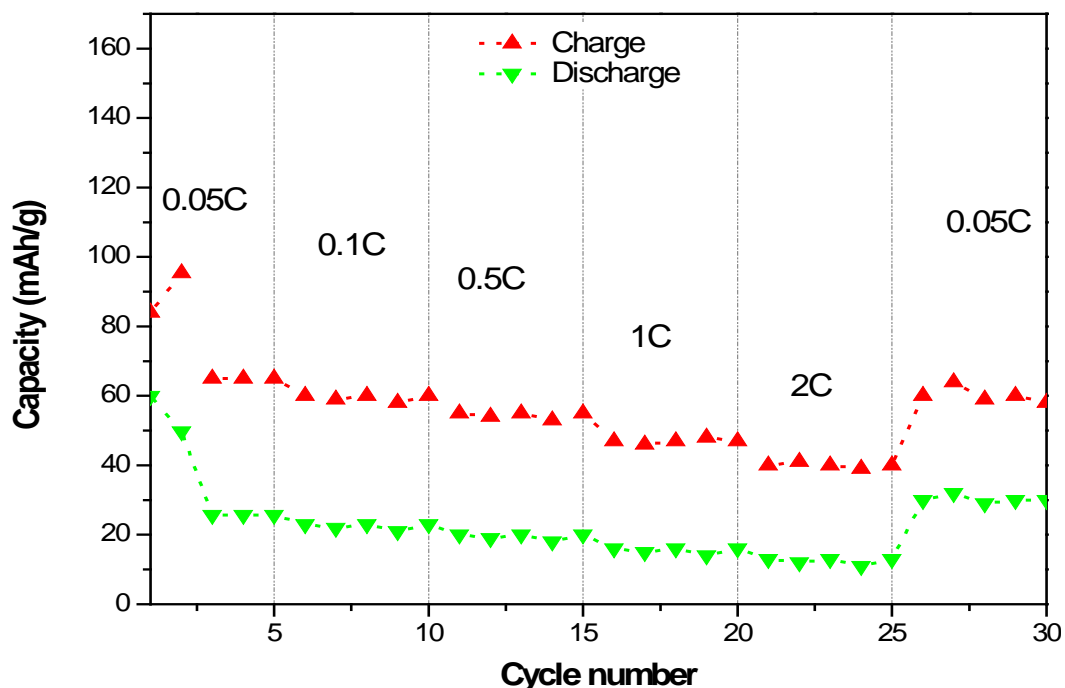


Figure I.11: Profils de charge/décharge du LMP/C (0.1M) à différents régimes allant de C/20 à 2 C

Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé dans un premier temps le composé Li_3PO_4 par précipitation. La synthèse de LiMnPO_4 a été effectuée par réaction solvothermale, tout en mélangeant les réactifs ; Li_3PO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et PEG-10000 utilisé comme solvant et source

de carbone. L'effet de la concentration de PEG sur les propriétés structurales de LiMnPO_4 a été étudié. Une phase phospho-olivine pure LiMnPO_4 a été produite avec l'utilisation d'une concentration optimale de 0.1M de PEG.

Les testes électrochimiques menées sur le matériau élaboré avec la concentration 0.1M de PEG, révèlent que ce matériau présente une capacité spécifique initiale de décharge de l'ordre de 60 mAh g^{-1} à 0.05 C relativement faible par rapport à la capacité théorique (170 mAh g^{-1}), et possède une efficacité coulombique de 71%. Une réduction supplémentaire de la taille des particules peut encore être une stratégie efficace et stimulante pour améliorer les performances électrochimiques de ce matériau.

Références bibliographiques

- [1]. Kunlei Zhu, Wenxuan Zhang, Jianguyong Du, Xiaoyan Liu, Jianhua Tian, Huanmei Ma, Shengzhong Liu, Zhongqiang Shan. (2015) Reaction mechanism and influence of the experimental variables for solvothermal synthesized LiMnPO_4 nanoplates. *Journal of Power Sources* 300:139-146.
- [2]. Wenxuan Zhang, Zhongqiang Shan, Kunlei Zhu, Shengzhong Liu, Xiaoyan Liu, Jianhua Tian. (2015) LiMnPO_4 nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 153:385–392.
- [3]. Ahmad, A. H., Yahya, M. Z. A., Puteh, R., & Arof, A. K. (2004) Stretching hydrolysis in $\text{LiI-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ by infrared spectroscopy. *Indonesian Journal of Physics*, 15(3), 65-69.
- [4]. Kwon, S. N., Song, J., & Mumm, D. R. (2011) Effects of cathode fabrication conditions and cycling on the electrochemical performance of LiNiO_2 synthesized by combustion and calcination. *Ceramics International*, 37(5):1543–1548.
- [5]. Yao, J., Shen, C., Zhang, P., Gregory, D. H., & Wang, L. (2012) Enhanced cycle ability of spinel LiMn_2O_4 by controlling the phase purity and structural strain. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(11):1390–1395.
- [6]. Muruganatham, R., Sivakumar, M., & Subadevi, R. (2015b) Enhanced rate performance of multiwalled carbon nanotube encrusted olivine type composite cathode material using polyol technique. *Journal of Power Sources*, 300:496–506.
- [7]. Kunlei Zhu, Wenxuan Zhang, Jianguyong Du, Xiaoyan Liu, Jianhua Tian, Huanmei Ma, Shengzhong Liu, Zhongqiang Shan (2015) Reaction mechanism and influence of the experimental variables for solvothermal synthesized LiMnPO_4 nanoplates. *Journal of Power Sources*. 300:139-146.

- [8]. Li-Qin Kou, Fang-Jie Chen, Fen Tao, Yue Dong, Li Chen (2015) High rate capability and cycle performance of Ce-doped LiMnPO_4/C via an efficient solvothermal synthesis in water/diethylene glycol system. *Electrochimica Acta* 173:721–727.
- [9]. Prabeer Barpanda, Karim Djellab, Nadir Recham, Michel Armand and Jean-Marie Tarascon (2011). Direct and modified ionothermal synthesis of LiMnPO_4 with tunable morphology for rechargeable Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 21:10143.
- [10]. Z. Tan, X. Wang, H. Zhou (2013). Highly energy density olivine cathode material synthesized by coprecipitation technique *Electrochim. Acta*, 90:597.
- [11]. J.-K. Kim, C.-R. Shin, J.-H. Ahn, A. Matic, P. Jacobsson (2011). Highly porous LiMnPO_4 in combination with an ionic liquid-based polymer gel electrolyte for lithium batteries, *Electrochem. Comm.*, 13:1105.
- [12]. Choi, D., Wang, D., Bae, I. T., Xiao, J., Nie, Z., Wang, W.,... & Yang, Z. (2010) LiMnPO_4 nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode. *Nanoletters*, 10(8), 2799-2805.

Chapitre II: Caractérisation du matériau LiMnPO_4 , synthétisé par combustion

Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'entreprendre la synthèse du matériau LiMnPO_4 à l'aide de la méthode de combustion en solution tout en étudiant l'effet de la nature de combustible (la glycine, l'urée, l'amidon et le PEG-10000). La diffraction des rayons-X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie d'infrarouge et Raman sont les différentes techniques utilisées pour caractériser les matériaux synthétisés. Finalement, cette étude sera couronnée par des analyses électrochimiques.

I. Synthèse du matériau LiMnPO_4

Nous rappelons que les précurseurs utilisés au cours de cette synthèse sont; les nitrates de lithium (LiNO_3), les nitrates de manganèse ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le phosphate de diammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Pour étudier l'effet de la nature de combustible sur l'amélioration de la conductivité électronique des matériaux synthétisés, notre choix s'est porté sur les combustibles suivants; la glycine, l'urée, l'amidon et le PEG-10000, ces combustibles sont choisis sur la base de leurs poids moléculaires différents. Tous ces produits chimiques sont d'une haute pureté (> 99%).

La synthèse du matériau LiMnPO_4 a été effectuée selon les étapes suivantes :

- Dissolution successive des réactifs: LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans un minimum d'eau distillée en quantité équimolaire 1 : 1 : 1 ;
- Ajout de l'agent combustible au mélange précédent sous agitation magnétique jusqu'à l'homogénéisation ;
- Chauffage du mélange à une température entre 200 et 400 °C (selon la nature de combustible) pendant quelques minutes. Après évaporation de l'eau, la solution devient visqueuse et donne naissance à une mousse. Une auto-inflammation ultérieure des précurseurs s'est produite, accompagnée de l'évolution d'un grand volume de sous-produits gazeux. La combustion totale a été achevée en quelques minutes par une auto-propagation de la flamme.

Par la suite, tous les échantillons obtenus par combustion sont bien broyés puis ajoutés séparément à une suspension d'amidon (30% en masse) sous agitation dont le but d'améliorer leurs conductivités électroniques. Le mélange ainsi obtenu est chauffé jusqu'à l'évaporation totale de l'eau. Le produit final obtenu a subi un broyage humide, en présence de l'acétone pure, à l'aide d'un broyeur planétaire (planetary ball milling) avec une vitesse de 400 rpm pendant 2 heures. La poudre finale a été calcinée à une température de 700°C pour une durée de 6 heures sous atmosphère d'Argon (gaz inerte) à une vitesse de chauffe de 5°C/min.

II. Caractérisations structurales et mesures électrochimiques

La phase cristalline et la morphologie de surface des échantillons ont été analysés par la diffraction des rayons X (MiniFlex600) dans le domaine angulaire 2θ : 15 – 70° avec un pas de 0.02°/s en utilisant le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$, la microscopie électronique à balayage (FEI QUANTA 200) et la microscopie électronique à transmission (JEOL™ JEM 2100F field emission TEM équipé avec GATAN™ GIF Tridiem opéré à 200 keV). L'enrobage de la surface des particules au carbone a été examiné par l'intermédiaire de la spectroscopie Raman (WITec alpha300 Confocal Raman Microscope).

Les testes électrochimiques ont été réalisés à une température ambiante dans la plage de potentiel comprise entre 2.5 et 4.5 V par l'intermédiaire de battery testing system (BaSyTec GmbH, Germany). Les densités de courant et les capacités spécifiques ont été calculées en fonction de la masse active de LiMnPO_4/C utilisée dans l'électrode. Les mesures électrochimiques de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des différents échantillons ont été évaluées à l'aide de l'instrument Gamry.

III. Résultats et discussion

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des échantillons synthétisés avec différentes sources de combustible (Glycine, Urée, Amidon et PEG) sans traitement thermique, sont présentés à la **figure II.1**. En analysant ces diffractogrammes, nous constatons que la synthèse par combustion en solution conduit à l'obtention des matériaux monophasés de structure olivine à des températures relativement basses. En augmentant la température de traitement thermique à 700 °C, sur la **figure II.2**, nous remarquons une amélioration au niveau de la cristallinité des échantillons, sans donner naissance à d'autres pics étranges. Par comparaison avec d'autres résultats des

travaux antérieurs [1-3], nous constatons que les diffractogrammes des rayons-X sont identifiés comme structure olivine LiMnPO_4 orthorhombique (JCPDS n ° 96-901-1038) avec le groupe d'espace Pnmb.

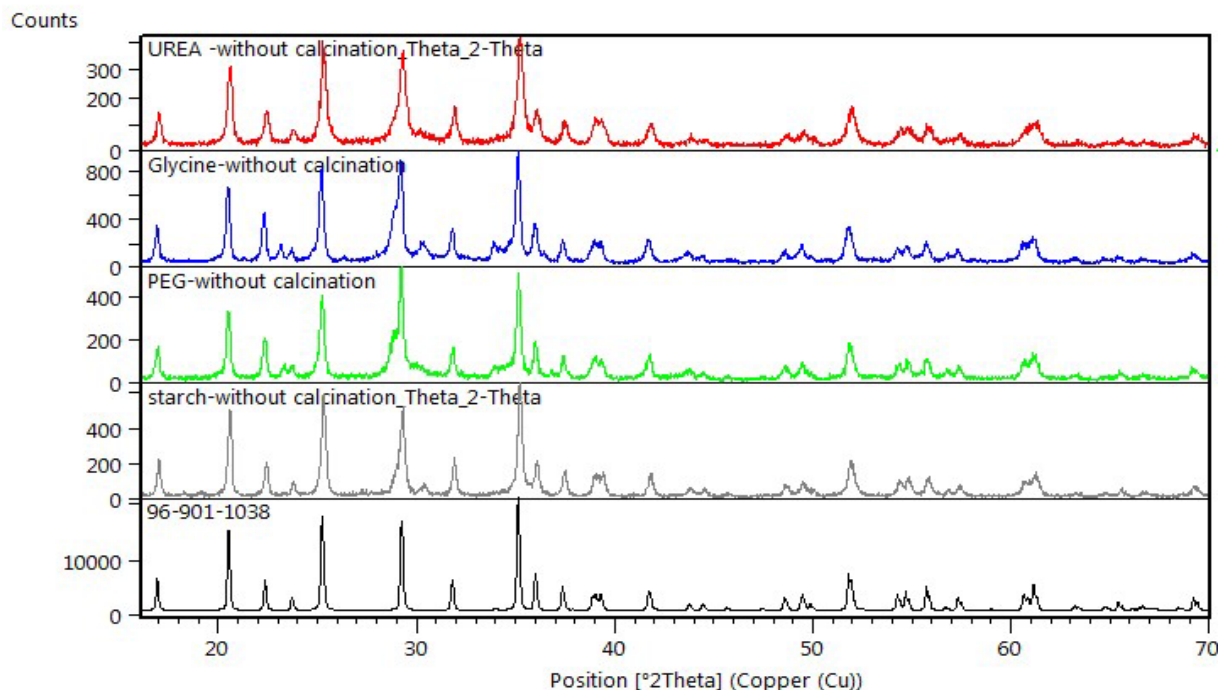


Figure II.1: Diffractogrammes de LiMnPO_4 obtenus avec différentes sources de combustible sans traitement thermique

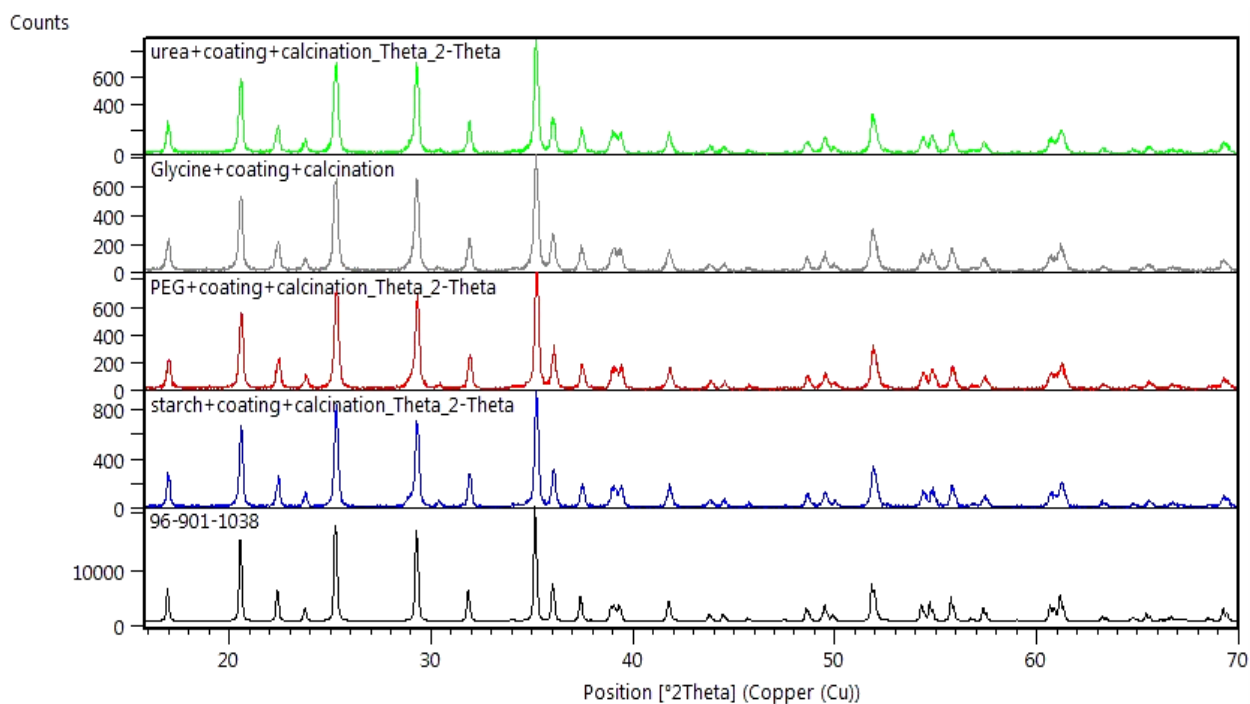


Figure II.2: Diffractogrammes de LiMnPO_4 obtenus avec différentes sources de combustible avec traitement thermique (pic à $2\theta = 31^\circ$ correspond au Li_2C_2)

Chapitre II: Caractérisation du matériau $LiMnPO_4$, synthétisé par combustion

En même temps, nous rappelons que tout processus de chauffage (calcination), est accompagné par des modifications (des contraintes et des distorsions internes) des structures cristallines [4]. Dans ce contexte, la contrainte et la taille de cristallite des échantillons préparés ont été examinées par l'intermédiaire de la méthode de Williamson - Hall (W-H) déjà décrite en détail dans la méthodologie [4,5].

Les graphiques W-H pour tous les échantillons sont regroupés sur les figures II.3 et II.4.

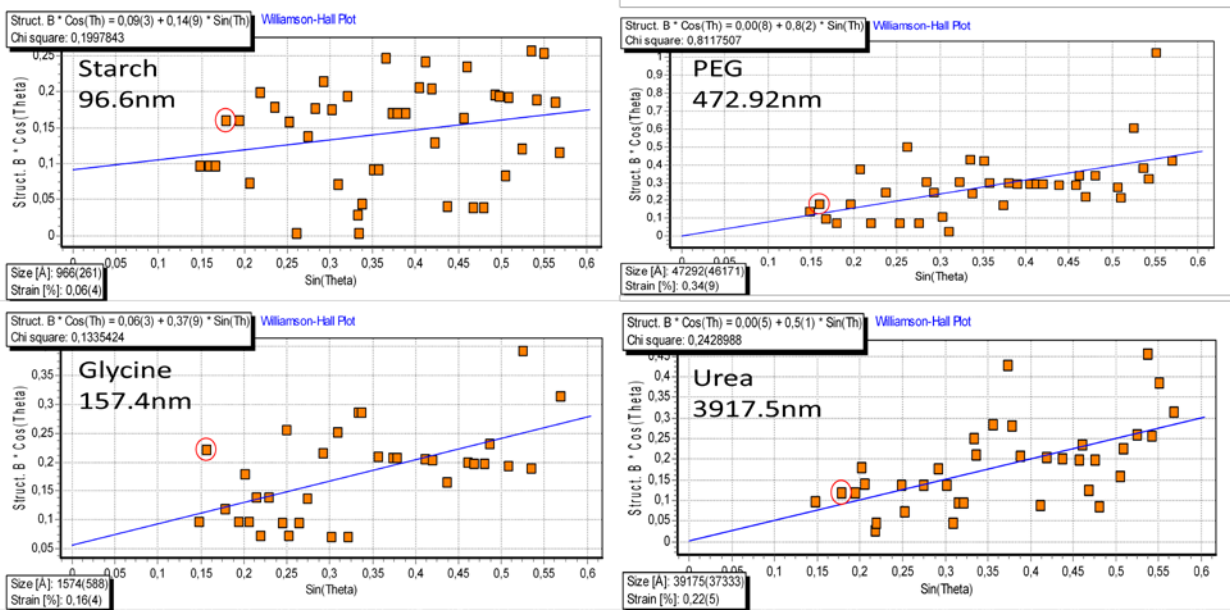


Figure II.3: Courbes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés sans calcination

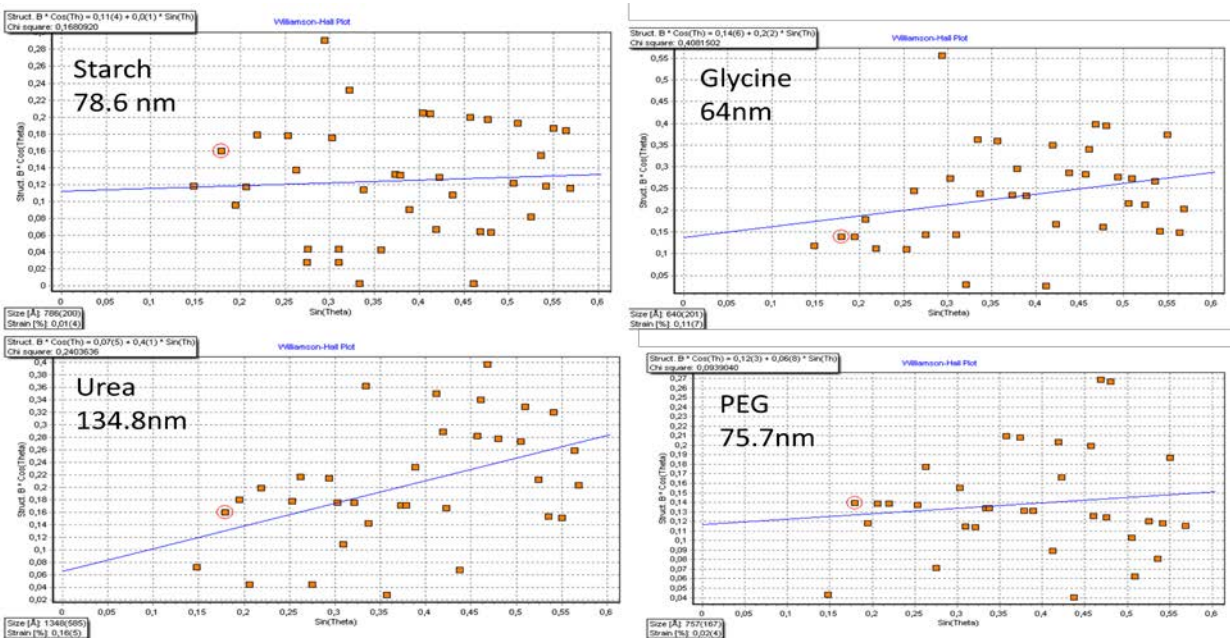


Figure II.4: Courbes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés avec calcination

Les différentes valeurs de la taille des cristallites des matériaux synthétisés en présence des quatre combustibles utilisés avant et après calcination, sont regroupées dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1: Récapitulatif des résultats trouvés avec la méthode W-H

Combustible	Avant calcination		Après calcination	
	Taille des Cristallites (nm)	Contrainte (%)	Taille des Cristallites (nm)	Contrainte (%)
PEG	473	0.34	76	0.02
Amidon	97	0.06	79	0.01
Glycine	157	0.16	64	0.11
Urée	3917	0.22	134	0.16

A la lumière de ces résultats obtenus, nous constatons que la taille des cristallites, après calcination, est comprise entre 64 et 135 nm qui sont strictement inférieures à celle des matériaux non calcinés. Cette différence pourrait être due au processus thermique qui entraîne la coalescence des particules du carbone adhérentes sur la surface du matériau LiMnPO_4 , et ce qui conduit à l'obtention des nanocristallites bien enrobés au carbone avec une taille plus réduite [8, 9].

Pour comprendre et avoir une idée sur les défauts de réseau cristallin tels que le déplacement, les erreurs d'empilement, il s'est avéré intéressant d'évaluer la contrainte (déformation) du réseau, considéré comme étant un facteur important [6]. Selon les valeurs indiquées dans le **tableau II.1**, il a été constaté que la valeur de la contrainte la plus faible (0.01%) correspond à l'échantillon préparé en présence de l'amidon, tandis que la valeur la plus élevée (0.16%) est observée dans le cas d'utilisation de l'urée. Avec la glycine, le matériau présente une contrainte de l'ordre de 0.11% avec une taille moyenne de cristallite relativement petite de l'ordre de 64 nm.

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un outil très important afin d'analyser la morphologie de surface et la taille des particules, ces deux derniers facteurs sont parmi les plus importants paramètres qui influencent les performances électrochimiques des batteries Lithium-ion [7].

La morphologie de l'échantillon synthétisé par combustion en présence de la glycine et traité à 700°C est illustrée par les micrographies de la **figure II.5**. Les clichés obtenus à différents grossissements présentent des particules de morphologie quasiment semblable sous forme sphérique avec une taille moyenne inférieure à un micron.

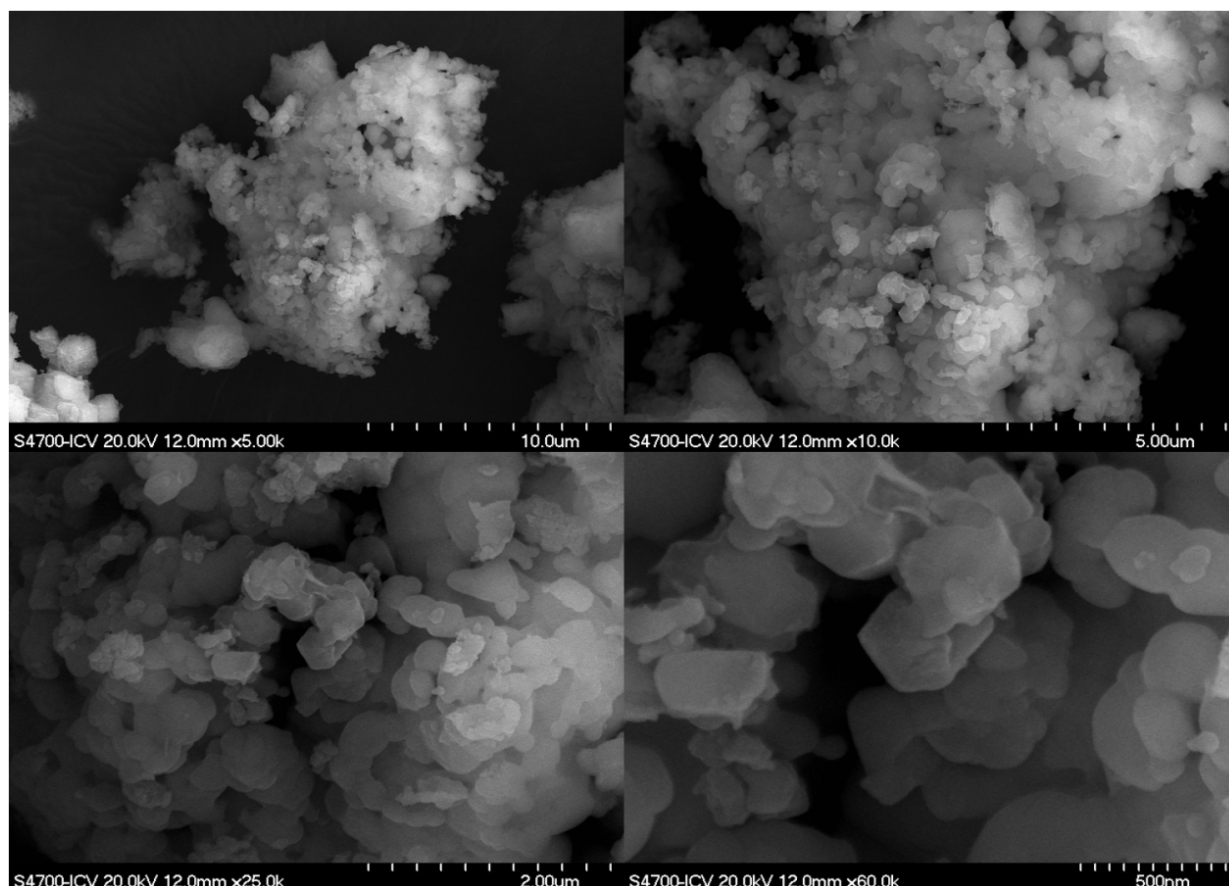


Figure II.5: Images MEB de LiMnPO_4 synthétisé avec la glycine et calciné à 700 °C/6h à différents grossissements

III.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

L'image MET du matériau préparé en présence de la glycine et traité à 700°C est présentée sur la **figure II.6**. Effectivement, nous constatons que les particules du matériau sont entourées d'une couche mince de carbone de l'ordre de nanomètre ; cette couche de carbone pourrait faciliter le déplacement des électrons au sein de la structure du matériau synthétisé et par conséquent améliorer sa conductivité électronique intrinsèque.

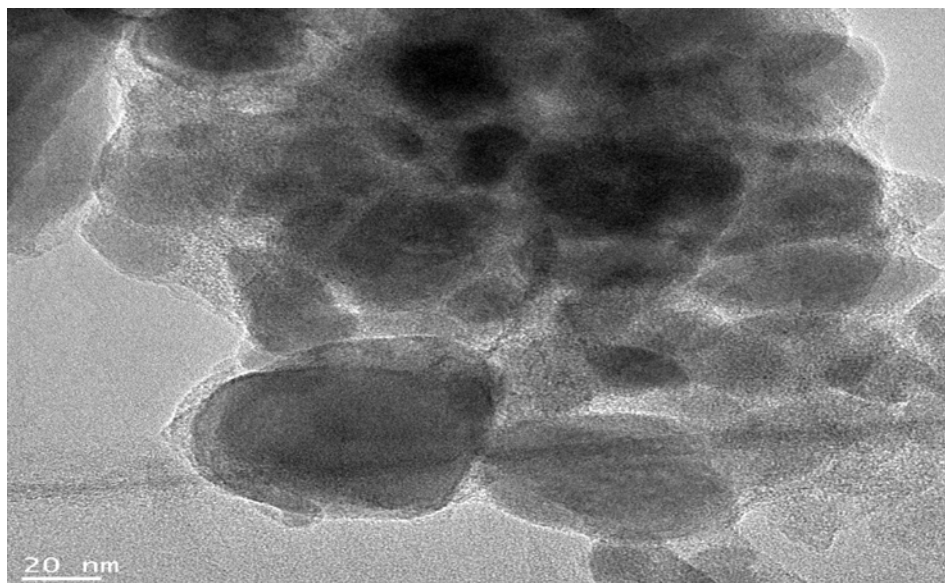


Figure II.6: Image MET de LiMnPO_4/C synthétisé avec la glycine et calciné à 700 °C/6h

III.4. Spectroscopie Raman

Pour mettre en évidence la présence d'une part de la liaison P-O et d'autre part celle de carbone [10], nous avons également utilisé la spectroscopie Raman. La **figure II.7** présente les deux spectres Raman du matériau synthétisé sans et avec l'ajout de l'amidon comme source de carbone supplémentaire. En comparant les deux spectres, nous pouvons statuer que les deux spectres présentent une nette différence au niveau des bandes enregistrées. En effet, le matériau obtenu sans ajout d'amidon présente des bandes à 1000 et 1100 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation antisymétrique (ν_3) du tétraèdre PO_4 . La bande à 490 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation symétrique (ν_2). Les autres bandes situées entre 500 et 700 cm^{-1} indiquent la vibration de déformation antisymétrique (ν_4) [15]. Quant au spectre du matériau synthétisé en présence de l'amidon, nous observons clairement l'apparition de nouvelles bandes situées à 1625 et 1375 cm^{-1} . Selon les travaux antérieurs [16, 17], ces bandes représentent des empreintes de Raman pour les bandes G et D de carbone respectivement. Ce résultat confirme bien les résultats obtenus par la microscopie électronique à transmission. En fin, il convient de noter que les deux spectres présentent en commun une bande intense, situé à 950 cm^{-1} , attribué à la vibration d'élongation symétrique de P-O (ν_1) [11-14].

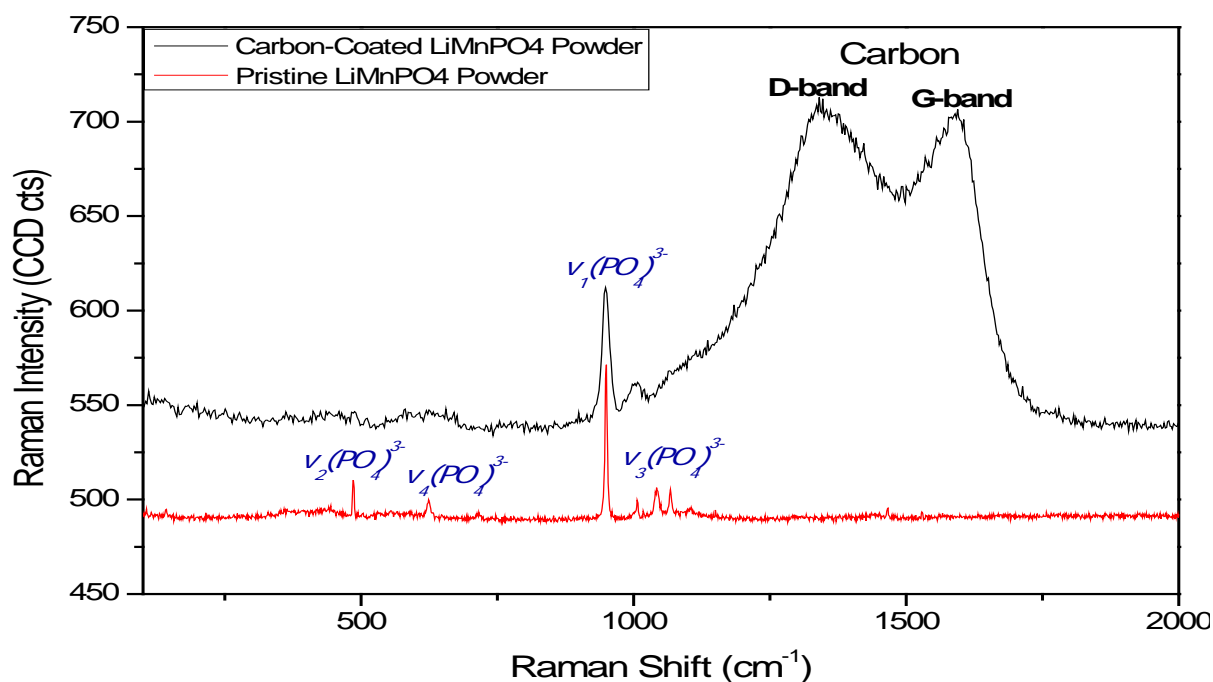


Figure II.7: Spectres Raman pour le LiMnPO_4 synthétisé avec la glycine avant et après le dopage par le carbone

III.5. Mesures Electrochimiques

Une stratégie adoptée pour améliorer le transfert des ions Li^+ consiste à réduire la taille des particules à l'échelle nanométrique, ce qui réduit la distance à parcourir durant la réaction redox. Au cours de cette étude, nous allons présenter les mesures électrochimiques des matériaux LiMnPO_4/C synthétisés en présence des combustibles de nature différentes.

Les tests électrochimiques ont été réalisés en utilisant les piles bouton assemblés selon les étapes suivantes : les matériaux LiMnPO_4/C préparés avec différentes sources de combustible ont été mélangés avec le carbone super black et le binder poly-vinylidene fluoride (PVDF, MTI Corporation) avec un rapport massique de 80:10:10 dans le solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP-EMPLURA®-MERCK), pendant une nuit. La suspension a été étalée sur une feuille d'aluminium et séchée pendant une nuit sous vide à la température 120°C . les électrodes de travail ont été obtenues sous forme de disque. Par la suite la pile bouton a été assemblée dans une boîte à gants remplie d'argon en utilisant le lithium métallique comme anode, le célegard® 2300 comme séparateur et LiPF_6 (1M) dissout dans du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate de diméthyle (DMC) (1: 1 en volume) comme électrolyte (Sigma-Aldrich).

La **figure II.8** illustre les profils de charge/décharge de premier cycle dans la plage allant de 2.5 à 4.5V avec un régime de courant de C/20. Le comportement électrochimique des matériaux obtenus avec différents combustibles ont été testés à température ambiante en mode galvanostatique. Les courbes galvanostatiques des quatre matériaux obtenus présentent généralement un profil similaire. En effet, les profils de décharge sont décrits premièrement par une diminution en potentiel jusqu'à l'apparition du premier plateau aux alentours de potentiel 4V correspond à l'oxydation de manganèse.

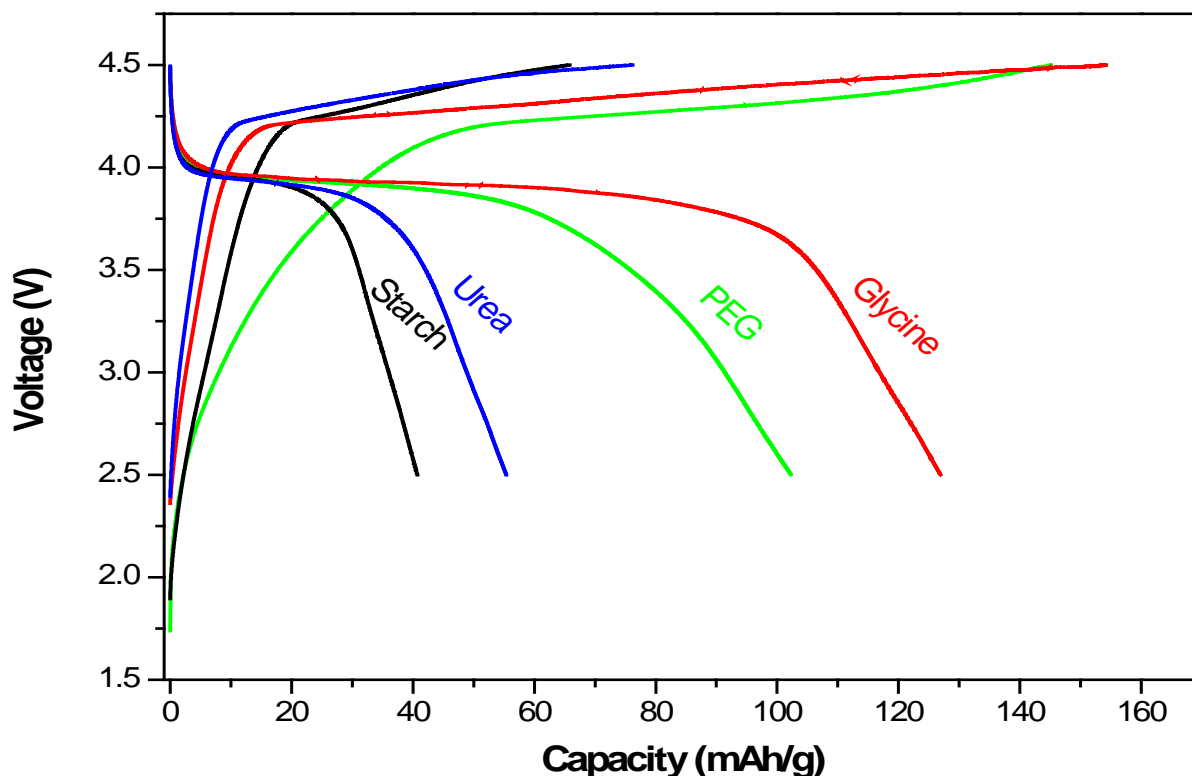


Figure II.8: Courbes galvanostatiques montrant le profil de charge/décharge de LiMnPO_4 obtenues à partir de différentes sources de combustibles

Les différentes valeurs de la capacité spécifique de charge des échantillons synthétisés sont respectivement 154 mAh g^{-1} , 145 mAh g^{-1} , 76 mAh g^{-1} et 66 mAh g^{-1} pour la glycine, le PEG, l'urée et l'amidon. Cette différence, pourrait être expliquée par l'influence des différents combustibles utilisés sur la taille des particules du matériau LiMnPO_4 après traitement thermique. En effet, la diminution de la taille des particules a l'avantage de raccourcir le chemin de diffusion de l'ion lithium et donc favoriser son intercalation dans la matrice active, cela conduit certainement à l'amélioration des performances électrochimiques en l'occurrence la capacité spécifique. Par ailleurs, et tout en se basant sur les profils charge/décharge des

matériaux préparés, on constate clairement que l'amplitude du plateau observé vers 4V diminue lors de la décharge pour tous les échantillons. Ainsi, on peut dire que la quantité de lithium désintercaler est relativement importante à celle intercalé au cours du cycle de décharge, ce qui entraîne une diminution de la capacité spécifique par rapport à celle de charge. Les valeurs ainsi déduites sont respectivement ; 127 mAh g⁻¹, 102 mAh g⁻¹, 55 mAh g⁻¹ et 41 mAh g⁻¹ pour les matériaux préparés en présence de la glycine, le PEG, l'urée et l'amidon. Cette différence est probablement due à la formation d'une couche de passivation, appelée SEI, ce phénomène est souvent produit lors du premier cycle électrochimique ce qui entraîne une perte de capacité, appelée capacité irréversible. Cette couche de passivation empêche l'intercalation des espèces actives présentes dans l'électrolyte, mais aussi limite la dégradation de l'électrolyte au cours de cyclage.

Les valeurs de la capacité spécifique relatives au premier cycle charge/décharge sont regroupées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2: Performances électrochimiques initiales du LiMnPO₄ obtenues à partir de différentes sources de carburant

Combustible	Capacité de charge initiale mAh/g	Capacité de décharge initiale mAh/g
PEG	145	102
Amidon	66	41
Glycine	154	127
Urée	76	55

Ces résultats montrent que la capacité de décharge maximale est atteinte par l'utilisation de la glycine comme combustible avec une efficacité coulombique de 82%. Ceci, peut être principalement attribué à la taille des cristallites nanostructurées accompagnées d'une contrainte réduite qui favorise une bonne intercalation/désintercalation des ions lithium. Même si les produits synthétisés en présence de PEG et l'amidon ont une contrainte faible, cependant, ils présentent une taille des cristallites reste plus élevée par rapport à celle de la glycine. Par contre, la performance électrochimique de l'échantillon synthétisé avec l'urée est médiocre par rapport à celle de la glycine en raison de la grande taille des particules soumises à de fortes contraintes, ce qui entraîne une mauvaise insertion/désinsertion des ions lithium [18].

La **figure II.9** représente les courbes de charge/décharge des quatre échantillons de LiMnPO_4/C obtenus à différents régimes C/20, C/10, C/2, 1C, 5C et 10C dans la plage de potentiel comprise entre 2.5 et 4.5 V. Pour tous les matériaux synthétisés, nous constatons que plus le régime de cyclage est lent (C/20), plus les capacités de charge et de décharge sont élevées. On note également que la capacité de décharge du matériau synthétisé en présence de la glycine présente non seulement une valeur importante en la comparant à celle des autres échantillons, mais aussi une bonne stabilité de cyclage même après le 30^{ème} cycle.

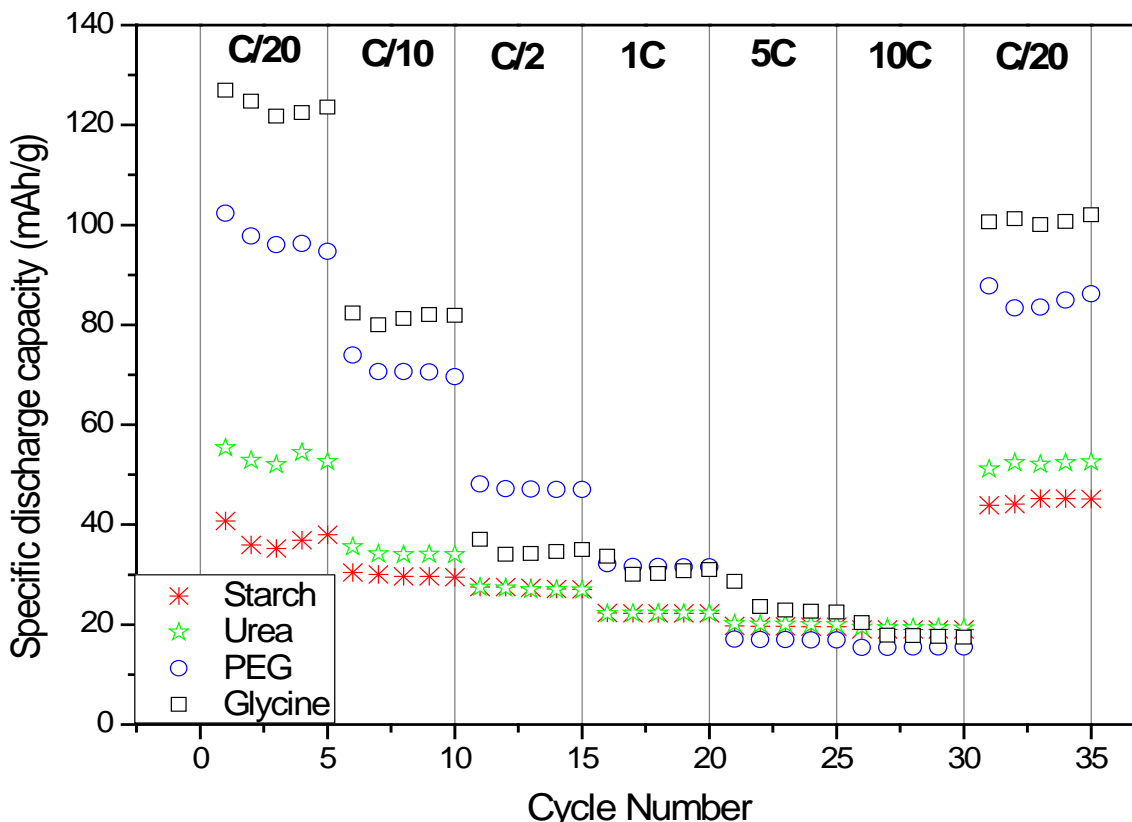


Figure II.9: Performances cycliques du composite LiMnPO_4/C mesurée à différents régimes de charge/décharge

Par ailleurs, pour essayer de déterminer les potentiels de réduction et celui d'oxydation du couple redox ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$), on a procédé par les mesures de voltamétrie cyclique (CV) des échantillons enrobés par le carbone dans la plage de potentiel 2.5 - 4.5 V à une vitesse de balayage de 0.5 mVs^{-1} .

La **figure II.10** illustre les diagrammes voltampérométrie cyclique enregistrés pour les quatre échantillons. Un pic de réduction situé à 3.85 V et un pic d'oxydation aux alentours de 4.4 V sont apparus pour les quatre échantillons et pourraient être attribués au couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, comparables à ceux des cathodes LiMnPO_4/C déjà rapportées dans la littérature

[19, 20]. En comparant les trois courbes relatives aux PEG, Amidon et urée, on constate que la glycine présente un courant accru à la fois au pic anodique et au pic cathodique. Cette augmentation de l'intensité des deux pics pourrait être attribuée aux améliorations cinétiques résultant de l'augmentation de la conductivité [21, 22].

On remarque également que les valeurs trouvées concordent bien avec celles enregistrées sur les courbes galvanostatiques de charge/décharge de la **figure II.8**.

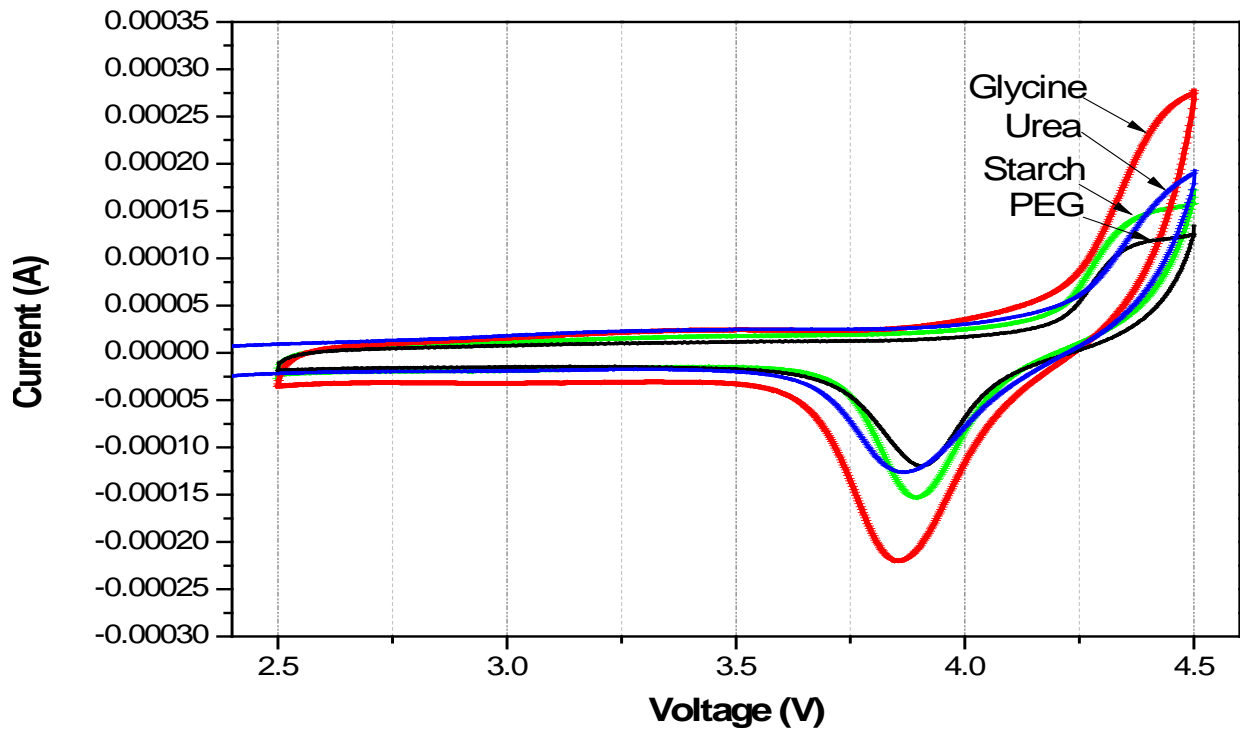


Figure II.10: Diagrammes de voltampérométrie cyclique de LiMnPO_4/C enregistrés pour les différentes sources de combustible

A fin d'évaluer le pouvoir résistant des matériaux synthétisés, nous avons opté pour l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique est enregistrée dans la gamme de fréquence de 0.5 Hz à 100 kHz.

Le spectre de Nyquist représenté sur la **figure II.11** constitué d'un demi-cercle dans la région de haute à moyenne fréquence et d'une ligne inclinée dans la région de basse fréquence.

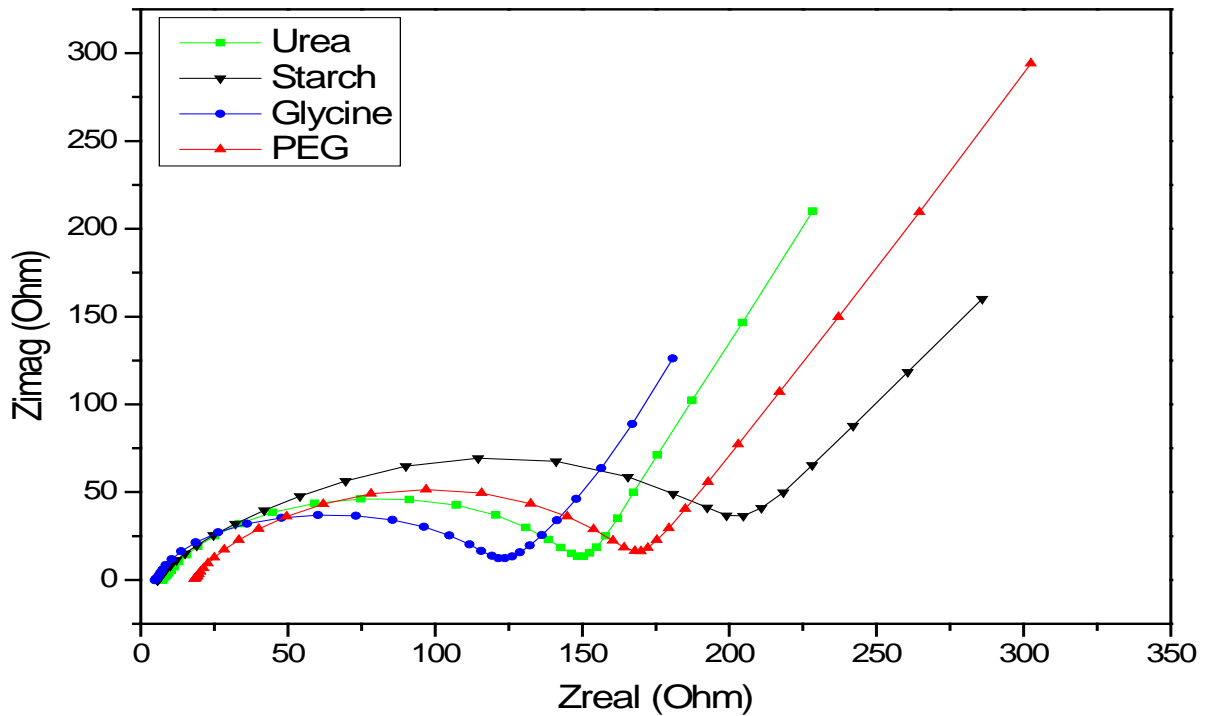


Figure II.11: Les courbes de Nyquist du matériau LiMnPO_4/C synthétisé avec différentes sources de combustible

Les spectres d'impédance pourraient être expliqués en reliant le demi-cercle à la résistance de transfert de charge à l'interface cathode - électrolyte alors que la ligne inclinée est liée à la diffusion des ions lithium dans la structure cristalline [23]. Les valeurs R_{ct} pour PEG, Amidon, Glycine et urée sont respectivement de l'ordre de 165 Ω , 230 Ω , 140 Ω et 185 Ω . Il a été constaté que l'échantillon préparé en présence de la glycine présente la résistance la plus faible et par conséquent la conductivité la plus élevée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en termes de la capacité spécifique et de la stabilité cyclique où le matériau préparé avec la glycine présente une bonne capacité spécifique due à la taille des cristallites relativement petite.

Conclusion

Nous avons décrit la synthèse du matériau LiMnPO_4 par la méthode de combustion en solution. La synthèse a été effectuée en utilisant les sels métalliques (nitrates) comme précurseurs, quatre composés organiques de différents poids moléculaires (comme agent combustible) et finalement l'amidon comme source supplémentaire pour l'enrobage des matériaux.

La structure olivine LiMnPO_4 a été mise en évidence par différentes techniques de caractérisation, en particulier la diffraction des rayons-X. Il a été constaté que le

comportement et les performances électrochimiques pouvaient varier avec la nature de combustible utilisé au cours de la combustion. En effet le matériau LiMnPO_4 obtenu avec la glycine présente une capacité spécifique de décharge importante de l'ordre de 127 mAh g^{-1} à C/20 qui due principalement à la taille des cristallites relativement petite et à une faible contrainte du matériau. Par conséquent, nous concluons que le choix de combustible est l'un des paramètres à prendre en considération et à optimiser au cours de la synthèse des matériaux cathodiques dans le but d'améliorer davantage leurs performances électrochimiques.

Dans la suite de ce manuscrit, on va focaliser nos études sur l'utilisation de la glycine comme agent combustible et l'amidon comme source de carbone lors de l'enrobage des matériaux.

Références bibliographiques

- [1]. Zhang, W., Shan, Z., Zhu, K., Liu, S., Liu, X., & Tian, J. (2015) LiMnPO_4 nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 153, 385–392.
- [2]. Zheng, J., Ni, L., Lu, Y., Qin, C., Liu, P., Wu, T., Tang, Y., Chen, Y. (2015) High-performance, nanostructure LiMnPO_4/C composites synthesized via one-step solid state reaction. *Journal of Power Sources*, 282, 444–451.
- [3]. Liu, Y., Wang, S., Tao, D., Dai, Y., & Yu, J. (2015) Electrochemical characterization for lithium vanadium phosphate with different calcination temperatures prepared by the sol-gel method. *Materials Characterization*, 107, 189–196.
- [4]. Yao, J., Shen, C., Zhang, P., Gregory, D. H., & Wang, L. (2012) Enhanced cycle ability of spinel LiMn_2O_4 by controlling the phase purity and structural strain. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(11), 1390–1395.
- [5]. Kwon, S. N., Song, J., & Mumm, D. R. (2011) Effects of cathode fabrication conditions and cycling on the electrochemical performance of LiNiO_2 synthesized by combustion and calcination. *Ceramics International*, 37(5), 1543–1548.
- [6]. Muruganatham, R., Sivakumar, M., & Subadevi, R. (2015b) Enhanced rate performance of multiwalled carbon nanotube encrusted olivine type composite cathode material using polyol technique. *Journal of Power Sources*, 300, 496–506.
- [7]. Xiao, L., Guo, Y., Qu, D., Deng, B., Liu, H., & Tang, D. (2013) Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn_2O_4 cathode materials. *Journal of Power Sources*, 225, 286–292.

- [8]. Guo, X., Yan, H., Zhao, S., Li, Z., Li, Y., & Liang, X. (2013) Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature. *Advanced Powder Technology*, 24(6), 1034–1038.
- [9]. Shirsath, S. E., Kadam, R. H., Gaikwad, A. S., Ghasemi, A., & Morisako, A. (2011) Effect of sintering temperature and the particle size on the structural and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(23), 3104–3108.
- [10]. Rosaiah, P., & Hussain, O. M. (2014) Microscopic and spectroscopic properties of hydrothermally synthesized nano-crystalline LiFePO_4 cathode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 13–19.
- [11]. G. Herzberg "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, New York, NY (1945).
- [12]. Kim, T., Park, H., Lee, M., Lee, S., & Song, H. (2012) Restricted growth of LiMnPO_4 nanoparticles evolved from a precursor seed. *Journal of Power Sources*, 210, 1–6.
- [13]. Korona, K. P., Papierski, J., Kainiski, M., Witowski, A., Michalski, M., & Lipinski, L. (2011) Raman measurements of temperature dependencies of phonons in LiMnPO_4 . *Materials Chemistry and Physics*, 127, 391–396.
- [14]. Markevich, E., Sharabi, R., Hai, O., Borgel, V., Salitra, G., Aurbach, D., ... Stinner, C. (2011) Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO_4 and LiFePO_4 olivines. *Journal of Power Sources*, 196, 6433–6439.
- [15]. Michalska, M., Lipinska, L., Sikora, A., Ziolkowska, D., Korona, K. P., & Andrzejczuk, M. (2015) Structural and morphological studies of manganese-based cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 256–262.
- [16]. Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wan, Y., Wang, G.,... & Zhao, D. (2007) Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte. *Carbon*, 45(9), 1757-1763.
- [17]. Wu, C. Y., Cao, G. S., Yu, H. M., Xie, J., & Zhao, X. B. (2011) In situ synthesis of LiFePO_4 /carbon fiber composite by chemical vapor deposition with improved electrochemical performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(46), 23090-23095.
- [18]. Zheng, J. M., Wu, X. B., & Yang, Y. (2011) A comparison of preparation method on the electrochemical performance of cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ for lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 56, 3071–3078.

- [19]. Cao Y, Duan J, Hu G, Jiang F, Peng Z, Du K, Guo H (2013) Synthesis and electrochemical performance of nanostructured LiMnPO_4/C composites as lithium-ion battery cathode by a precipitation technique. *Electrochim Acta* 98:183–189.
- [20]. Ramar V, Saravanan K, Gajjela SR, Hariharan S, Balaya P (2013) The effect of synthesis parameters on the lithium storage performance of LiMnPO_4/C . *Electrochim Acta* 105:496–505.
- [21]. Bakenov Z, Taniguchi I (2010) Physical and electrochemical properties of LiMnPO_4/C composite cathode prepared with different conductive carbons. *J Power Sources* 195:7445–7451.
- [22]. Dinh HC, Mho SI, Kang Y, Yeo IH (2013) Large discharge capacities at high current rates for carbon-coated LiMnPO_4 nanocrystalline cathodes. *J Power Sources* 244:189–195.
- [23]. Wang, Y., Zhu, B., Wang, Y., & Wang, F. (2016) Solvothermal synthesis of LiFePO_4 nanorods as high-performance cathode materials for lithium ion batteries. *Ceramics International*, 42(8), 10297-10303.

Partie C

**Substitution partielle des éléments Li et
Mn dans la structure LiMnPO_4 :
une approche pour améliorer les
performances des batteries lithium-ion**

Chapitre I : Caractérisation du matériau $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$, synthétisé par combustion

Introduction

Bien que la technologie des batteries lithium-ion connaisse actuellement un essor important dans les marchés internationaux, il faut cependant noter que le lithium reste un élément plutôt rare sur la terre. Non seulement rare mais aussi cher, sans parler des difficultés rencontrées pour le recycler. Le sodium et le potassium quant à eux sont bien abondants, ce qui motive actuellement les chercheurs à trouver un substitut voire plusieurs de lithium.

Dans ce contexte, nous avons entrepris cette étude afin d'étudier la possibilité de substituer le lithium par le sodium. Les matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ avec différents rapports molaires ($x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$) ont été préparés par la méthode de combustion en solution. L'examen structural et morphologique ainsi que la mesure des propriétés électrochimiques des matériaux synthétisés ont été réalisés par différentes techniques d'analyse.

I. Synthèse des matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ ($x=0.0, 0.01, 0.03, 0.05$)

La combustion en solution est la méthode de synthèse utilisée pour préparer les matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$. Les différents précurseurs sont sous forme des sels métalliques à base des nitrates de haute pureté. La synthèse du matériau $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ a été effectuée selon les étapes suivantes:

- Dissolution successive des réactifs: LiNO_3 , NaNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans un minimum d'eau distillée en rapports molaires $1-x : x : 1 : 1$;
- Ajout de glycine comme agent combustible au mélange précédent sous agitation magnétique jusqu'à l'homogénéisation ;
- Chauffage du mélange à une température ≈ 400 °C pendant quelques minutes. Après évaporation de l'eau, la solution est devenue visqueuse et donne naissance à une mousse. Une auto-inflammation ultérieure des précurseurs s'est produite, accompagnée de l'évolution d'un grand volume de sous-produits gazeux. La combustion totale a été achevée en quelques minutes par une auto-propagation de la flamme.

Par la suite, tous les échantillons obtenus par combustion sont bien broyés puis ajoutés séparément à une suspension d'amidon (30% en masse) sous agitation dont le but d'améliorer leurs conductivités électroniques. Le mélange ainsi obtenu est chauffé jusqu'à l'évaporation totale de

l'eau. Le produit final obtenu a subi un broyage humide, en présence de l'acétone pure, à l'aide d'un broyeur planétaire (planetary ball milling) avec une vitesse de 400 rpm pendant 2 heures. La poudre finale a été calcinée à une température de 700°C pour une durée de 6 heures sous atmosphère d'Argon (gaz inerte) à une vitesse de chauffe de 5°C/min.

Les désignations présentées dans le **tableau I.1** seront utilisées tout au long de cette étude.

Tableau I.1: Désignations de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$)

Echantillon	Désignation
LiMnPO_4	Na0%
$\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{MnPO}_4$	Na1%
$\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4$	Na3%
$\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{MnPO}_4$	Na5%

II. Caractérisations structurales et électrochimiques

La structure cristalline et la morphologie de la surface des échantillons ont été analysées par la diffraction des rayons X (MiniFlex600) dans le domaine angulaire 2θ ($15^\circ - 70^\circ$) avec un pas de $0.02^\circ/\text{s}$ en utilisant le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$, la microscopie électronique à balayage (FEI QUANTA 200) et la microscopie électronique à transmission (JEOLTM JEM 2100F field emission TEM équipé avec GATANTM GIF Tridiem opéré à 200 keV). La présence de carbone au niveau de la surface des particules enrobées a été examinée par l'intermédiaire de la spectroscopie Raman (WITec alpha300 Confocal Raman Microscope).

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à une température ambiante dans la plage de potentiel comprise entre 2.5 et 4.5 V par l'intermédiaire de battery testing system (BaSyTec GmbH, Germany). Les densités de courant et les capacités spécifiques ont été calculées en fonction de la masse active de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ utilisée dans l'électrode. Les mesures électrochimiques de la spectroscopie d'impédance (EIS) des différents échantillons (Na0%, Na1%, Na3%, Na5%) ont été effectuées à l'aide de l'instrument Gamry.

III. Résultats et discussion

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La **figure I.1** représente les diffractogrammes des matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$). En comparant les différents pics des diffractogrammes à ceux du composé LiMnPO_4 utilisé comme référence, nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre l'ensemble des pics, ce qui confirme que les matériaux substitués par le sodium adoptent une structure olivine et se cristallisent dans le système orthorhombique (JCPDS n° 96-901-1038) avec le groupe spatial Pnma [1, 2]. En outre, aucun pic correspond à une phase secondaire n'a été détecté. Ce résultat suggère que le lithium a été bien substitué par le sodium dans la mesure où on n'a pas observé d'autres pics secondaires. Cependant, il convient de signaler que l'insertion de sodium dans le matériau a conduit à un déplacement léger des réflexions vers les angles supérieurs 2θ [3] (**figure I.2**). Ce déplacement est probablement dû à l'insertion du sodium (1.80 Å) caractérisé par un rayon atomique relativement supérieur à celui de lithium (1.45 Å).

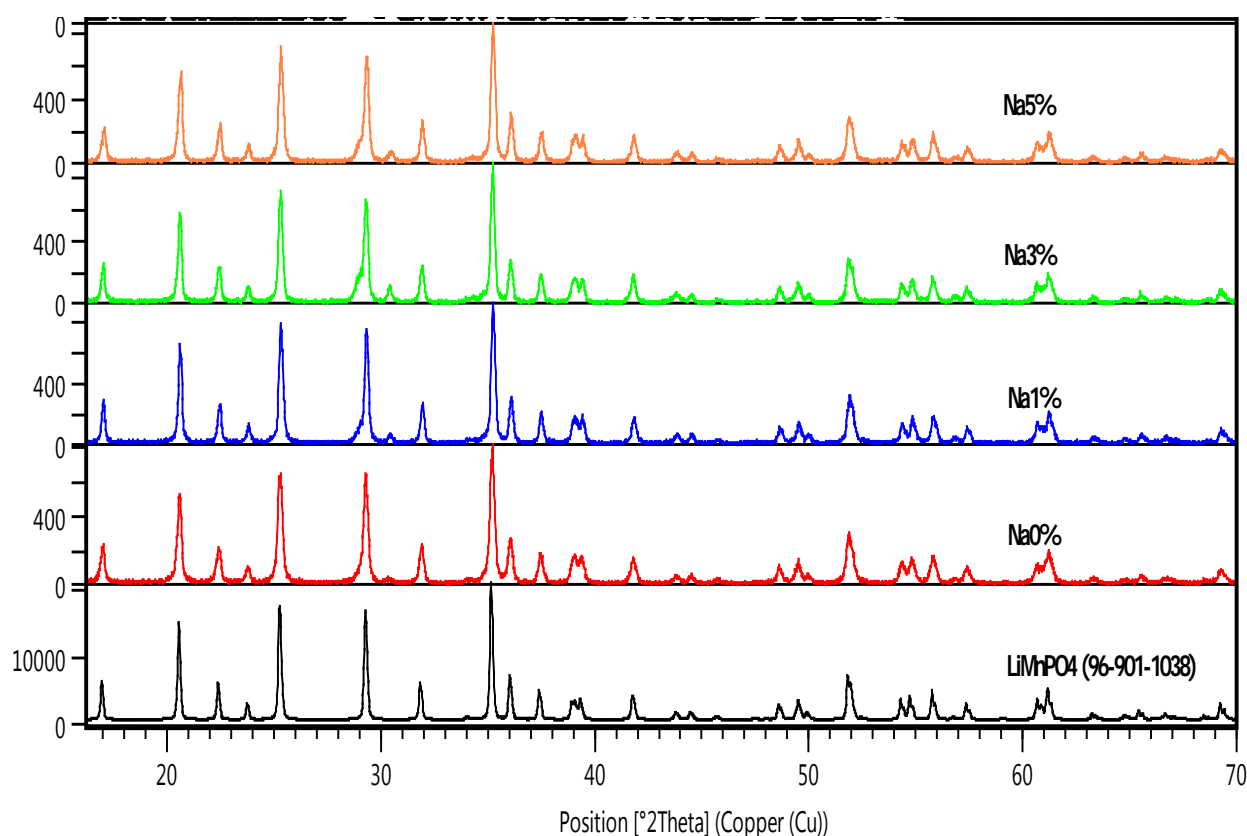


Figure I.1: Résultats DRX de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux de sodium (pic à $2\theta = 31^\circ$ correspond au Li_2C_2)

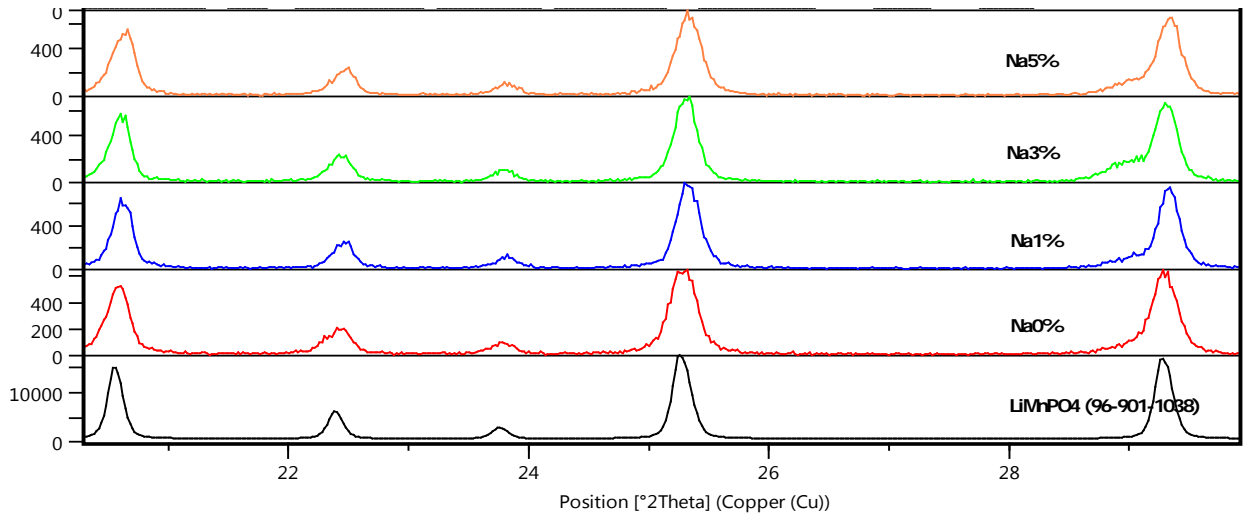


Figure I.2: Résultats DRX de $Li_{1-x}Na_xMnPO_4/C$ obtenus avec différents taux de sodium pour la plage 2θ (20-30°)

Par ailleurs, les matériaux élaborés à différents rapports molaires en sodium Na0%, Na1%, Na3% et Na5% ont été analysés par la méthode de Williamson-Hall (W-H) afin de déduire des informations sur la contrainte et la taille des cristallites [4]. Les différents graphes obtenus par cette méthode sont présentés sur la **figure I.3**.

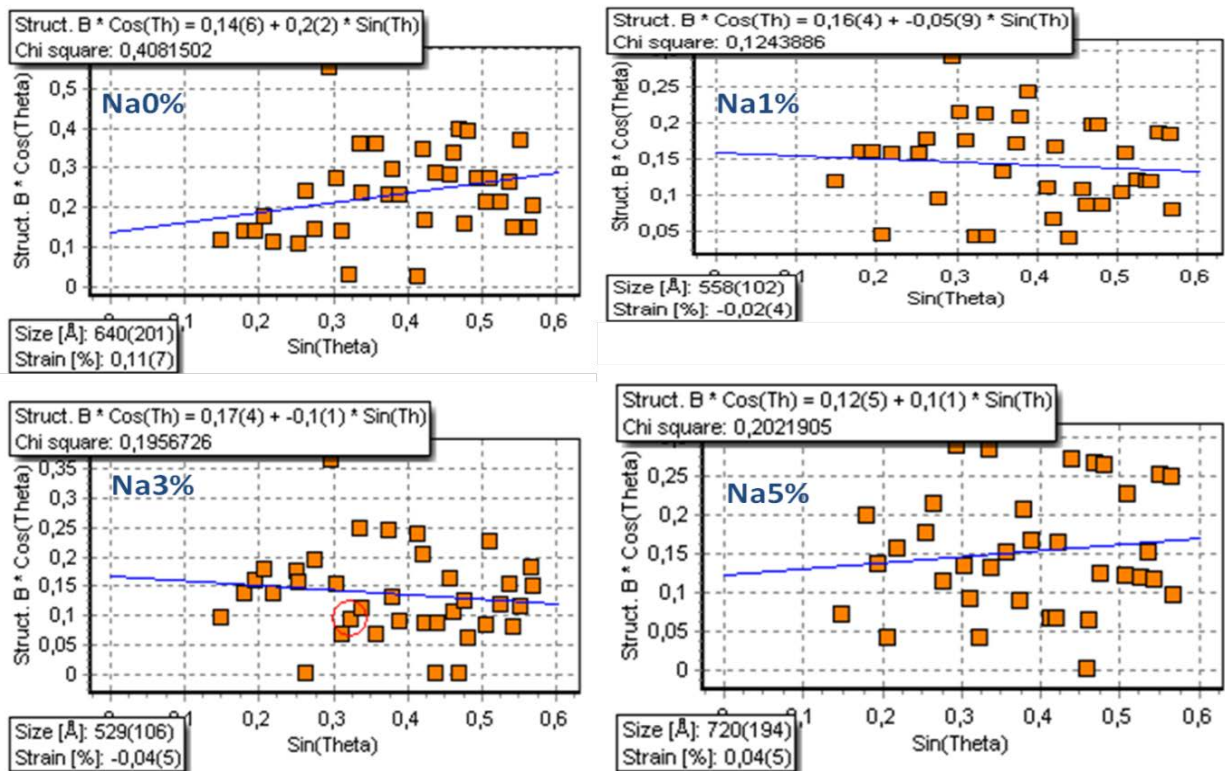


Figure I.3: Graphes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés avec différents taux de sodium

Les valeurs de la contrainte et de la taille des cristallites sont regroupées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2: Taille moyenne de cristallite et valeurs de déformation/contrainte de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$)

Echantillon	Taille des Cristallites (nm)	Contrainte (%)
Na0%	64	0.11
Na1%	56	- 0.02
Na3%	53	- 0.04
Na5%	72	0.04

Selon les graphiques de Williamson-hall et les résultats du **tableau I.2**, la taille moyenne des cristallites varie généralement entre 52 nm et 72 nm pour les différents rapports molaires de sodium utilisés. Les valeurs les plus basses de l'ordre de 53 nm et 56 nm sont attribuées aux matériaux Na3% et Na1% respectivement, tandis que les valeurs de la taille des cristallites des échantillons Na0% et Na5% sont respectivement 64 nm et 72 nm. En plus, la pente négative pour les deux échantillons Na3% et Na1% indique que les contraintes ne peuvent pas être une source dominante d'élargissement, et par conséquent on peut dire que l'influence de la contrainte/déformation est négligeable pour ces deux échantillons. Par contre, la structure cristalline des deux échantillons Na0% et Na5% pourrait subir des distorsions ou des déformations dans la mesure où leurs courbes (W-H) présentent des pentes positives d'une part, et des valeurs de contrainte relativement élevés de l'ordre de 0.11 et 0.04 d'autre part. De ces résultats, nous pouvons conclure qu'une substitution optimale du sodium peut réduire la taille des cristallites tout en conservant et stabilisant la structure du matériau.

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

La morphologie des particules a été examinée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies enregistrées pour l'échantillon $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ sont illustrées sur la **figure I.4**. Les deux clichés présentent une agglomération des particules avec une distribution variée de la taille des grains qui varie entre 60 et 150 nm. La microscopie électronique à transmission (TEM) a été sollicitée afin d'évaluer, d'une part la taille des grains, et de mettre en évidence la présence de la couche du carbone d'autre part.

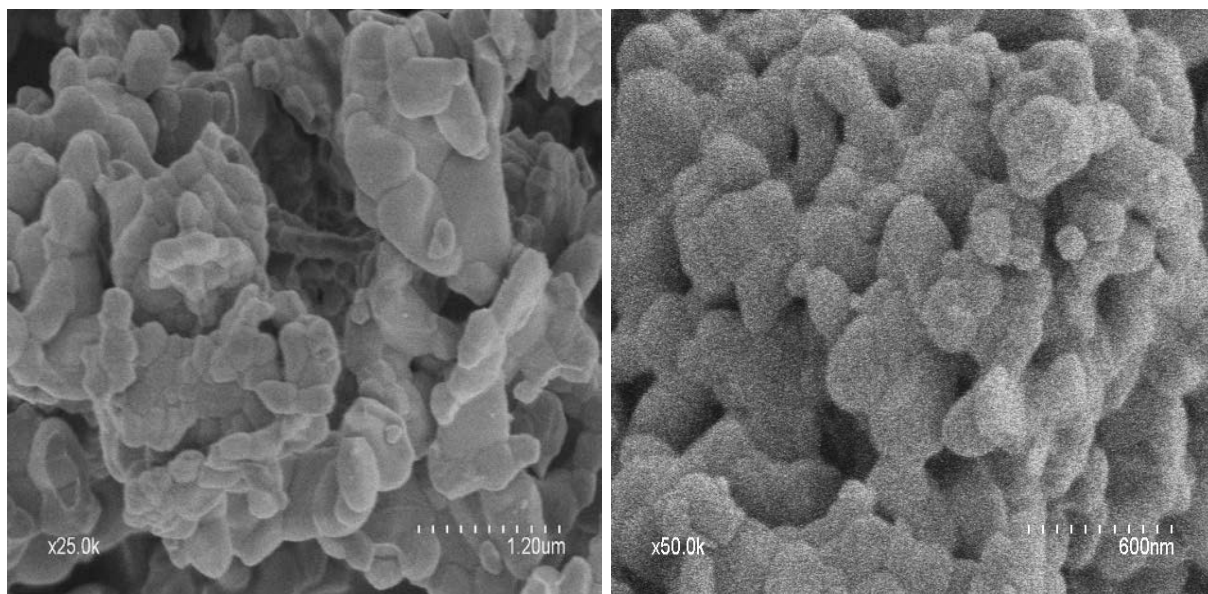


Figure I.4: Images MEB de $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ à différents grossissements

Les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission du matériau $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4$ dopé au carbone sont donnés sur la **figure I.5**. Il est clair que l'image illustre la présence d'une couche de carbone amorphe désordonnée et continue sur la surface des particules. Cette couche est caractérisée par une épaisseur irrégulière d'environ ~ 4.7 nm. L'obtention de cette couche confirme la création d'un réseau conducteur efficace et stable qui va assurer par la suite un contact électronique entre les particules actives du matériau, ce qui va développer la conductivité électronique et par conséquent les performances électrochimiques.

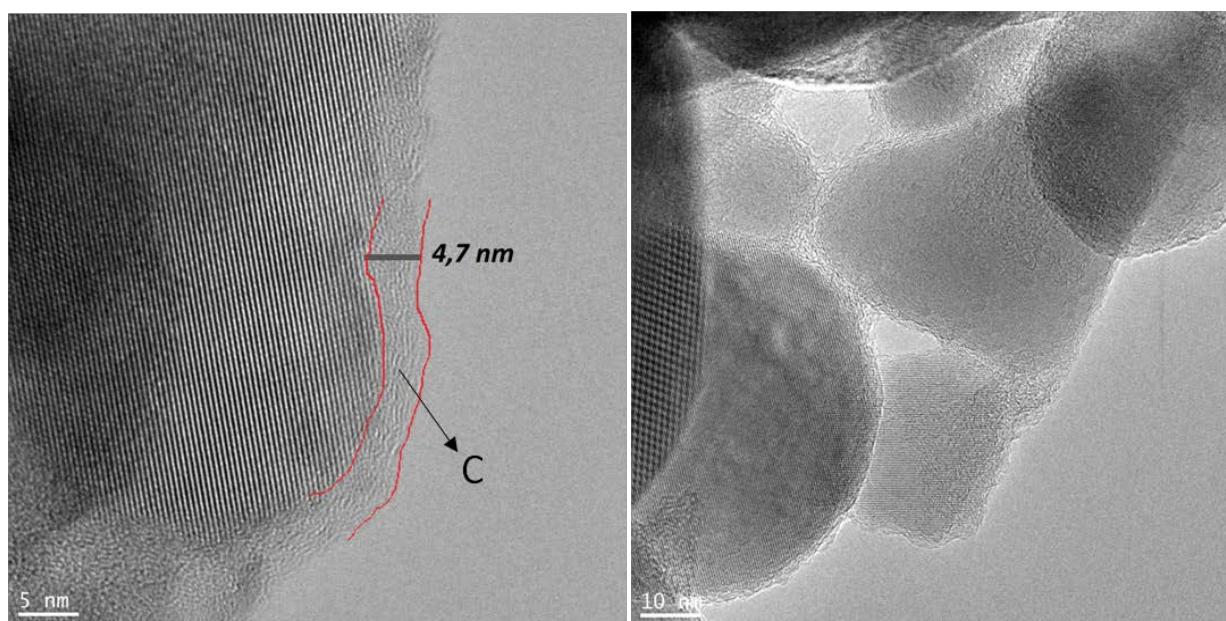


Figure I.5: Images MET de $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ à différents grossissements

III.3. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman du composé $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4$ est illustré sur la **figure I.6**. La bande intense située à 950 cm^{-1} est caractéristique d'une bande de vibration d'élongation symétrique ν_1 de l'anion PO_4^{3-} de la structure olivine [5-7]. Les bandes entre 1005 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} représentent les bandes de vibration d'élongation asymétrique (ν_3) du tétraèdre PO_4 . En plus, les bandes entre 430 et 500 cm^{-1} appartient au mode de flexion symétrique ν_2 . Quant aux bandes observées aux alentours de 627 cm^{-1} et 701 cm^{-1} , elles indiquent le mode de flexion asymétrique ν_4 [8]. Le spectre Raman du matériau dopé au carbone présente deux bandes intenses aux alentours de 1630 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations du graphite cristallin (bande G) et du carbone désordonné (bande D) [9].

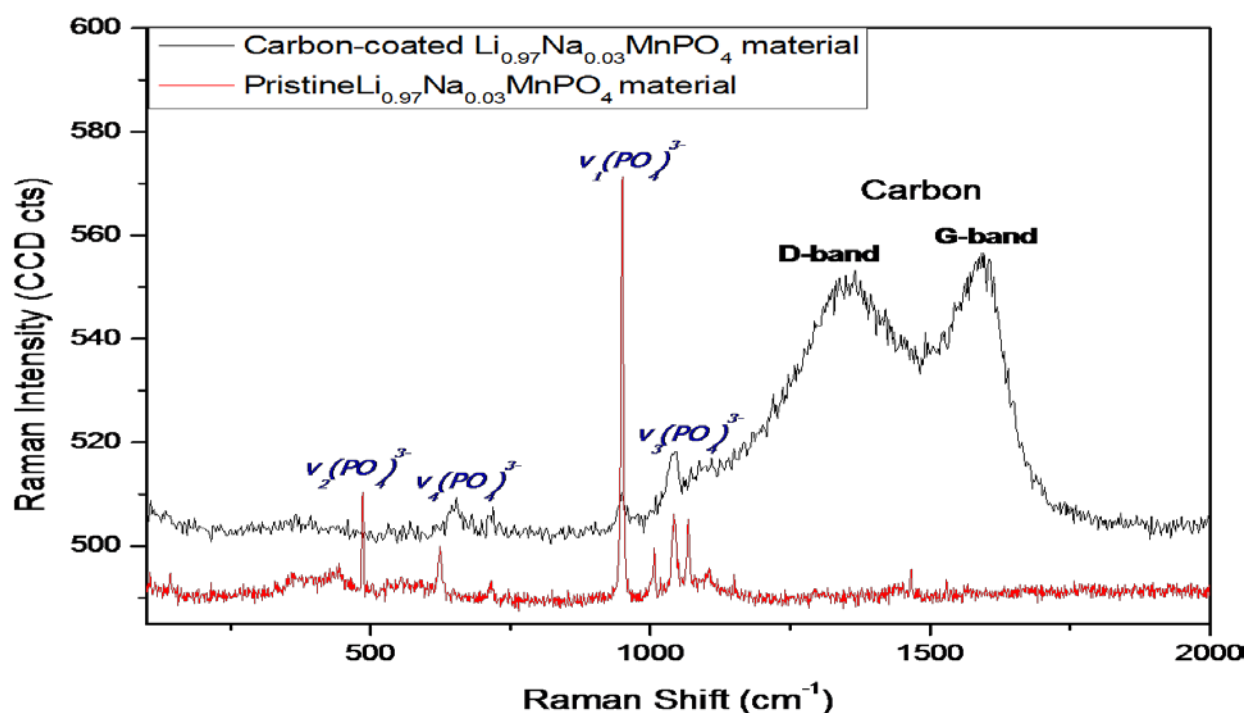


Figure I.6: Spectres Raman pour le matériau $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4$ synthétisé avant et après le dopage au carbone

III.4. Mesures électrochimiques

Les tests galvanostatiques de charge/ décharge ont été effectués sur les matériaux de cathode $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$) dans la plage de potentiel de 2.5 V à 4.5 V (vs Li^+/Li) à température ambiante. La **figure I.7** illustre les courbes de charge/décharge au cours du premier cycle.

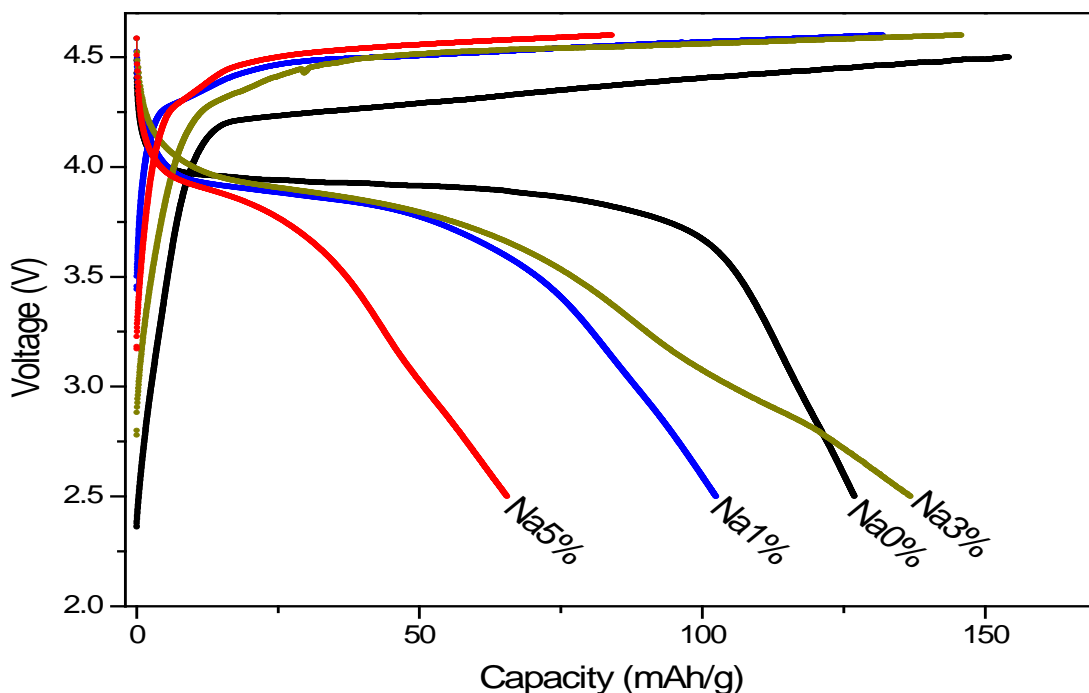


Figure I.7: Courbes de charge et décharge initiale de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ obtenues avec différents taux de sodium

Les échantillons Na0% et Na1% présentent respectivement des capacités de décharge de 127 mAh g^{-1} et 102 mAh g^{-1} soient des capacités irréversibles d'environ 18% et 23 %. Pour l'échantillon Na3%, il présente une capacité de décharge importante qui est de l'ordre de 137 mAh g^{-1} soit une capacité irréversible de 6%. Cette amélioration au niveau de la capacité spécifique signifie que le processus d'intercalation et de désintercalation est plus favorable au niveau de la structure [13], ceci est attribuée à la stabilisation de la structure olivine, au cours du processus charge/décharge, par l'insertion de sodium qui agit comme un stabilisateur de structure [10, 11].

Néanmoins, lorsque le rapport molaire de sodium augmente et atteint 5%, une chute de la capacité de charge/décharge et une mauvaise stabilité cyclique ont été enregistrées, dues probablement à un faible taux d'intercalation de lithium au cours du cyclage [14, 15].

Les différentes valeurs de la capacité spécifique (Na0%, Na1%, Na3% et Na5%) sont regroupées dans le tableau **tableau I.3**.

Tableau I.3: Performances électrochimiques initiales du $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ obtenues avec différents taux de sodium

Echantillon	Capacité de charge initiale mAh/g	Capacité de décharge initiale mAh/g	Capacité irréversible (%)
Na0%	154	127	18
Na1%	132	102	23
Na3%	146	137	6
Na5%	84	66	21

D'autre part, les courbes traduisant les performances cycliques des matériaux cathodiques Na0%, Na1%, Na3% et Na5% enregistrées à différents régimes de cyclage sont présentées sur la **figure I.8**. On constate que le matériau Na3% présente une meilleure stabilité cyclique quelque soit le régime appliqué. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet de la substitution de Li par le Na sur la distance entre Mn-Mn, suite au rayon atomique de sodium (1.80 Å) relativement supérieur à celui de lithium (1.45 Å). Par conséquent, l'effet Jahn Teller devient plus faible ce qui améliore la stabilité cyclique de matériaux [12].

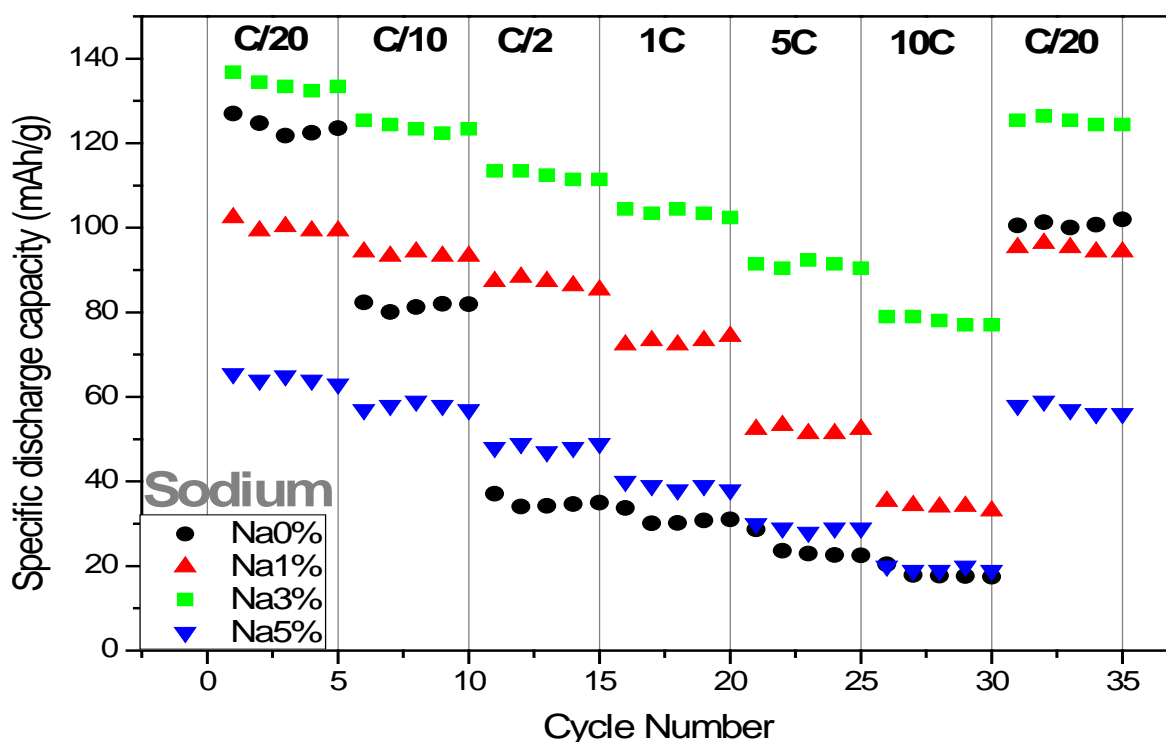


Figure I.8: Performances cycliques du composite $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ mesurée à différents régimes de décharge pour tous les taux de sodium utilisés

La voltamétrie cyclique des échantillons $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03$ et $0,05$) montre que les matériaux subissent des changements au niveau de leurs degré d'oxydation et des réactions d'oxydo-réduction s'effectuent durant le processus électrochimique à des potentiels redox définis. La mesure du courant dans une plage de potentiel fixée au préalable permet de déterminer les potentiels des couples redox mis en jeu. Les courbes de voltamétrie cyclique sur la **figure I.9**, montrent des pics d'intensité de courant situés aux potentiels 3.86 V et 4.4 V. Ces deux pics correspondent respectivement à la production des réactions de réduction et d'oxydation du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [16]. En plus, il a été constaté que les pics anodiques et cathodiques deviennent plus ou moins intenses lorsqu'on augmente la fraction molaire en sodium. Selon la littérature [17], ce phénomène est à l'origine de la substitution partielle de lithium par le sodium, ce qui favorise la diffusion de lithium au cours du processus charge/décharge et par conséquent conduit à une amélioration en terme des performances électrochimiques.

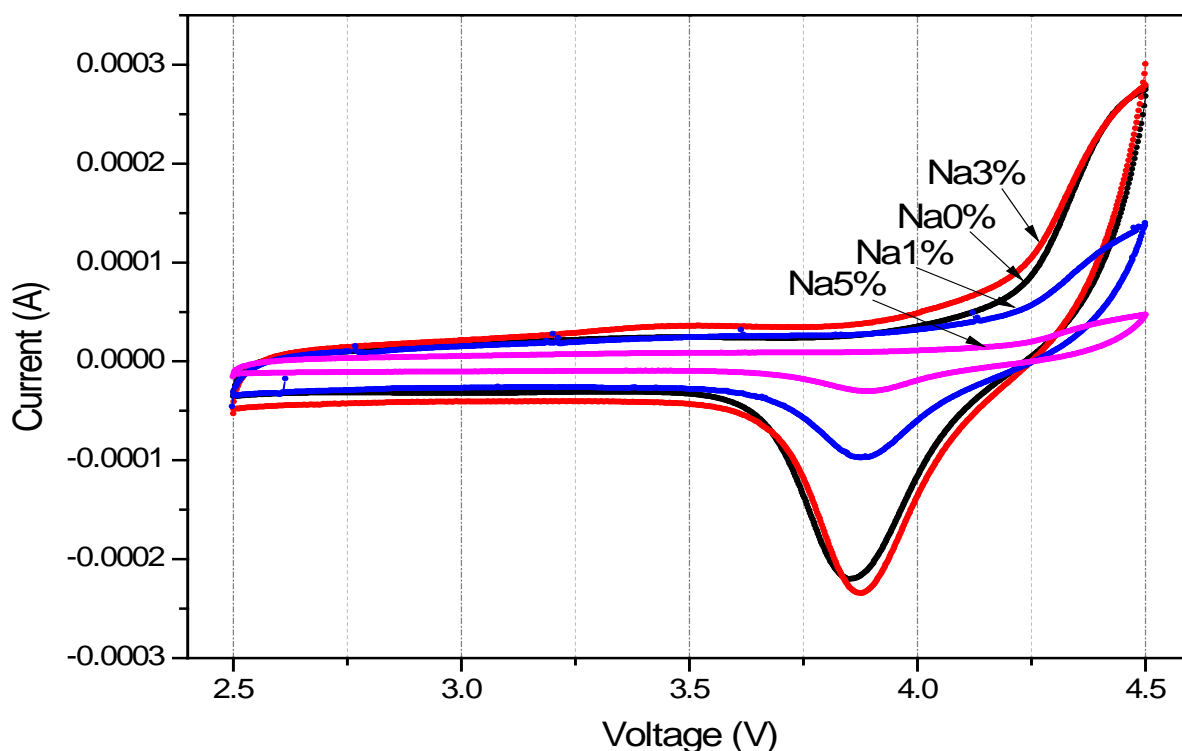


Figure I.9: Courbes CV de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ mesurées pour les différents taux de sodium

D'autre part, et tout en analysant les spectres d'impédance électrochimique des matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ présentés sur la **figure I.10**, nous avons pu confirmer ce résultat. En effet, d'après les courbes de Nyquist, nous avons pu calculer les résistances au transfert de charge (R_{ct}) des différents matériaux et nous avons constaté que le matériau cathodique $\text{Li}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ présente une résistance relativement faible (de l'ordre de 125 Ω) par rapport à celles des autres

matériaux. Ce résultat confirme qu'une substitution partielle des ions Li^+ par Na^+ est capable de réduire la résistance au transfert de charge [18].

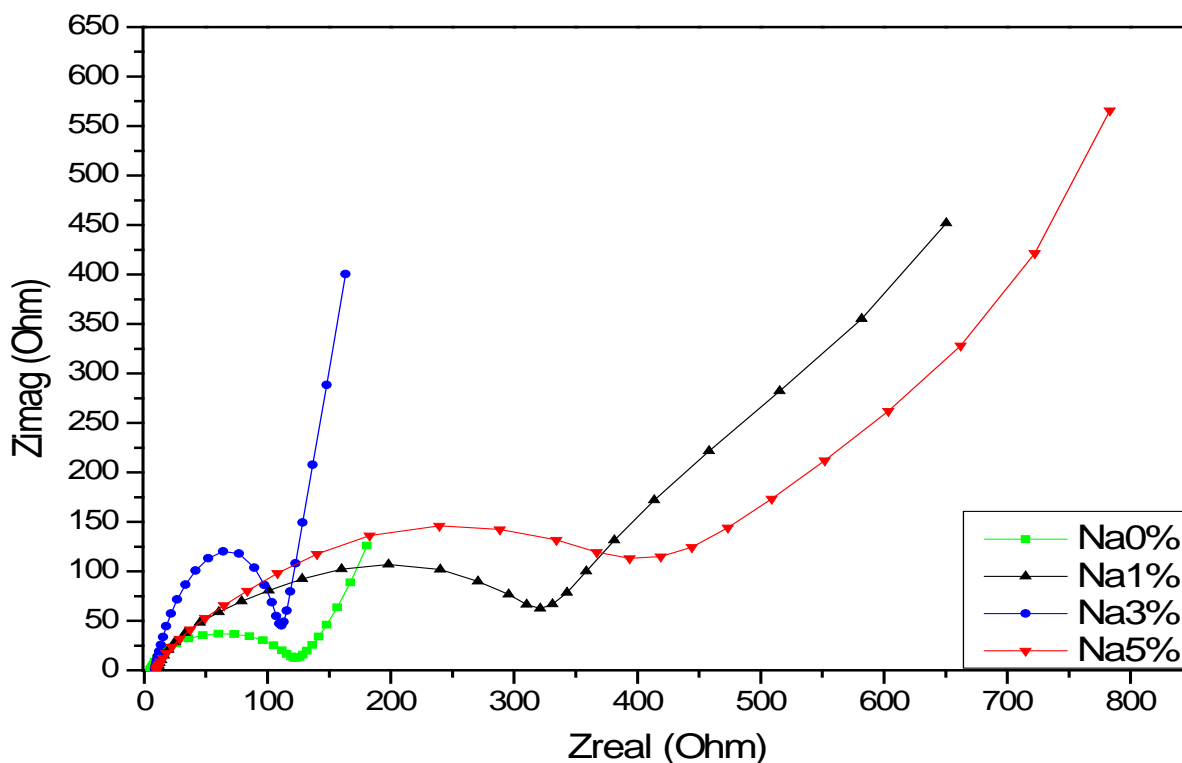


Figure I.10: Courbes de Nyquist du composite $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ synthétisé avec différents taux de sodium

Conclusion

Cette étude nous a permis de synthétiser des matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4/\text{C}$ avec des rapports molaires définis de sodium en utilisant la méthode de combustion en solution. La glycine et l'amidon ont été utilisés comme combustible et source de carbone pour l'enrobage respectivement. L'évolution structurale a été suivie par une panoplie de techniques de caractérisation. L'analyse par diffraction des rayons-X a montré que tous les matériaux adoptent la structure olivine bien indexée. Il a été également constaté que la substitution de Li par le Na n'a pas d'influence sur la pureté et la morphologie, par contre elle peut affecter considérablement les performances électrochimiques des matériaux de cathode étudiés.

La combinaison entre des méthodes d'analyse physico-chimiques et mesures électrochimiques a montrée que seul le matériau $\text{Li}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ présente non seulement une capacité de décharge importante mais aussi une bonne stabilité cyclique avec une efficacité coulombique qui s'élève à 93.8% supérieure à celle de LiMnPO_4/C (82.3%).

Par conséquent, ces résultats expérimentaux suggèrent que des performances électrochimiques améliorées peuvent être atteintes en optimisant la substitution de lithium par le sodium dans la structure olivine LiMnPO_4 . Cela présente un atout pour réduire l'utilisation de lithium (stockage mondial limité) et au même temps une nouvelle approche pour une future génération des batteries lithium/sodium-ion.

Références bibliographiques

- [1]. Zhang, W., Shan, Z., Zhu, K., Liu, S., Liu, X., & Tian, J. (2015) LiMnPO_4 nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 153, 385–392.
- [2]. Zheng, J., Ni, L., Lu, Y., Qin, C., Liu, P., Wu, T., Tang, Y., Chen, Y. (2015) High-performance, nanostructure LiMnPO_4/C composites synthesized via one-step solid state reaction. *Journal of Power Sources*, 282, 444–451.
- [3]. Wei He, Yuan, D., Qian, J., Ai, X., Yang, H., & Cao, Y. (2013) Enhanced high-rate capability and cycling stability of Na-stabilized layered $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ cathode material. *Materials Chemistry A*, 1, 11397–11403.
- [4]. Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Chakradhar, R. P. S., Shivakumara, C., Rao, J. L., & Nagabhushana, B. M. (2011) Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (17), 5349–5355.
- [5]. Kim, T., Park, H., Lee, M., Lee, S., & Song, H. (2012) Restricted growth of LiMnPO_4 nanoparticles evolved from a precursor seed. *Journal of Power Sources*, 210, 1–6.
- [6]. Korona, K. P., Papierska, J., Kaikóska, M., Witowska, A., Michalska, M., & Lipińska, L. (2011) Raman measurements of temperature dependencies of phonons in LiMnPO_4 . *Materials Chemistry and Physics*, 127, 391–396.
- [7]. Markevich, E., Sharabi, R., Hai, O., Borgel, V., Salitra, G., Aurbach, D., ... Stinner, C. (2011) Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO_4 and LiFePO_4 olivines. *Journal of Power Sources*, 196, 6433–6439.
- [8]. Michalska, M., Lipińska, L., Sikora, A., Ziółkowska, D., Korona, K. P., & Andrzejczuk, M. (2015) Structural and morphological studies of manganese-based cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 256–262.
- [9]. C. Y. Wu, G. S. Cao, H. M. Yu, J. Xie and X. B. Zhao, (2011) In Situ Synthesis of $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon}$ Fiber Composite by Chemical Vapor Deposition with Improved Electrochemical Performance *J. Phys. Chem. C*, 115, 23090–23095.

- [10]. Park, S.-H., Shin, S.-S., & Sun, Y.-K. (2006) The effects of Na doping on performance of layered $\text{Li}_{1.1-x}\text{Na}_x[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ materials for lithium secondary batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 95(2-3), 218–221.
- [11]. Qiu, B., Wang, J., Xia, Y., Liu, Y., Qin, L., Yao, X., & Liu, Z. (2013) Effects of Na^+ contents on electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode materials. *Journal of Power Sources*, 240, 530–535.
- [12]. Sun, F., & Xu, Y. (2014) Effect of Na-substitution on the electrode properties of LiMn_2O_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 584, 538–541.
- [13]. Fang, H., Pan, Z., Li, L., Yang, Y., Yan, G., Li, G., & Wei, S. (2008) The possibility of manganese disorder in LiMnPO_4 and its effect on the electrochemical activity. *Electrochemistry Communications*, 10, 1071–1073.
- [14]. Dong, X., Xu, Y., Xiong, L., Sun, X., & Zhang, Z. (2013) Sodium substitution for partial lithium to significantly enhance the cycling stability of Li_2MnO_3 cathode material. *Journal of Power Sources*, 243, 78–87.
- [15]. Kuang, Q., Zhao, Y., & Liang, Z. (2011) Synthesis and electrochemical properties of Na-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196 (23), 10169–10175.
- [16]. Qiu B, Wang J, Xia Y, Liu Y, Qin L, Yao X and Liu Z, (2013) Effects of Na^+ contents on electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode materials. *J. Power Sources*. 240, 530-535.
- [17]. Hu, G., Zhang, M., Liang, L., Peng, Z., Du, K., & Cao, Y. (2016) Mg–Al–B co-substitution $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials with improved cycling performance for lithium-ion battery under high cutoff voltage. *Electrochimica Acta*, 190, 264–275.
- [18]. Chen, Z., Xie, T., Li, L., & Xu, M. (2014) Characterization of Na-substituted $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery. *Ionics*, 20, 629–634.

Chapitre II : Caractérisation des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (M= Co, Ni et Y), synthétisés par combustion

Introduction

La stratégie de la substitution partielle de l'élément de transition Mn dans la structure LiMnPO_4 , pourrait conduire à une amélioration des performances électrochimiques du matériau suite au comportement cyclique important de la structure hôte et au potentiel de fonctionnement élevé engendré par l'élément dopant [1, 2]. Pour valider cette approche, le cobalt, le nickel et l'yttrium ont été testés comme éléments substitués de manganèse avec différents rapports molaires.

Nous rappelons que, dans le cas de cobalt, une étude préliminaire a été faite avec les pourcentages de 5%, 15% et 25%. Il a été constaté que le matériau substitué avec 5% présente des bons résultats en termes de capacité spécifique. Pour cette raison, nous avons limité nos études à des pourcentages inférieurs à 5% soit ; 0%, 1%, 3% et 5%

I. Synthèse des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Co, Ni, Y)

Les différents précurseurs utilisés sont sous forme des sels métalliques à base des nitrates de haute pureté ; nitrates de lithium (LiNO_3), nitrates de manganèse ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nitrates de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrates de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et nitrates d'yttrium ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La glycine et l'amidon ont été utilisés respectivement comme combustible et source de carbone. L'organigramme illustrant le processus de synthèse par combustion des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Co, Ni, Y) est représenté sur la **figure II.1**.

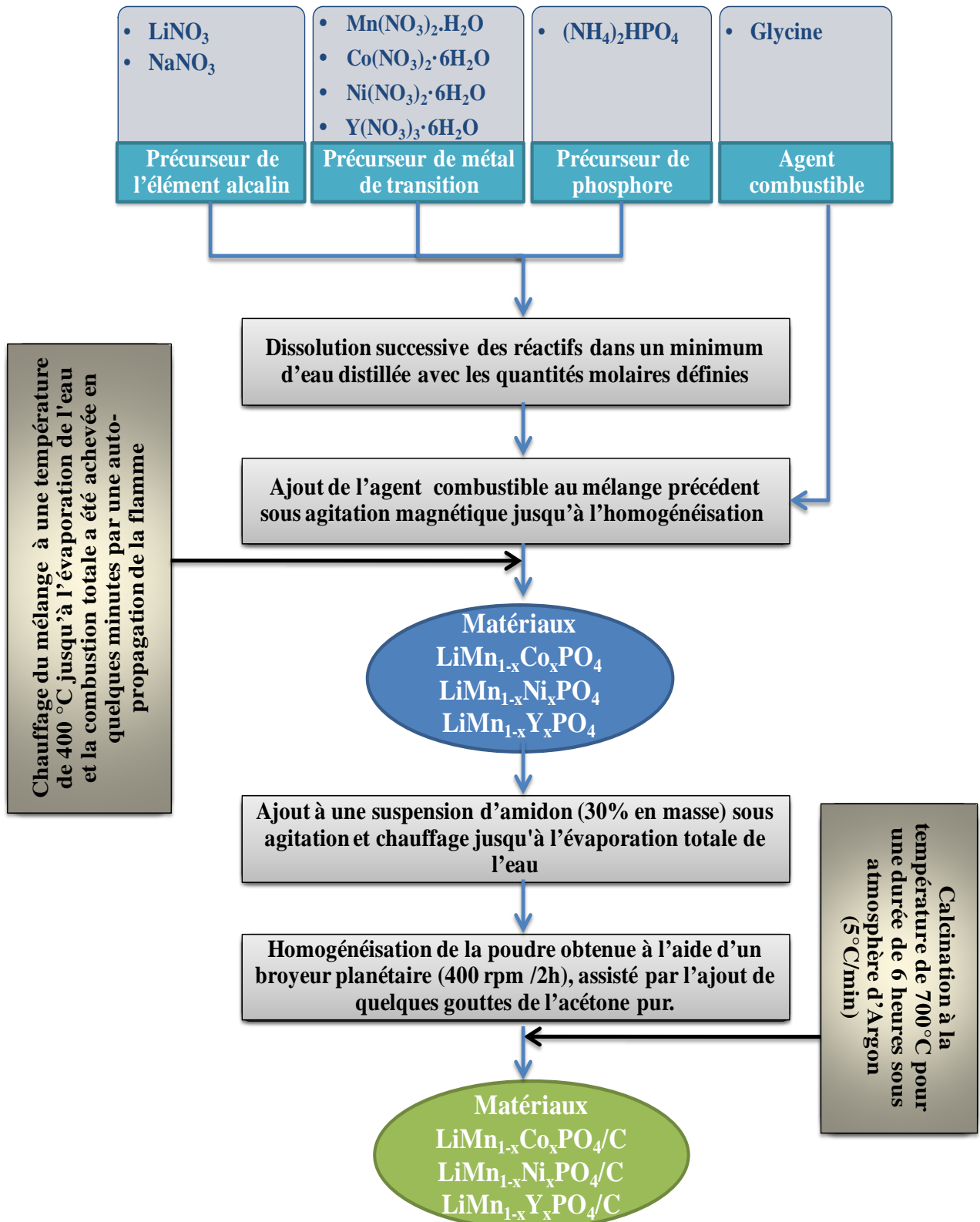


Figure II.1: Processus de synthèse par combustion en solution des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Y}$)

Chapitre II : Caractérisation des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (M=Co, Ni et Y), Synthétisés par Combustion

Les dénominations utilisées pour les différents échantillons tout au long de cette étude sont présentées dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1: Dénominations des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Co, Ni, Y)

Rapport molaire Eléments	0%	1%	3%	5%	15%	25%
Cobalt	Co0%	Co1%	Co3%	Co5%	Co15%	Co25%
Nickel	Ni0%	Ni1%	Ni3%	Ni5%	--	--
Yttrium	Y0%	Y1%	Y3%	Y5%	--	--

II. Résultats et discussion

II.1. Caractérisation par diffraction des rayons-X

Les structures cristallographiques de tous les échantillons synthétisés ont été caractérisées à l'aide de la technique de diffraction des rayons X dans le domaine angulaire 2θ ($15^\circ - 70^\circ$), en utilisant le diffractomètre (MiniFlex600).

Les diffractogrammes des matériaux substitués par les différents éléments de transition sont présentés sur les **figures II.2, II.3 et II.4**. Au premier abord, les diffractogrammes sont quasiment identiques à celui de la phase olivine pure LiMnPO_4 (JCPDS n ° 96-901-1038) et présentent une bonne cristallinité, indiquant que la structure hôte est complètement maintenue même après la substitution. Selon la littérature, le fait que les rayons ioniques de manganèse, de cobalt et de nickel sont presque identiques ($R_{\text{Mn}^{2+}} = 0.67 \text{ \AA}$, $R_{\text{Co}^{2+}} = 0.65 \text{ \AA}$ et $R_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$), on présume que la longueur de la liaison M-O demeure inchangée et qu'il n'y aurait donc pas de distorsion/déformation au niveau du réseau cristallin [3-5]. En s'intéressant à la plage 2θ située entre 20° à 35° , il a été également constaté que lorsqu'on augmente le rapport molaire de l'élément substituant, les raies de réflexion se déplacent légèrement vers celles qui correspondent à la phase pure; LiNiPO_4 pour le cas de nickel (selon la référence 01-081-1528) et LiCoPO_4 pour le cas de cobalt (selon la référence 96-230-0247). Nous concluons que les ions Co^{2+} et Ni^{2+} ont été bien incorporés au sein de la structure hôte et que tous les matériaux substitués forment une solution solide sans donner naissance à des phases secondaires comme obtenues dans des travaux antérieures [6].

Quant aux diffractogrammes relatifs aux matériaux substitués par l'yttrium, nous constatons qu'ils adoptent une structure identique à celle de la structure olivine LiMnPO_4 (selon la référence JCPDS n ° 96-901-1038), indiquant que l'ion yttrium a été bien incorporé dans le réseau cristallin de la structure hôte LiMnPO_4 , sans entrainer une modification au niveau de la structure cristalline [7, 8]. Cependant, un pic caractérisant la phase YPO_4 , a été détecté à l'angle $2\theta \approx 26^\circ$, avec une intensité qui croit tout en augmentant le rapport molaire d'yttrium. L'apparition de cette phase secondaire pourrait être expliquée par la différence au niveau des rayons ioniques des éléments Mn^{2+} et Y^{3+} ($R_{\text{Mn}^{2+}}=0.67 \text{ \AA}$ et $R_{\text{Y}^{3+}}=0.9 \text{ \AA}$), ce qui limite la formation de la solution solide isomorphe et par conséquent donne naissance à une ségrégation de phase [9].

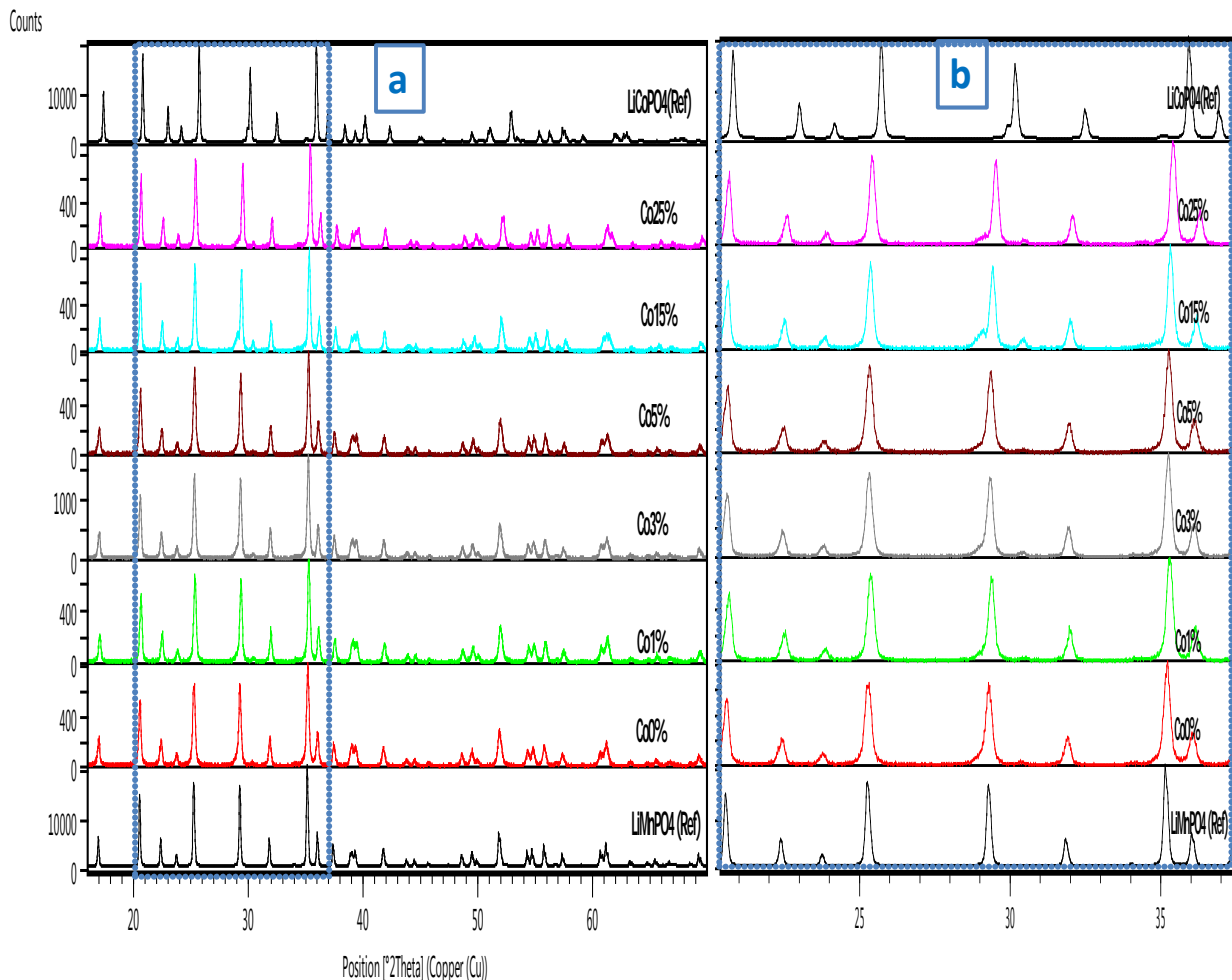


Figure II.2: a) Résultats DRX de $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux de cobalt, b) Zoom sur les angles partiels élargis allant de 20 à 37° (pic à $2\theta = 31^\circ$ correspond au Li_2C_2)

**Chapitre II : Caractérisation des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($M=\text{Co}, \text{Ni et Y}$),
Synthétisés par Combustion**

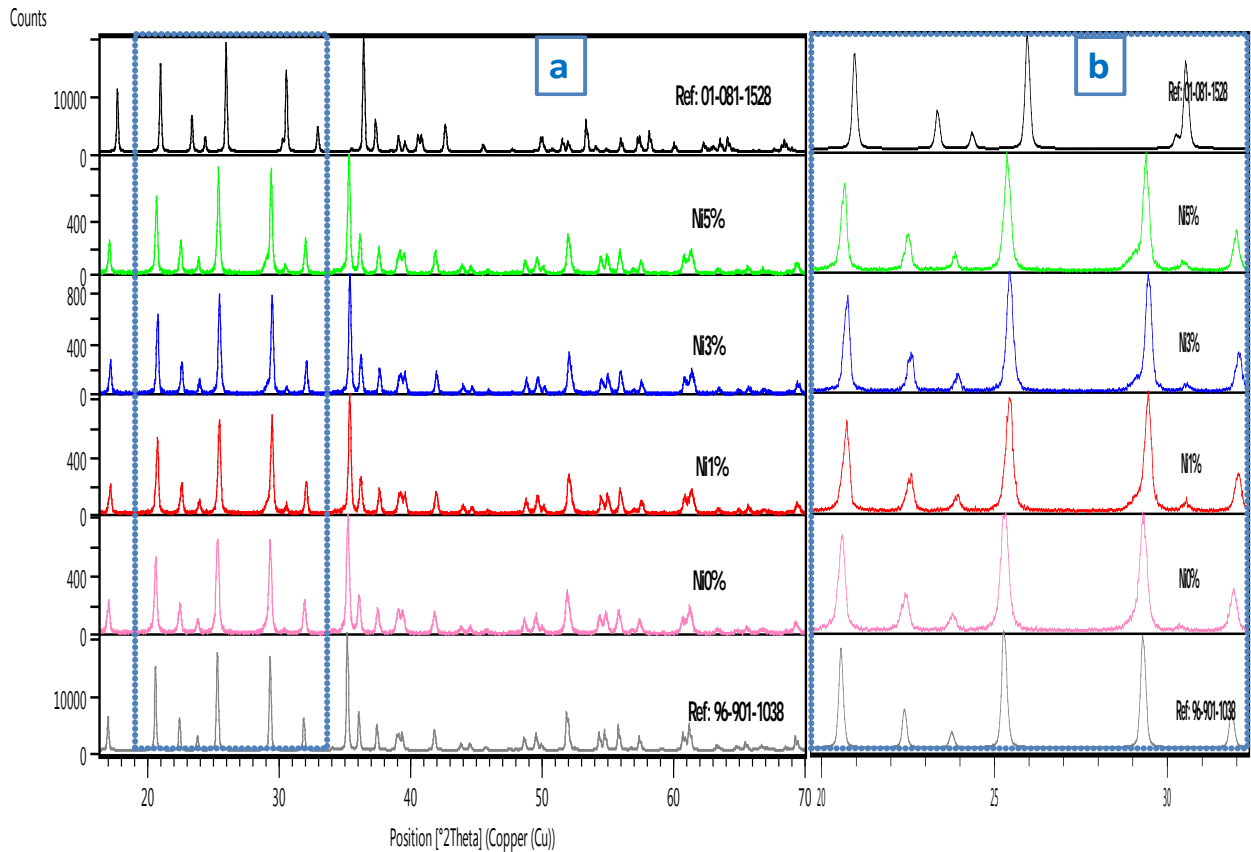


Figure II.3: a) Résultats DRX de $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux de nickel, b) Zoom sur les angles partiels élargis allant de 20 à 32° (pic à $2\Theta = 31^\circ$ correspond au Li_2C_2)

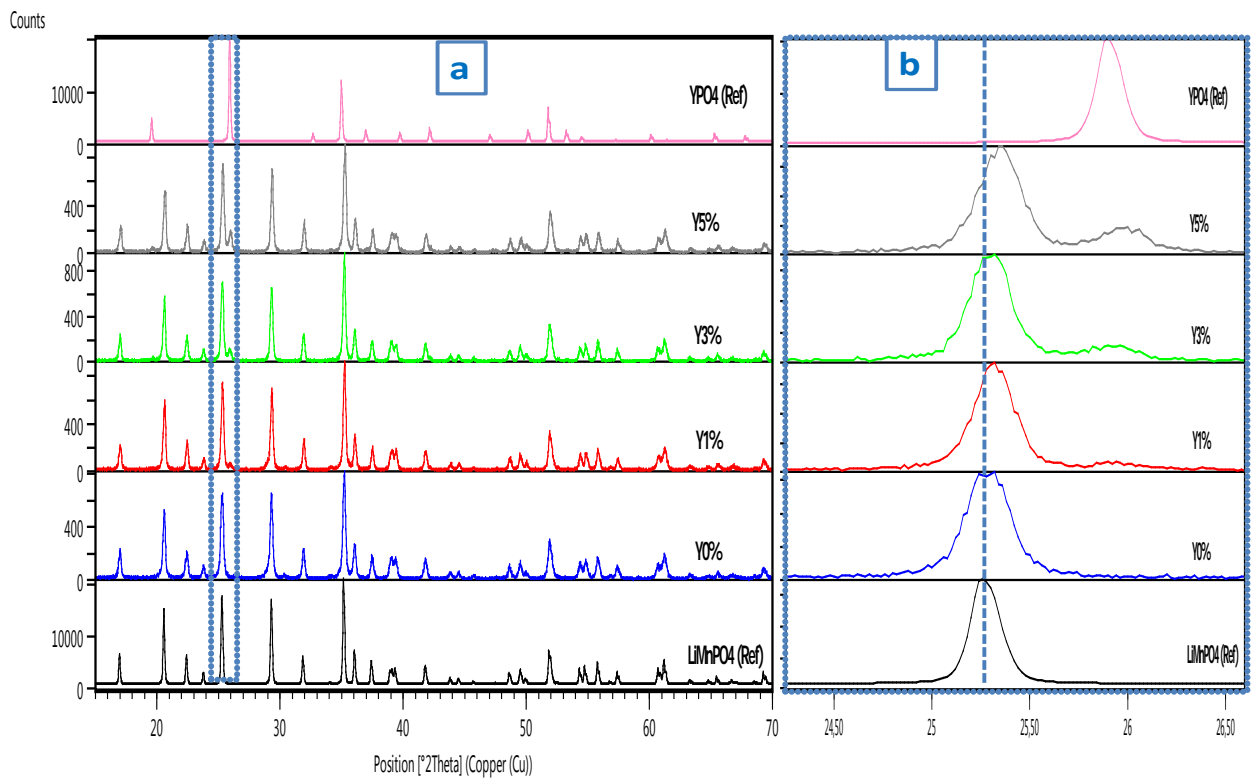


Figure II.4: a) Résultats DRX de $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4/\text{C}$ obtenus avec différents taux d'yttrium, b) Zoom sur les angles partiels élargis allant de 24 à 26.5° (pic à $2\Theta = 31^\circ$ correspond au Li_2C_2)

Chapitre II : Caractérisation des matériaux $LiMn_{1-x}M_xPO_4/C$ ($M=Co, Ni$ et Y), Synthétisés par Combustion

Afin de déterminer l'effet de la substitution du manganèse par le cobalt, le nickel et l'yttrium sur la taille des cristallites, nous avons exploité la méthode de Williamson-Hall dont le principe est de fournir des informations sur la contrainte et la taille des cristallites des échantillons [10]. Les graphes des différents matériaux sont présentés sur la **figure II.5**.

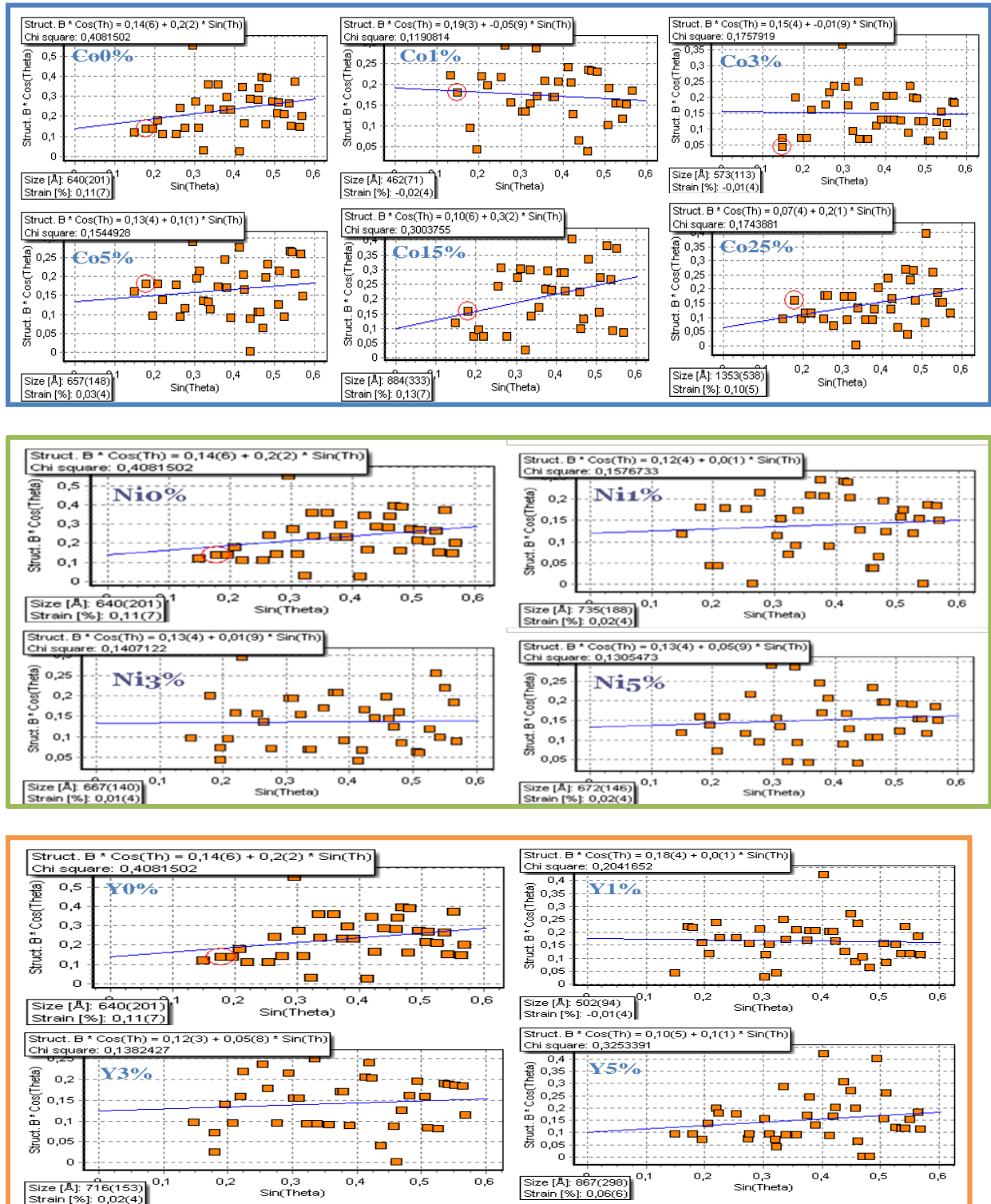


Figure II.5: Graphes de Williamson-Hall pour les échantillons synthétisés avec différents taux de cobalt (bleu) de nickel (vert) et d'yttrium (orange)

Chapitre II : Caractérisation des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ et Y), Synthétisés par Combustion

Les valeurs déduites à partir de ces courbes, en termes de la taille des cristallites et de la contrainte, sont regroupées dans le tableau **tableau II.2**.

Tableau II.2: Taille moyenne de cristallite et valeurs de contrainte de $\text{LiMn}_{1-x}\text{N}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{N}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Y}$)

Echantillon	Cobalt						Nickel			Yttrium		
	Co0 %	Co1 %	Co3 %	Co5 %	Co15 %	Co25 %	Ni1 %	Ni3 %	Ni5 %	Y1 %	Y3 %	Y 5%
Taille des Cristallites (nm)	64	46	57	66	88	135	74	67	67	50	72	87
Contrainte (%)	0.11	-0.02	-0.01	0.03	0.13	0.1	0.02	0.01	0.02	-0.01	0.02	0.06

La taille moyenne des cristallites de tous les matériaux synthétisés varie entre 64 nm et 140 nm pour les différents rapports molaires de cobalt, nickel et yttrium. Bien que le matériau non substitué ($x=0\%$) possède une petite taille des cristallites, il présente cependant une déformation relativement élevée par rapport à tous les autres matériaux substitués. A l'exception des matériaux Co15% et Co25% qui présentent des contraintes élevées, tous les autres matériaux sont caractérisés par des contraintes relativement faibles. En plus, la pente négative pour les échantillons Co1%, Co3% et Y1% indique que les contraintes ne peuvent pas être une source dominante d'élargissement, et par conséquent, l'influence de la contrainte/déformation est négligeable pour ces échantillons [11]. L'obtention des matériaux avec une taille des cristallites et une contrainte faibles, peut conduire à l'amélioration des propriétés électrochimiques.

II.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie de la surface de tous les échantillons synthétisés a été observée par la microscopie électronique à balayage en utilisant le microscope (FEI QUANTA 200).

La **figure II.6** présente les micrographies des composites $\text{LiMn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ à différents grossissements. Les matériaux substitués par le cobalt et l'yttrium, présentent une construction plus ou moins nanosphérique. Par contre, la poudre relative aux matériaux substitués par le nickel est formée d'agrégats d'environ un micron constitués d'un enchevêtrement des particules primaires de morphologie sphérique, ces derniers ont des formes plus ou moins allongés présentant une épaisseur de quelques nanomètres.

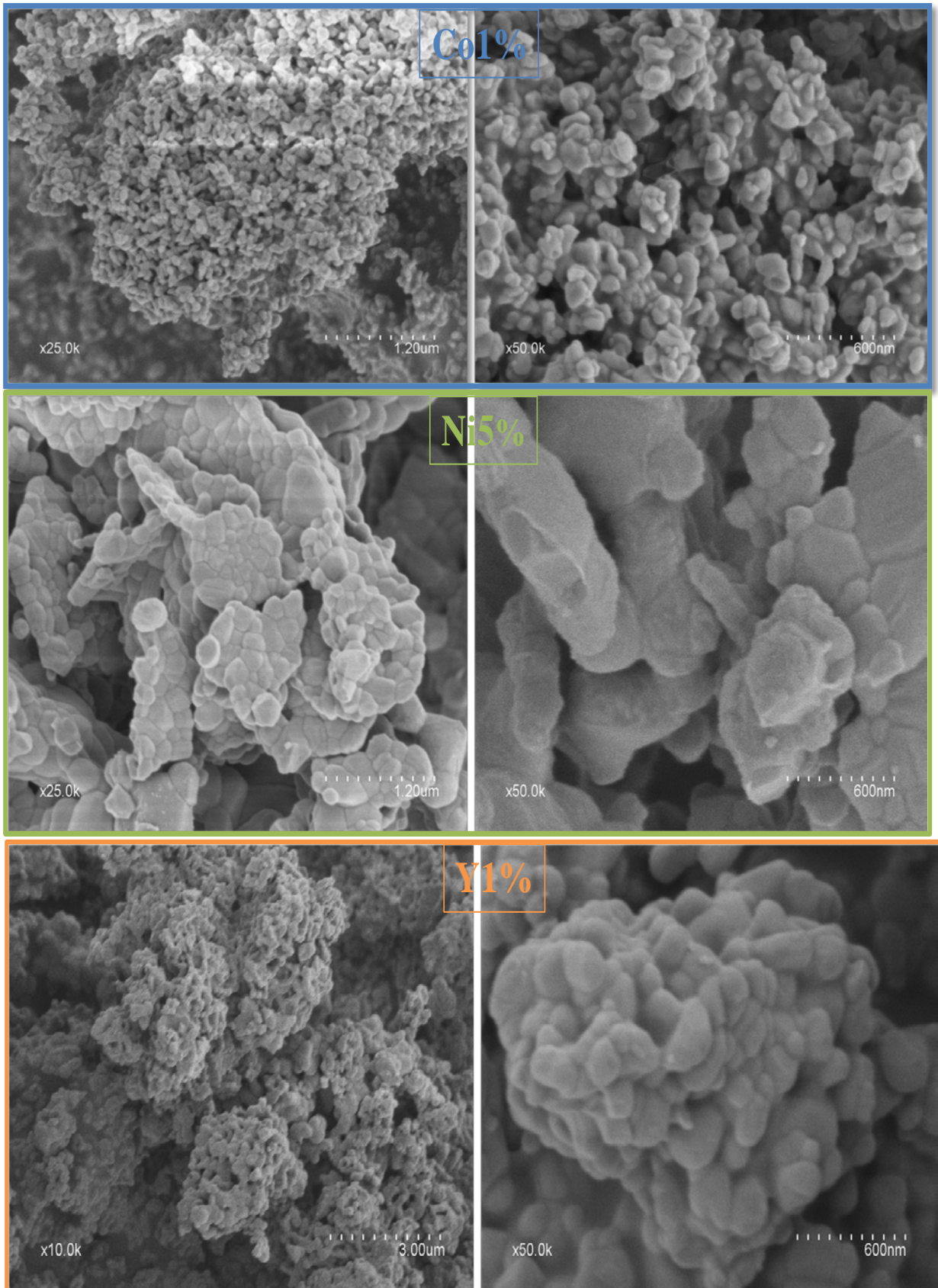


Figure II.6: Images MEB des matériaux cathodiques Co1% (bleu), Ni5%(vert) et Y1% (orange) à différents grossissements

II.3. Caractérisation par microscopie électronique à transmission

Dans le souci de résoudre les limitations causées par la faible conductivité des matériaux cathodiques, un enrobage avec du carbone issu de l'amidon a été réalisé. Pour mettre en évidence la présence du carbone à la surface des particules, nous avons opté pour l'analyse de la microscopie électronique à transmission, en utilisant le microscope (JEOL™ JEM 2100F équipé avec GATAN™ GIF Tridiem opéré à 200 keV).

La **figure II.7** présente les clichés des matériaux $\text{LiMn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$.

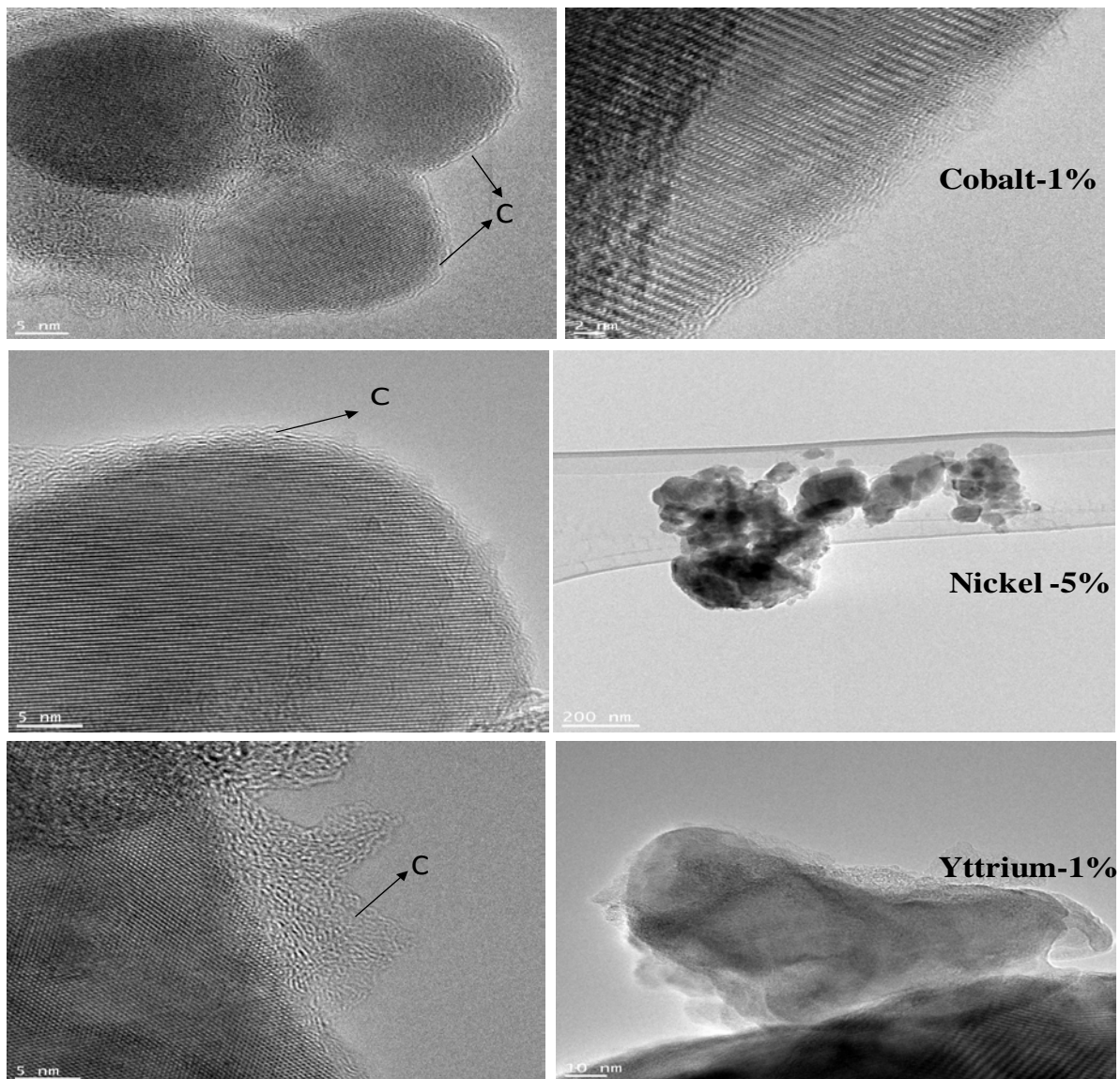


Figure II.7: Clichés MET des matériaux cathodiques Co1% (bleu), Ni5%(vert) et Y1% (orange) à différents grossissements

Les clichés montrent la présence des particules fines qui sont incorporées dans la matrice du carbone. Ces particules de faible taille sont censées de contribuer avantageusement à la diffusion de l'ion lithium. En plus, on constate que les particules sont revêtues par des couches de carbone d'une épaisseur plus ou moins régulière. Ces couches de carbone peuvent conduire à des bons contacts électroniques intra et inter-particules pouvant améliorer la conductivité électronique du matériau.

II.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

La présence du carbone au niveau de la surface des particules enrobées a été également examinée par l'intermédiaire de la spectroscopie Raman en utilisant le microscope (WITec alpha300 Confocal Raman Microscope). Cette technique d'analyse permet aussi de fournir des informations sur les transitions vibrationnelles, rotationnelles et d'autres transitions à basses fréquences. Pour la structure olivine, les modes internes ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) se réfèrent aux vibrations de tétraèdre PO_4^{3-} et les modes externes sont des pseudo-rotations et des translations des unités. Parmi celles-ci, les vibrations internes en terme de symétrie sont (ν_1) élongation symétrique P-O, (ν_2) flexion symétrique O-P-O, (ν_3) élongation antisymétrique P-O, et (ν_4) flexion antisymétrique O-P-O [12].

La **figure II.8**, illustre les spectres Raman des échantillons Co1%, Ni5% et Y1% avant et après l'enrobage au carbone. Le signal le plus intense observé vers 945 cm^{-1} , pour tous les échantillons, est lié à l'élongation symétrique de l'anion PO_4^{3-} de la structure olivine LiMnPO_4 . Quant aux matériaux dopés au carbone, ils présentent deux bandes intenses aux alentours de 1350 et 1650 cm^{-1} qu'on peut attribuer aux bandes du carbone présent dans les échantillons; la bande située à 1650 cm^{-1} correspond principalement au carbone structuré graphitisé (bande G), tandis que la bande à 1350 cm^{-1} correspond au carbone structuré désordonné (bande D).

Le rapport d'intensité, $R = I_D/I_G$, donne une idée préliminaire sur la conductivité des matériaux [13]. En effet, les propriétés électrochimiques des matériaux cathodiques dépendent fortement du rapport I_D/I_G , car une plus grande quantité du carbone G, peut améliorer concrètement la conductivité de l'électrode [14]. Dans notre cas il a été remarqué que l'intensité des bandes correspondes au carbone de liaison G dans les différents matériaux dopés est élevée, ce qui confirme que ces matériaux cathodiques vont présenter une conductivité intrinsèque améliorée.

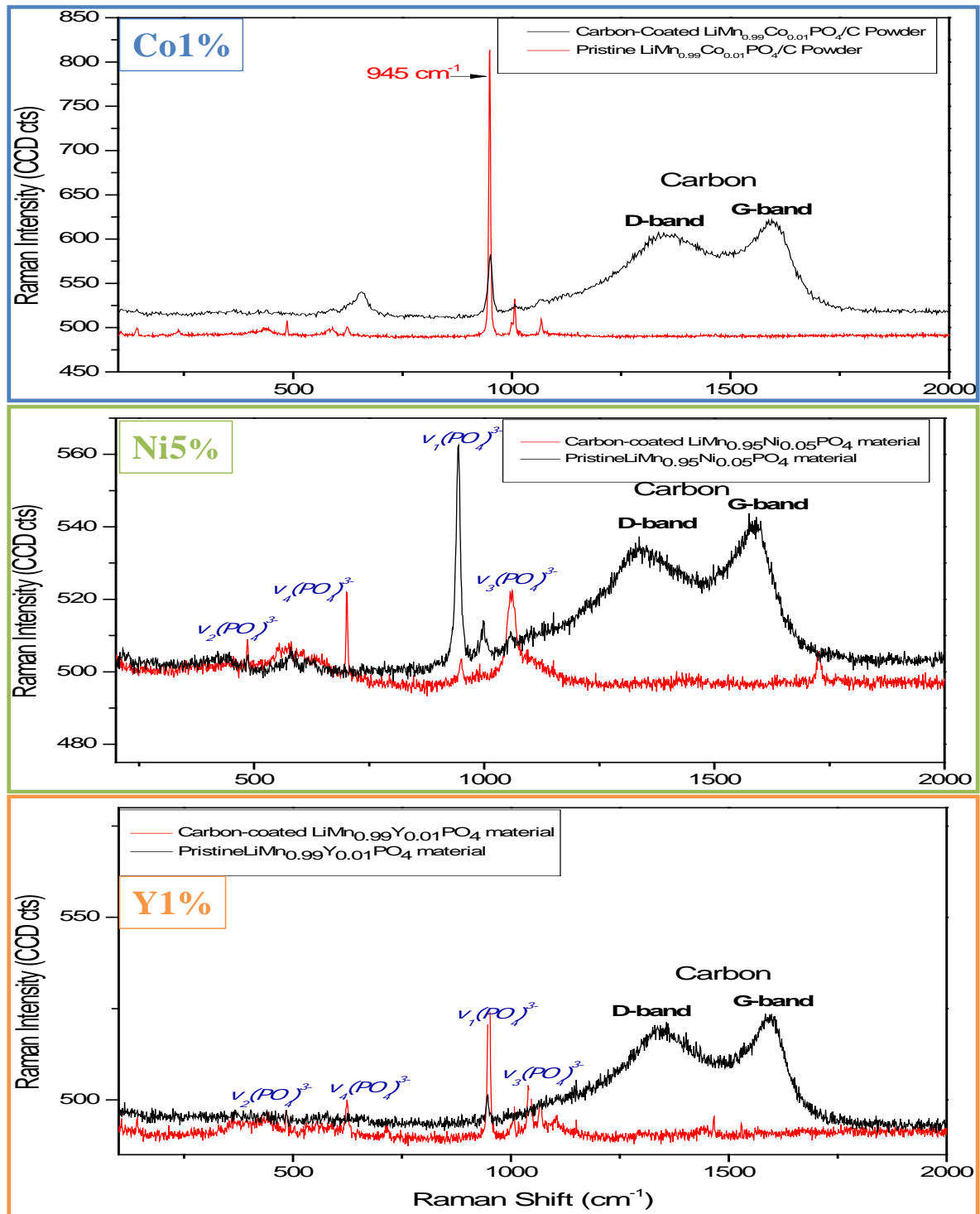


Figure II.8: Spectres Raman pour les matériaux Co1%, Ni5% et Y1% avant et après le dopage par le carbone

II.5. Mesures Electrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à une température ambiante dans la plage de potentiel comprise entre 2.5 et 5 V par l'intermédiaire de battery testing system (BaSyTec GmbH, Germany). Les densités de courant et les capacités spécifiques ont été calculées en

Chapitre II : Caractérisation des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}$ et Y), Synthétisés par Combustion

fonction de la masse active des échantillons utilisée dans l'électrode. Tous les tests ont été réalisés en utilisant les piles bouton assemblés selon les étapes suivantes :

- Les matériaux préparés avec différents rapports molaires ont été mélangés avec le carbone super black et le binder poly-vinylidene fluoride avec un rapport massique de 80:10:10 dans le solvant N-méthyl-2-pyrrolidone, pendant une nuit.
- La suspension a été étalée sur une feuille d'aluminium et séchée pendant une nuit sous vide à la température 120 ° C. Le film ainsi obtenu est découpé sous forme de disques de diamètre adéquat pour les piles bouton.
- Par la suite, les piles bouton ont été assemblées dans une boîte à gants remplie d'argon en utilisant le lithium métallique comme anode, le célegard® 2300 comme séparateur enfin LiPF_6 (1M) dissout dans du carbonate d'éthylène (EC) et du carbonate de diméthyle (DMC) (1: 1 en volume) comme électrolyte.

Les performances électrochimiques des matériaux synthétisés, en mode galvanostatique au régime de cyclage C/20 et à température ambiante sont illustrées sur la **figure II.9**. Tous les échantillons présentent des profils relativement différents. En effet, les matériaux substitués par le cobalt (carte bleu), présentent un comportement électrochimique avec l'apparition de deux plateaux de potentiel situés entre 4.3 et 5 V lors de processus de charge. Cependant, au cours de la décharge, ces deux mêmes plateaux ont été enregistrés à des potentiels situés entre 3.6 et 4 V. Ces plateaux de potentiel caractérisent les deux réactions des couples redox mis en jeu en l'occurrence $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, traduisant la transition de phase $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ vers la phase $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$. Quant aux matériaux substitués par le nickel (carte vert), on constate qu'à l'exception de l'échantillon Ni0% dont le profil de charge présente un seul plateau vers le potentiel 4.2V, tous les autres matériaux présentent deux plateaux de potentiel. Le premier est situé à 4.3V correspond au couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, alors que le deuxième vers 4.5V caractérisant le couple redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Il convient de noter que le même comportement a été observé lors de processus inverse de décharge qui correspond à l'insertion des ions lithium dans la structure olivine. L'étude concernant l'élément yttrium (carte orange), montre un profil de charge / décharge similaire à celui de la structure hôte LiMnPO_4 non substituée, ceci est expliqué par le degré d'oxydation de l'yttrium Y^{3+} qui reste stable au cours de processus charge/décharge, et par conséquent les plateaux observés correspondent seulement à la réaction redox de couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. L'amélioration de la capacité spécifique enregistrée au cours de cette étude est probablement due à l'influence de l'élément yttrium sur

la réduction de la taille des cristallites, conduisant à une diffusion favorable de lithium au sein de la structure.

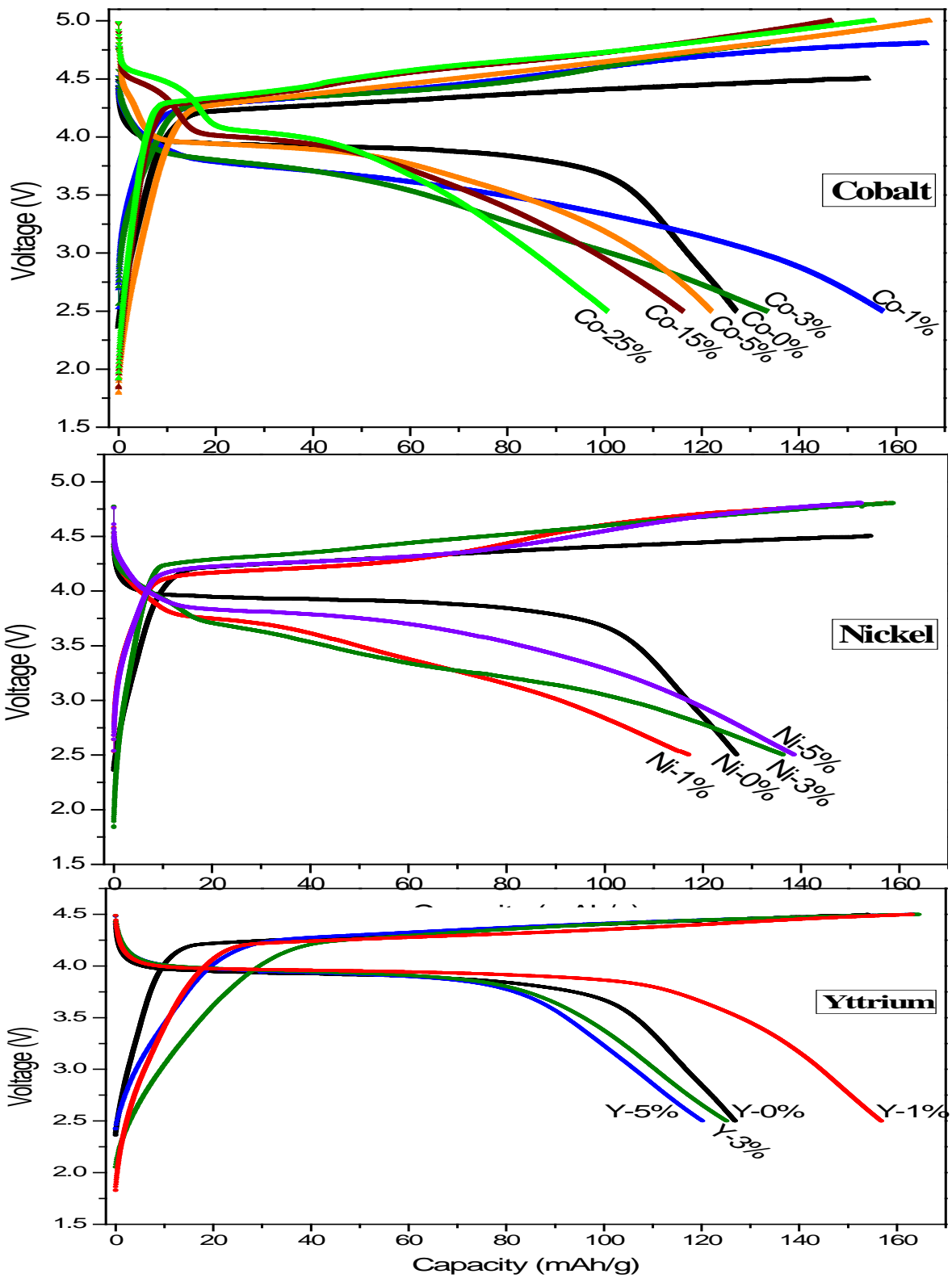


Figure II.9: Profils de charge et décharge initiale des matériaux synthétisés avec les différents rapports molaires

Chapitre II : Caractérisation des matériaux $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (M=Co, Ni et Y), Synthétisés par Combustion

Le **tableau II.3**, résume les différentes valeurs de la capacité spécifique de charge et de décharge pour les différents matériaux préparés. Les capacités spécifiques de décharge maximales obtenues lors du premier cycle sont: 157 mAh g^{-1} , 139 mAh g^{-1} et 157 mAh g^{-1} pour les matériaux $\text{LiMn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ respectivement. A l'issu de ces résultats nous pouvons conclure que la substitution de manganèse par les différents éléments de transition cobalt, nickel et yttrium, à un taux optimal, conduit à une amélioration significative des propriétés électrochimiques.

Tableau II.3: Performances électrochimiques initiales du $\text{LiMn}_{1-x}\text{N}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (N=Co, Ni, Y)

Elément substituant		Capacité spécifique de charge (mAh/g)	Capacité spécifique de décharge (mAh/g)	Capacité irréversible (%)
Cobalt	Co0%	154	127	18
	Co1%	166	157	5
	Co3%	135	133	15
	Co5%	167	122	27
	Co15%	146	116	21
	Co25%	155	100	35
Nickel	Ni1%	143	117	18
	Ni3%	158	136	14
	Ni5%	152	139	9
Yttrium	Y1%	163	157	4
	Y3%	164	125	24
	Y5%	163	120	26

Par ailleurs, le comportement cyclique des matériaux élaborés a été étudié, en choisissant les régimes de cyclage suivants : C/20, C/10, C/2, 1C, 5C et 10 C. La **figure II.10** illustre une comparaison des capacités spécifiques de décharge pour les différents matériaux, mesurées dans la plage du potentiel allant de 2.5 à 5 V à la température ambiante.

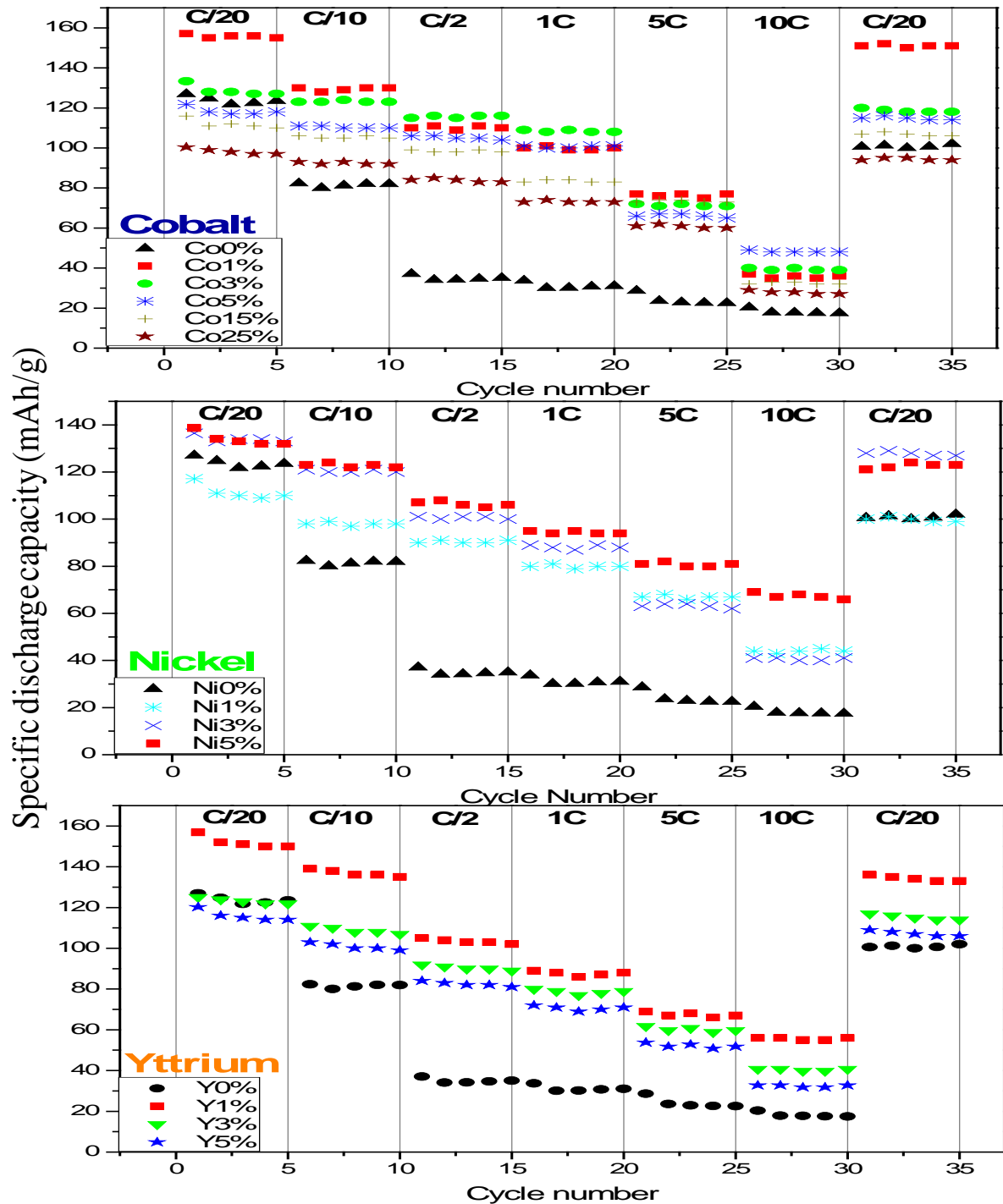


Figure II.10: Performances cycliques des matériaux synthétisés mesurées à différents régimes de décharge

Cette étude électrochimique montre que tous les matériaux de cathode étudiés possèdent des capacités spécifiques de décharge plus importantes au régime le plus lent (C/20), qui sont de l'ordre de 120 mAh g⁻¹. Plus le régime de cyclage devient rapide, et plus la capacité spécifique des matériaux diminue. Cependant, les cathodes Co1%, Ni5% et Y1% gardent une capacité réversible importante due probablement à une stabilité structurale pendant le

processus charge/décharge. On constate en effet des pertes de capacité irréversibles de l'ordre de 5%, 9% et 4% respectivement, au régime de cyclage C/20. Néanmoins, tous les autres matériaux sont caractérisés par des pertes de capacité qui dépassent les 15% au même régime. Enfin, il est à noter que les trois matériaux de cathode Co1%, Ni5% et Y1% peuvent générer des capacités de décharge de l'ordre de 151 mAh g⁻¹, 121 mAh g⁻¹ et 136 mAh g⁻¹ à C/20 respectivement même après le 30^{ème} cycle.

Nous concluons que ces excellentes performances cycliques peuvent être dues aux différents mécanismes de la substitution partielle par les trois éléments. En effet, cette approche de substitution permet de réduire la granulométrie et de diminuer la résistance de la diffusion de lithium au sein de la structure hôte et par conséquent, conduit à améliorer les performances électrochimiques.

Il est important de signaler que parmi les problèmes rencontrés au cours de cette étude, le fonctionnement à haut potentiel. Selon la littérature, ce dernier est associé à certaines difficultés causées par l'instabilité des électrolytes couramment utilisés et aussi à la corrosion possible des composants de la cellule électrochimique. Dans notre étude, l'instabilité a été observée au niveau des matériaux substitués par le cobalt et le nickel durant le cyclage de la batterie dans le domaine de potentiel 2.5-5V. Cette instabilité est liée à la dégradation partielle de l'électrolyte LiPF₆/EC+DMC. Dans ce cadre, des recherches approfondies ont été déjà lancées pour trouver un électrolyte plus approprié et plus stable à haute tension [15].

D'autre part, on représente sur la **figure II.11** les courbes de la voltamétrie cyclique (CV) des matériaux préparés avec différents substituants. Les voltamogrammes des différents matériaux présentent des allures similaires à l'exception de l'échantillon x=0% qui est caractérisé par un seul pic anodique vers le potentiel 3.8 V et un autre pic cathodique situé à 4.4 V. Cependant, pour les cas de cobalt et de nickel, les courbes mettent en évidence d'une part l'apparition des deux pics cathodiques apparus aux potentiels 4.4 V et 4.8 V correspondant respectivement à l'oxydation des éléments Mn²⁺ en Mn³⁺, Co²⁺ en Co³⁺ et Ni²⁺ en Ni³⁺ lors de la charge, et d'autre part, l'apparition d'un pic de réduction large (des mêmes couples) correspondant probablement au chevauchement des deux pics anodiques due à l'insertion des ions lithium lors de la décharge [1, 16-17].

On note également que les matériaux Co1%, Ni5% et Y1% sont caractérisés par un pic large et plus intense, ce qui explique une bonne réversibilité et une diffusion importante de l'ion

lithium au sein de la structure olivine durant le cyclage. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés précédemment lors des tests charge/décharge galvanostatiques.

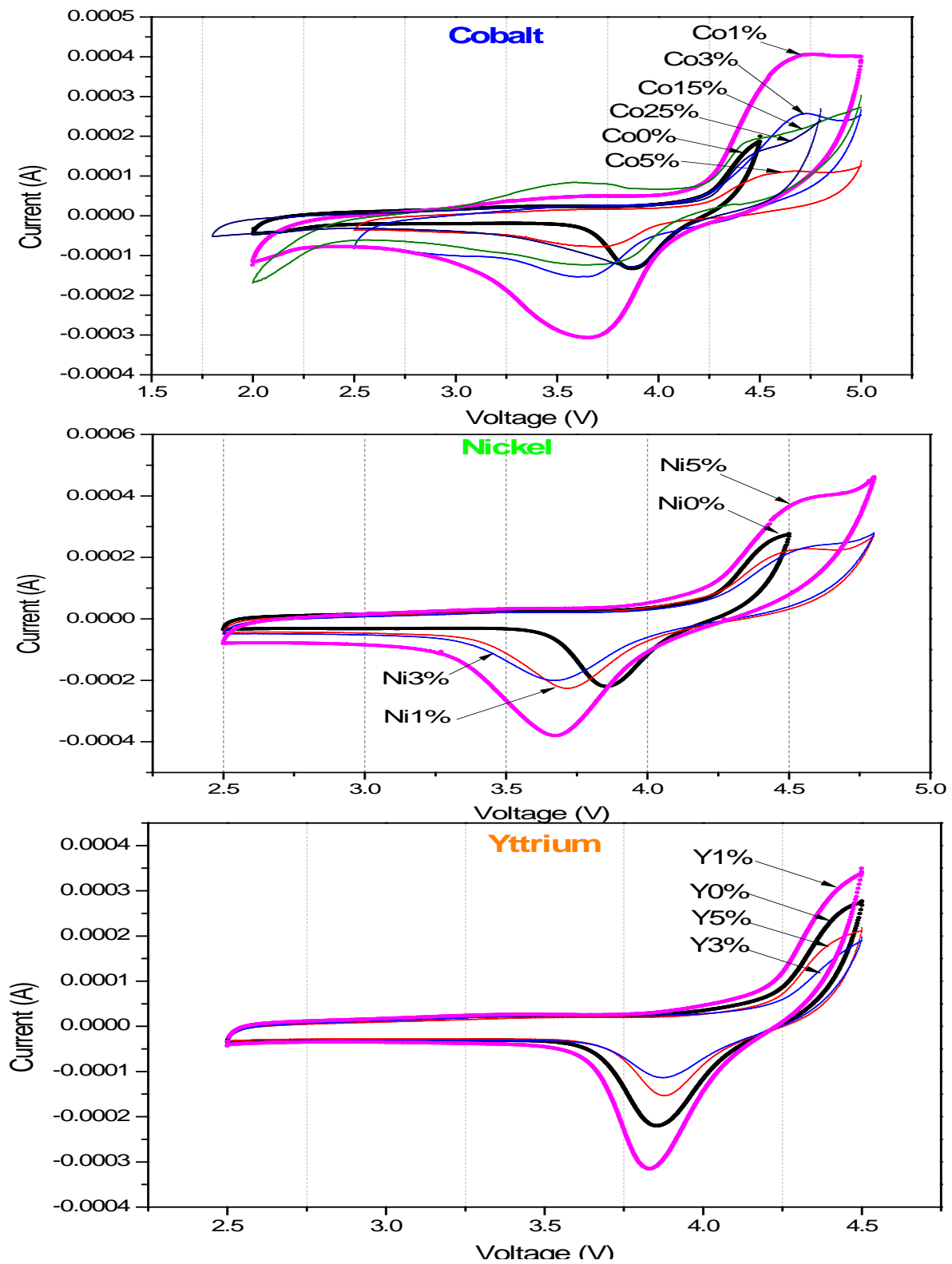


Figure II.11: Courbes CV de tous les échantillons préparés avec les différents substituants (avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s)

Pour évaluer les performances des différents matériaux de cathode obtenus avec différents rapports molaires, nous avons procédé par l'analyse des spectres d'impédance électrochimique (**figure II.12**).

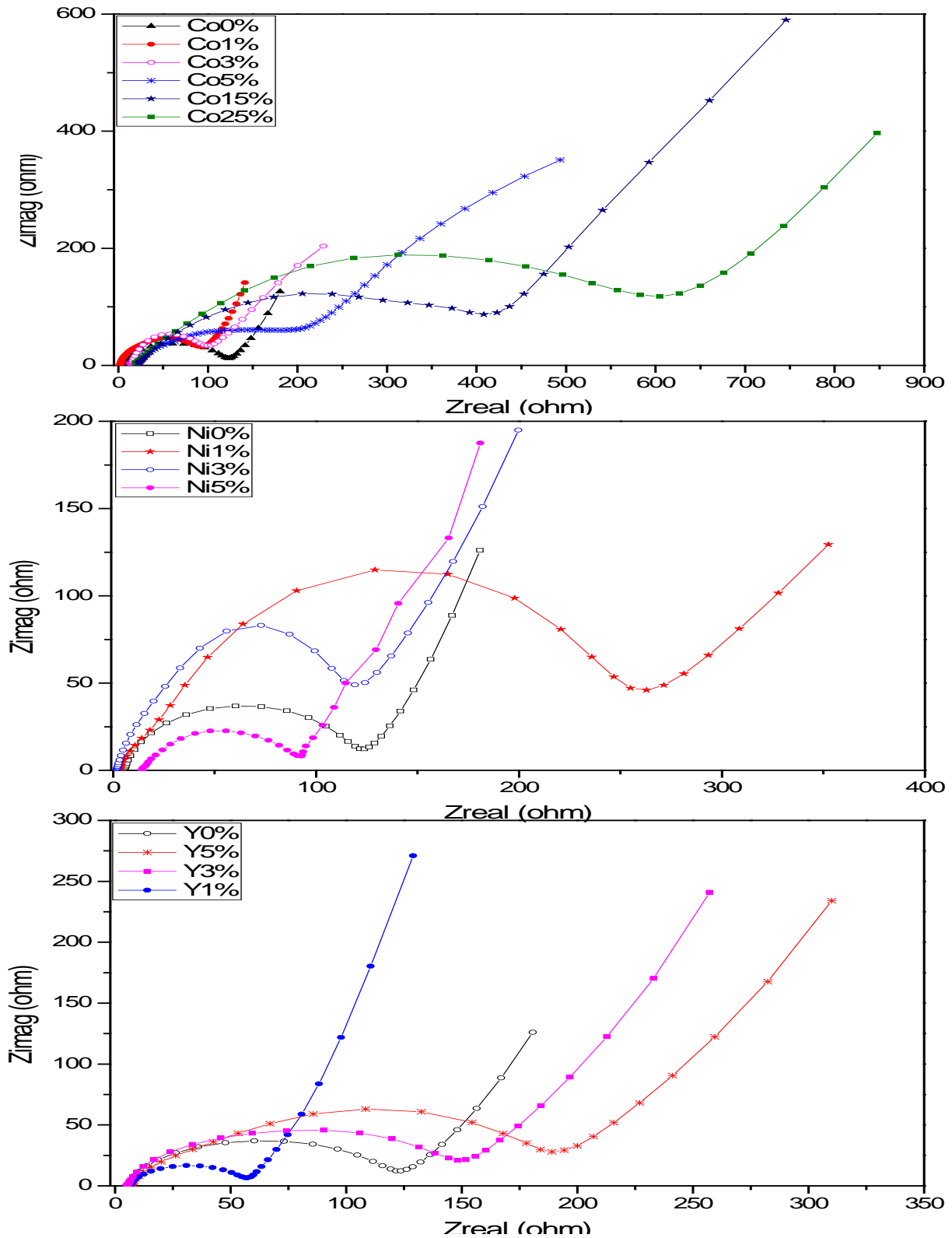


Figure II.12: Courbes de Nyquist des composites synthétisés avec différents substituants

Généralement, les diagrammes d'impédance sont constitués de demi-cercles associés à des gammes de fréquences caractéristiques à la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Plus cette dernière est faible et plus la diffusion de l'ion lithium est favorable. En analysant les courbes de Nyquist des différents matériaux, nous constatons que toutes les courbes présentent un demi-cercle dans la région haute fréquence et une ligne droite dans la région basse fréquence. En effet, les composés Co1%, Co3%, Ni3%, Ni5% et Y1% possèdent des résistances relativement faibles (114 Ω , 124 Ω , 130 Ω , 100 Ω et 70 Ω , respectivement), ce qui conduit à une conductivité élevée et par conséquent à la facilité de l'intercalation/desintercalation de l'ion lithium au sein de la structure des matériaux. Cette constatation corrèle bien avec les résultats obtenus par les tests galvanostatiques où les matériaux Co1%, Co3%, Ni3%, Ni5% et Y1% présentent des capacités spécifiques plus importantes.

Conclusion

Afin d'améliorer les performances électrochimiques du matériau LiMnPO_4 , plusieurs essais de substitution partielle de manganèse par le cobalt, le nickel et l'yttrium ont été réalisés. Les différents matériaux ont été élaborés par la méthode de combustion en solution en utilisant la glycine et l'amidon comme agent combustible et source de carbone respectivement.

En se basant sur les résultats obtenus par diffraction des rayons-X, il a été constaté que tous les matériaux synthétisés avec différents rapports molaires de cobalt, nickel et yttrium adoptent une structure de type olivine cristallisée dans le système orthorhombique. La spectroscopie Raman des matériaux enrobés au carbone a mis en évidence la présence des deux bandes aux alentours de 1680 cm^{-1} et 1340 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations du graphite cristallin et du carbone désordonné, ce qui confirme la présence d'une couche de carbone à la surface des particules.

Les profils de charge/décharge galvanostatiques des échantillons Co1%, Ni5% et Y1% présentent des capacités spécifiques importantes par rapport à tous les autres échantillons. En plus, la spectroscopie d'impédance électrochimique révèle que les trois matériaux sont caractérisés par une faible résistance de transfert de charge ce qui améliore davantage sa conductivité.

A l'issue de ces résultats, l'approche de la substitution partielle de l'élément de transition par d'autres éléments de valence variée, peut entraîner une amélioration des performances

structurales et électrochimiques de la phase olivine LiMnPO_4/C , qui est considéré comme la cathode la plus prometteuse des batteries lithium-ion.

Références bibliographiques

- [1]. Ruffo R, Mari CM, Morazzoni F, Rosciano F, Scotti R. Electrical and electrochemical behaviour of several $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ solid solutions as cathode materials for lithium ion batteries. *Ionics* 13(5) (2007) 287–291.
- [2]. Nyten A, Thomas JO. A neutron powder diffraction study of $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ for $x=0, 0.25, 0.40, 0.60$ and 0.75 . *Solid State Ionics* 177(15–16) (2006) 1327–1330.
- [3]. Wang DY, Wang ZX, Huang XJ, Chen LQ. Continuous solid solutions $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ and its electrochemical performance. *J Power Sources* 146(1–2) (2005) 580–583.
- [4]. C.A.J. Fisher, V.M. Hart Prieto, M.S. Islam, Lithium Battery Materials LiMPO_4 (M= Mn , Fe , Co , and Ni): Insights into Defect Association , Transport Mechanisms , and Doping Behavior, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5907–5915.
- [5]. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767.
- [6]. G. Chen, T.J. Richardson, Solid Solution Phases in the Olivine-Type $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ System, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A756.
- [7]. Wu X, Wen Z, Xu X, Han J. Synthesis and ionic conductivity of Mg-doped Li_2TlO_3 . *Solid State Ionics* 179 (2008) 1779–1782.
- [8]. Prabu M, Selvasekarapandian S, Kulkarni AR, et al. Structural, dielectric, and conductivity studies of yttrium-doped LiNiPO_4 cathode materials. *Ionics (Kiel)* 17 (2011) 201–207.
- [9]. Yanwen, Tian, et al. "Research on cathode material of Li-ion battery by yttrium doping." *Journal of Rare Earths* 26.2 (2008) 279-283.
- [10]. A.J. Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, C. Shivakumara, J.L. Rao, B.M. Nagabhushana, Structural, optical and EPR studies on $\text{ZnO}:\text{Cu}$ nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5349–5355.
- [11]. J. I. LANGFORD. The Breadth and Shape of Instrumental Line Profiles in High-Resolution Powder Diffraction. *J. Appl. Cryst.* (1991). 24, 913-919.
- [12]. R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1278–1319.
- [13]. C.Z. Lu, G.T. Fey, H.M. Kao. Study of LiFePO_4 cathode materials coated with high

surface area carbon. J. Power Sources 189 (2009) 155–162.

[14]. M.M. Doeff, J.D. Wilcox, R. Kosteki, G. Lau. Optimization of carbon coatings on LiFePO_4 . J. Power Sources 163 (2006) 180–184.

[15]. S.M. Rommel, N. Schall, C. Brünig, R. Weihrich, Challenges in the synthesis of high voltage electrode materials for lithium-ion batteries: a review on LiNiPO_4 , Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon. 145 (2014) 385–404.

[16]. A. Eftekhari. Surface Modification of Thin-Film Based LiCoPO_4 5 V Cathode with Metal Oxide. J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1456–1460.

[17]. J. Wolfenstine, J. Allen. LiNiPO_4 – LiCoPO_4 solid solutions as cathodes. J. Power Sources, 136 (2004) 150 –153.

Conclusion générale et Perspectives

Dans ce travail, les matériaux cathodiques à base de LiMnPO_4 ont été préparés et explorés pour leurs potentialités à devenir des alternatifs prometteurs dans les dispositifs électrochimiques. Dans un premier temps, ces matériaux cathodiques ont été synthétisés par deux méthodes : la technique solvothémrale et le procédé de combustion en solution.

En utilisant la technique solvothermale, différentes concentrations de PEG-10000 ($M=0, 0.02, 0.05$ et 0.1) ont été choisies pour examiner leurs influences sur les propriétés structurales et morphologiques des matériaux. Tout d'abord, le composé intermédiaire Li_3PO_4 a été synthétisé avec succès par une simple méthode de précipitation et utilisé comme précurseur. Le LiMnPO_4 a été obtenu par la méthode solvothermale en utilisant le PEG-10000 comme solvant et source de carbone au même temps. Le matériau phospho-olivine LiMnPO_4 pure a été obtenu avec une concentration de 0.1 M de PEG-10000. Les capacités initiales de charge/décharge de ce matériau sont respectivement de l'ordre de 84 mAh g^{-1} et 60 mAh g^{-1} pour un régime de cyclage C/20. Il a été constaté qu'après le 3^{ème} cycle, la capacité de décharge diminue et atteint 26 mAh g^{-1} , ce qui peut être expliqué par la présence des particules de grande taille avec une morphologie non homogène. Par conséquent, une réduction supplémentaire de la taille des particules et l'optimisation d'un bon dopage par le carbone peuvent encore constituer une stratégie efficace voire intéressante pour améliorer les performances électrochimiques de ce matériau.

Afin d'améliorer davantage les performances électrochimiques du matériau LiMnPO_4 , notre choix s'est porté sur l'utilisation de la méthode de combustion en solution. Dans ce cadre, l'influence de la nature de combustible a été étudiée en utilisant les différents combustibles ; Urée, PEG-10000, Amidon et Glycine. Il a été constaté que la nature de combustible n'a pas d'influence sur la pureté du matériau, par contre elle affecte les performances électrochimiques. En effet, le matériau LiMnPO_4 obtenu avec l'utilisation de la glycine conduit à la formation des cristallites de taille plus petite avec une faible valeur de contrainte que celle des autres échantillons. Ce matériau présente également une capacité initiale de décharge de l'ordre de 127 mAh g^{-1} (à C/20) et une bonne stabilité cyclique. En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que le choix de combustible est l'un des paramètres à prendre en considération et à optimiser dans la préparation de LiMnPO_4 à l'aide de la méthode de combustion en solution.

Conclusion générale et perspectives

Afin de remédier aux deux limitations majeures qui sont la faible conductivité ionique et électronique, plusieurs approches ont été développées comme la réduction de la taille des particules, le revêtement des particules avec du carbone ou polymère conducteur et le dopage du matériau avec des cations de valence variées pour augmenter la conductivité intrinsèque.

La sélection de métaux dopants non toxiques, peu coûteux et naturellement abordables (abondants) reste un critère de choix pour développer une nouvelle génération des matériaux composites pour améliorer les batteries lithium-ion. Dans ce contexte, on a procédé à la substitution d'une part du lithium par le sodium et d'autre part du manganèse par les éléments de transition ; Cobalt, Nickel et Yttrium.

Pour les matériaux substitués au sodium $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnPO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$), il a été constaté que le matériau $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{MnPO}_4/\text{C}$ ($x = 3\%$) présente des performances électrochimiques améliorées dans la mesure où il possède une capacité de décharge maximale de l'ordre de 137 mAh g^{-1} par rapport à celle de LiMnPO_4/C (127 mAh g^{-1}). Cette amélioration au niveau de la capacité spécifique signifie que le processus d'intercalation et de désintercalation de lithium est cinétiquement favorable au sein de la structure. En effet, l'insertion de sodium pourrait élargir les tunnels de la structure, ce qui favorise la diffusion de l'ion lithium au cours de processus charge/décharge.

Quant au manganèse, il a été partiellement substitué par le cobalt, le nickel et l'yttrium avec différents rapports molaires ($0.00 \leq x_{\text{Co}} \leq 0.25$), ($0.00 \leq x_{\text{Ni}} \leq 0.05$) et ($0.00 \leq x_{\text{Y}} \leq 0.05$). En se basant sur les résultats obtenus par diffraction des rayons-X, il a été constaté que tous les matériaux synthétisés adoptent une structure identique de type olivine LiMnPO_4 cristallisée dans le système orthorhombique. Les propriétés structurales et morphologiques sont des facteurs importants pouvant influencer les performances électrochimiques des matériaux cathodiques. Par conséquent, la substitution des ions métalliques inhibe efficacement l'agrégation des particules ce qui donne naissance à des cristallites dont la taille est plus petite. En outre, la présence d'une couche de carbone à la surface des particules des matériaux enrobés a été mise en évidence par la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission.

Les mesures galvanostatiques de charge/ décharge ont été effectuées sur les différents matériaux de cathode $\text{LiMn}_{1-x}\text{N}_x\text{PO}_4$ ($\text{N}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Y}$) dans la plage de potentiel de 2.5 V à 5 V (vs Li^+/Li) à température ambiante. Les matériaux composites $\text{LiMn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ présentent les meilleures performances

Conclusion générale et perspectives

électrochimiques avec une capacité de décharge initiale de l'ordre de 157 mAh g^{-1} , 139 mAh g^{-1} et 157 mAh g^{-1} à un régime de cyclage de C/20, respectivement. En plus, les tests de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont montré que, contrairement au matériau LiMnPO_4 caractérisé par une résistance de transfert de charge assez élevée ($R_{ct} = 140\Omega$), les composés $\text{LiMn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ possèdent des résistances relativement faibles qui sont respectivement de l'ordre de 114Ω , 100Ω et 72Ω ; conduisant à l'amélioration de la conductivité électronique intrinsèque.

Néanmoins, il faut noter que dans le cas de cobalt et de nickel, une instabilité de l'électrolyte au cours de cyclage a été remarquée, due au potentiel de fonctionnement élevé (2.5-5V). Pour remédier à ce problème, des recherches approfondies ont été déjà lancées pour trouver un électrolyte plus approprié et plus stable à haute tension.

Enfin, nous pouvons conclure que la synthèse par combustion en solution (SCS) est un processus rapide et facile permettant l'obtention des nanomatériaux purs et homogènes. Cependant, son mécanisme réactionnel reste très complexe à comprendre suite à l'intervention de plusieurs paramètres expérimentaux tels que ; le type de combustible, le rapport réducteur-oxydant, l'utilisation en excès d'un oxydant et la température d'ignition. Dans notre cas, l'utilisation du combustible au cours de la synthèse des matériaux cathodiques peut, d'une part, contribuer à la stabilité des degrés d'oxydation des couples redox mis en jeu, et d'autre part agir comme source de carbone permettant d'améliorer la conductivité électronique.

Tout en analysant les conclusions de ces travaux, les points suivants sont effectivement recommandés pour des travaux futurs:

- La technique solvothermale qui a été utilisée tout au long de la première partie peut être développée en variant quelques paramètres comme ; le type de solvant, l'ajout d'une autre source de carbone, la durée et la température de calcination.
- Dans ce travail, la quantité de carbone (amidon) utilisé a été fixée arbitrairement à 30% en masse, donc une étude pour optimiser ce facteur est aussi très importante pour améliorer et développer les performances électrochimiques.
- Les conditions opératoires de synthèse par la méthode de combustion en solution sont identiques pour l'ensemble des matériaux préparés. Une étude approfondie pour

Conclusion générale et perspectives

optimiser les paramètres expérimentaux reste une étape primordiale afin d'évaluer leur influence sur les propriétés structurale, morphologique et électrochimique.

- La substitution partielle du sodium sur les sites de lithium des matériaux cathodiques LiMnPO_4 peut être accompagnée d'une deuxième substitution sur les sites de manganèse par le Co et/ou Ni et/ou Y pour améliorer d'avantage les propriétés électrochimiques.