



N° d'ordre :

UNIVERSITE DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Chimie

Option : Chimie appliquée

Par:

Sabrina BAHACHE

SUJET

Préparation et étude de nanocomposites C-LiFePO₄ et son utilisation comme matériau d'électrode positive de générateurs électrochimiques

Soutenu publiquement ledevant le jury composé de :

**Pr. Larbi ZERROUAL
Dr. Laid TELLI
Pr. Amor AZIZI
Pr. Abdallah MERROUCHE
Dr. Cheikh MOKRANI**

**Université de Sétif
Université de M'Sila
Université de Sétif
Université de M'Sila
Université de M'Sila**

**Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur**

Promotion : 2010/2011

A mes très chers parents

Puisse Dieu vous protéger du mal, vous procurer une longue vie pleine de bonheur.

A ma sœur et mes Frères

A la mémoire de ma cousine Rafika

Avant propos

Ce travail a été proposé et dirigé par **Dr. L. Telli**, Je lui exprime ici toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, ses compétences scientifiques, ses précieux conseils et ses encouragements qu'il m'a apportés tout au long de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **L. ZERROUAL**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif pour avoir accepté de présider le Jury.

Je veux aussi remercier Messieurs **A. AZIZI**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas (Sétif), et **C. MOKRANI**, Docteurs à l'Université de M'sila, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury.

Un grand merci à Monsieur **Abdallah MERROUCHE**, Professeur à l'Université de M'sila, pour ses discussions scientifiques, ses encouragements et ses précieux conseils durant la préparation du mémoire. Ainsi pour avoir accepté de participer à ce jury.

Un grand merci à Monsieur **Serge Walter**, Professeur à l'Université de haute alsace (Mulhouse) pour son aide précieuse en particulier pour les caractérisations par MET.

Je veux aussi remercier le chef de département Monsieur A. Salamani, Dr. M. Hreiz et A. Ghanem pour leur aide et soutien morale.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel (Chercheurs, techniciens, secrétaires, etc...) du laboratoire des matériaux inorganiques (LMI) de M'sila et des laboratoires de chimie du département TCT et du département de chimie pour leurs aides et pour tous les bons moments passés en leur compagnie. Ainsi je veux remercier Monsieur Ben Rabeh, Ingénieur au laboratoire de physique pour les caractérisations par diffraction des rayons X (DRX), M. Boubatra et mademoiselle Ben Abdallah du laboratoire d'analyse quantitative du centre universitaire de Bordj Bou Arreridj pour l'analyse thermogravimétrique.

Enfin je suis très reconnaissante à mes collègues Z. Gharnout, Z. Bakour, N. Mhamdi, B. Makhloufi et H. Belagraa qui m'ont apporté une aide précieuse et qui ont contribué à l'ambiance durant ces années de recherche.

A tous: merci, thanks, gracia, شكرًا

SOMMAIRE

Introduction	1
I. Etat de connaissance sur les générateurs électrochimiques au lithium	4
I.1. Généralités.....	4
I.2. Les différentes technologies des générateurs au lithium.....	5
I.2.1. Les piles au lithium (Li-métal).....	5
I.2.1.1. Principe de fonctionnement.....	5
I.2.2 Les accumulateurs Li-ion.....	7
I.2.2.1. Principe de fonctionnement.....	8
I.3. Matériaux de l'électrode négative.....	9
I.3.1. Lithium.....	9
I.3.2. Les composés à base de carbone.....	10
I.3.3. Les oxydes mixtes à base de titane.....	10
I.4. L'électrolyte.....	10
I.5. Matériaux d'électrode positive.....	12
I.5.1. Matériaux à structure lamellaire.....	12
I.5.1.1. L'oxyde de cobalt (LiCoO ₂).....	13
I.5.1.2. L'oxyde de nickel (LiNiO ₂).....	13
I.5.1.3. Les oxydes de manganèse (LiMnO ₂) et de fer (LiFeO ₂).....	13
I.5.1.4. Les oxydes de vanadium (LiVO ₂).....	14
I.5.2. Matériaux à charpente polyanionique.....	14
I.6. Phosphate de fer lithié LiFePO ₄	16
I.7. objectif du présent travail.....	23
Références	25

II. Méthodes et techniques expérimentales	29
II.1 Méthodes et procédés de synthèse.....	29
II.1.1 Synthèse à l'état solide.....	29
II.1.1.1 Réaction à l'état solide.....	29
II.1.1.2 Activation mécano-chimique.....	29
II.1.1.3 Réduction carbothermale.....	30
II.1.1.4 Processus micro-ondes.....	30
II.1.2 Synthèse en solution	31
II.1.2.1 Traitement hydrothermal.....	31
II.1.2.2. Synthèse par précipitation.....	31
II.1.2.3 Le procédé sol-gel.....	32
II.2 Techniques de caractérisation.....	33
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	34
a) Principe.....	34
b) Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X.....	35
II.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	35
II.2.3 La Spectroscopie d'impédance	36
II.2.4. Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	39
II.2.5. La voltampérométrie cyclique.....	40
II.2.6. La chronopotentiométrie.....	41
II.3. Mode opératoire.....	41
II.3.1. Synthèse.....	41
II.3.2. Diffraction des rayons X	43
II.3.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	43
II.3.4. Mesure de la conductivité électrique.....	43
II.3.5. Réalisation des générateurs électrochimiques.....	44
Références.....	46
III. Résultats et discussion	49
III-1. Produits de synthèse à l'état solide	49
III.1.1. Caractérisations de LiFePO ₄	49

III.1.2. Caractérisations de $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ (M : B, Nb).....	53
III.2. Synthèse par le procédé sol-gel.....	55
III.2.1. Effet de la source du fer.....	55
III.2.2. Effet de la température de cristallisation.....	58
III.2.3. Effet de dopage.....	61
III.2.4. Effet de la quantité du carbone résiduel.....	64
III.3. Détermination de la taille.....	65
III.4. Etude électrochimique.....	67
III.4.1. Voltampérométrie cyclique	67
III.4.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	68
Références.....	72
Conclusion	74

Introduction

Récemment, les batteries rechargeables de haute densité d'énergie trouvent une très forte demande en tant que sources d'énergie pour différentes applications, à savoir : les équipements électroniques portables, les appareils de communication et les véhicules électriques. Les batteries secondaires de lithium (Li-ion) sont les plus prometteuses pour répondre aux tels besoins parce qu'elles offrent une énergie qui peut être trois fois plus importante que celle des systèmes conventionnels, pour la même taille et le même poids. [1-3]. Cependant, le coût matière d'un générateur Li-ion représente environ 80% du coût de la batterie et est affecté à 25% par le coût de la cathode qui est souvent à base de Co et à 25% par les organes de sécurité rendus notamment nécessaires par la forte réactivité à haute température de ce composé. La substitution de ce composé par du phosphate de fer lithié (LiFePO_4) réduit le coût de 30% (coût de phosphate représente 1/3 de celui du cobalt) et d'autre part rend la suppression des organes de sécurité possible du fait de sa grande stabilité chimique et électrochimique.

À cet égard, le composé LiFePO_4 de structure olivine, proposé par Goodenough et ses collaborateurs [4], a suscité beaucoup d'intérêt à cause de ses caractéristiques à savoir: son faible coût, sa faible toxicité et sa capacité théorique élevée (170 mAh g^{-1}) avec un plateau de potentiel de décharge-charge situ à $3,45 \text{ V/Li/Li}^+$ [1,4]. De plus, la grande stabilité du réseau du matériau hôte LiFePO_4 avec des changements minimes des paramètres de maille, au cours de la transition de phase $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, forme un facteur favorisant un bon fonctionnement du système pendant les cycles décharge-recharge [5]. Cependant, les principaux handicaps de ce composé sont la faible conductivité électronique intrinsèque (10^{-10} à $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) et la cinétique lente de diffusion de Li^+ à travers la structure; ce qui rend difficile l'utilisation de la totalité de la capacité théorique à des régimes utiles [1,6].

Dans le but d'améliorer la conductivité électrique de ce composé, de nombreuses recherches ont été menées, ces dernières années, selon plusieurs stratégies de synthèse telles que: utilisation de dopants, dispersion des métaux et revêtement des particules de LiFePO_4 par une couche mince de carbone [2,3,6-9]. En effet, l'amélioration des propriétés de conduction électrique est obtenue en partie en diminuant la taille des particules primaires (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) et en assurant une distribution homogène de taille de particules [10]. La génération d'une couche fine de carbone (quelques % de carbone) à la surface des grains permet également une amélioration notable de la conductivité électrique du

matériau en réduisant la résistance des joints des grains [11]. D'autre part, la conductivité de ce type de matériau peut être améliorée aussi par dopage en formant des semi-conducteurs type p et cela par substitution partielle et sélective de Li^+ par des cations de valences supérieures (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , ...) [6,12].

Dans cette étude, nous visons l'amélioration des performances de cathodes en LiFePO_4 en réduisant la résistance des grains et celle des joints des grains de ces particules. Ceci peut être réalisé par synthèse (sol-gel) de nanocomposites $\text{Li}_{1-x}\text{B}_x\text{FePO}_4\text{-C}$ ($x =$ quelques % mol). Le présent mémoire sera présenté en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique, indispensable à la compréhension du sujet, portant sur les générateurs électrochimiques au lithium et en particulier sur l'électrode positive.

Dans le second chapitre sont présentées les techniques expérimentales, de synthèse et de caractérisation, utilisées lors de ce travail.

C'est dans le troisième chapitre que les résultats de cette étude sont exposés et discutés.

Enfin, une conclusion générale reflète l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives.

Références

- [1] N. Terada, T. Yanagi, S. Arai, M. Yoshikawa, K. Ohta, N. Nakajima, N. Arai, *J. Power Sources* 1–2 (2001) 80.
- [2] J. Shim, K.A. Striebel, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 955.
- [3] K.A. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, M. Gauthier, K. Zaghbi, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 951.
- [4] A.K. Padhi, K.S. Najundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [5] A.S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O. Thomas, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41.
- [6] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* 2 (2002) 123.
- [7] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Bersner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 503.
- [8] J. Molenda, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1687.
- [9] J. Ma, Q.-Z. Qin, *J. Power Sources* 148 (2005) 66.
- [10] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 117 (2006) 333.
- [11] Y. Hu, M. M. Doeff, R. Kostecki, R. Finones, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1279.
- [12] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2361.

I. Etat de connaissance sur les générateurs électrochimiques au lithium

I.1. Généralités

Un générateur électrochimique est un système capable de transformer l'énergie chimique résultant des réactions d'oxydoréduction en énergie électrique. Il est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte qui est conducteur ionique et isolant électronique. Si seul la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est possible, le système constitue un générateur primaire ou "pile". Cependant, si la réaction inverse est également possible, c'est-à-dire si le système est rechargeable, on parle de générateurs secondaires ou accumulateurs. Une batterie est un ensemble d'accumulateurs, mais par abus de langage le terme "batterie" est souvent utilisé pour désigner un accumulateur.

Les principaux types d'accumulateurs qui se trouvent actuellement sur le marché avec quelques grandeurs caractéristiques sont présentés sur le tableau I.1.

Tableau I.1: Principales caractéristiques de générateurs électrochimiques de différentes technologies [1].

Type d'accumulateur	Valeurs théoriques			Valeurs pratiques		
	Tension nominale V	Capacité massique Ah kg ⁻¹	Énergie spécifique Wh kg ⁻¹	Tension nominale V	Énergie spécifique Wh kg ⁻¹	Densité d'énergie Wh L ⁻¹
Plomb-acide	2.1	120	252	2.0	35	70
Nickel-cadium	1.35	181	244	1.2	35	100
Nickel-hydrure métallique	1.35	178	240	1.2	75	240
Lithium-ion	4.1	100	410	4.1	150	400
Lithium-dioxyde de manganèse	3.5	286	1001	3.0	120	265
Lithium-disulfure de fer	1.73	285	493	1.7	180	350

Parmi les systèmes rechargeables les plus répandus, la batterie plomb-acide est la plus populaire. Elle a été inventée par Gaston PLANTE en 1859 et équipe actuellement la plupart des véhicules automobiles. Plus tard, au début du 20^{ème} siècle, une nouvelle série de batteries est apparue : l'accumulateur nickel-cadmium, beaucoup plus puissant mais plus cher. Il est principalement utilisé dans le domaine aéronautique, le démarrage de gros moteurs diesels et dans les dispositifs portables tels que: ordinateurs, caméras et autres systèmes audiovisuels portables. Plus récemment vers les années 1990, sont apparus sur le marché, la batterie nickel-métal hydrure (Ni-MH) et la batterie lithium-ion. Cette dernière présente une capacité massique plus importante avec une toxicité moindre. De plus, la batterie lithium-ion présente des énergies volumique et massique plus élevées ainsi qu'un taux d'autodécharge deux fois moindre que celui des batteries Ni-MH. Les batteries au lithium font l'objet d'une intense activité de recherche depuis quelques années. Ces systèmes sont actuellement les plus utilisées dans les appareils de télécommunications portables ainsi, ils sont des candidats potentiels pour les véhicules électriques [2]. Il y a deux raisons qui expliquent l'importance de la recherche dans ce secteur des batteries au lithium : la protection de l'environnement et la préservation des matières fossiles.

I.2. Les différentes technologies des générateurs au lithium

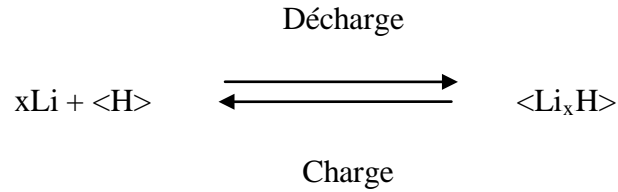
I.2.1. Les piles au lithium (Li-métal)

Le lithium métal est utilisé dans des piles qui sont les plus performantes en termes de durée de vie (faible autodécharge) et de capacité stockée. Mais pour les accumulateurs, l'utilisation du lithium sous forme métallique présente des problèmes de cyclabilité dus au changement de sa structure lors des cycles de charge-décharge. De plus, il est très réactif vis-à-vis des électrolytes liquides utilisés entraînant des risques d'échauffements excessifs, des dégagements gazeux voire même l'explosion de l'accumulateur. Ainsi, la technologie dite lithium-ion a vu le jour.

I.2.1.1. Principe de fonctionnement

Dans un générateur lithium-métal l'électrode négative est constituée de lithium métallique tandis que l'électrode positive est constituée principalement d'un matériau hôte <H>, non lithié au départ, capable d'insérer les ions lithium (figure I.1). Les deux

électrodes sont séparées par un électrolyte liquide ou solide. Ainsi, la réaction chimique globale s'écrit:



où $\langle\text{H}\rangle$ représente le matériau hôte.

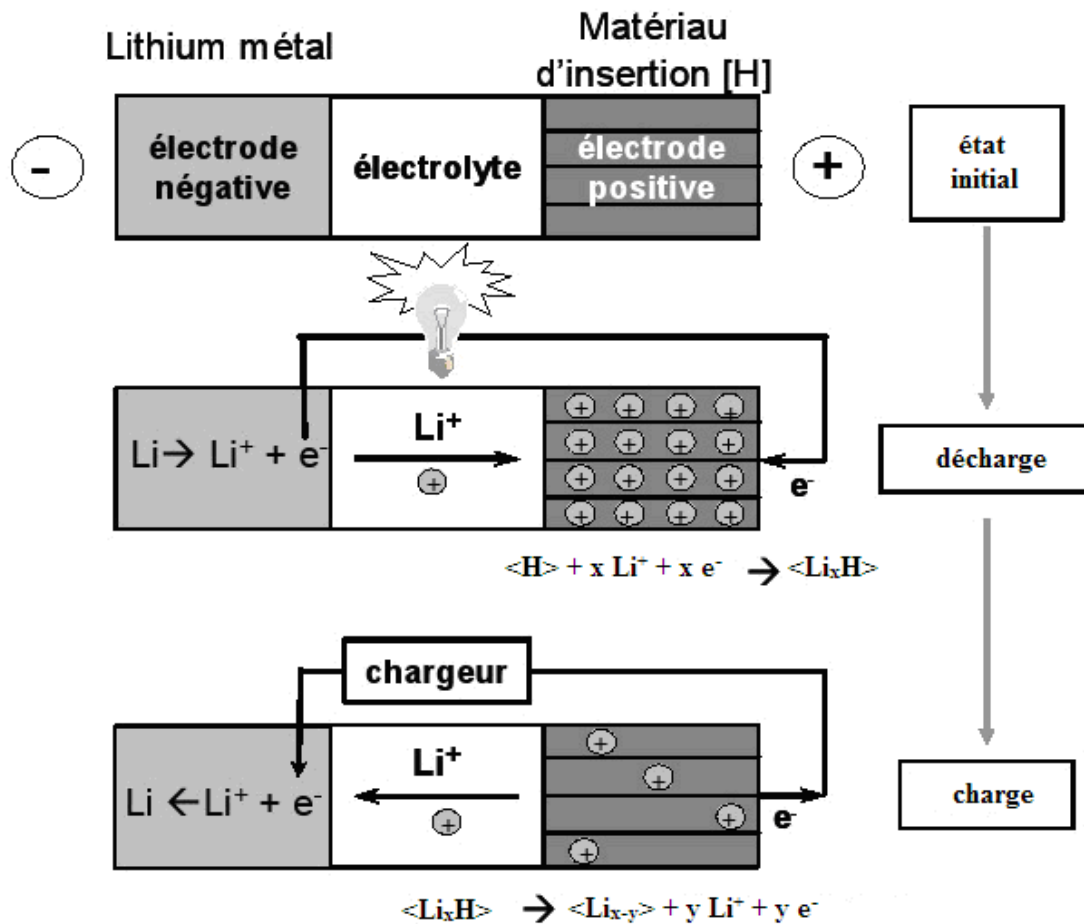


Figure I.1: Principe de fonctionnement d'un générateur lithium-métal [3].

Lors de la décharge, l'électrode négative (l'anode) est le siège d'une réaction d'oxydation conduisant à une libération d'électrons et d'ions Li^+ . Les ions lithium traversent l'électrolyte pour s'intercaler dans le matériau hôte. Les électrons, acheminés par un collecteur de courant, transitent par le circuit extérieur (créant ainsi le courant électrique utilisable) pour participer à la réaction de réduction du matériau

d'électrode positive (la cathode). Pendant la charge, la réaction inverse est imposée, conduisant à une oxydation du matériau de l'électrode positive et une réduction de l'électrode négative. Le système revient à l'état initial si les réactions d'oxydoréduction sont parfaitement réversibles.

Toutefois, les générateurs Li-métal ne peuvent être utilisés qu'avec un électrolyte non aqueux en raison de la forte réactivité du lithium métallique vis-à-vis de l'eau. Ainsi, le lithium métal ne peut pas être utilisé dans les générateurs rechargeables du fait de la formation des dépôts de Li dendrités lors des cycles charge/décharge. Ces dendrites en traversant l'électrolyte peuvent court-circuiter la cellule et provoquer la perte de l'élément de batterie. Ces dépôts irréguliers peuvent également se casser en créant des micros agrégats isolés: au delà de la perte de capacité due à une partie du lithium qui ne participe plus au cyclage de la batterie, le lithium pulvérulent dans l'électrolyte liquide est très réactif, ce qui constitue un gros problème en termes de sécurité [4,5].

I.2.2 Les accumulateurs Li-ion

Les accumulateurs lithium-ion se distinguent des piles lithium métal par le fait que l'électrode négative n'est pas constituée de lithium métal mais d'un composé d'insertion du lithium, typiquement du graphite. Ainsi, le lithium n'est théoriquement jamais sous forme métallique dans les accumulateurs Li-ion d'où leur nom.

Les accumulateurs lithium-ion peuvent être divisés en deux catégories ceux à :

- Electrolyte liquide : l'électrolyte est un mélange de solvants organiques et d'un sel de lithium. Un séparateur microporeux doit être ajouté pour éviter le court circuit interne entre les électrodes.
- Electrolyte polymère gel : l'électrolyte est un polymère gonflé par un mélange de solvants et d'un sel de lithium. Le polymère assure la fonction de séparateur.

L'électrode négative couramment utilisée est le graphite. Il permet une intercalation réversible du lithium. Le matériau souvent utilisé pour l'électrode positive est l'oxyde de cobalt LiCoO_2 . Les accumulateurs Li-ion ont une densité d'énergie massique bien supérieure à celle des autres systèmes (Tableau 1.1). Ils sont donc performants pour toutes les utilisations « nomades » car ils stockent une grande quantité d'énergie pour une faible masse et un faible volume. Leurs autres avantages sont nombreux : ils présentent une faible autodécharge, une cyclabilité élevée (>500

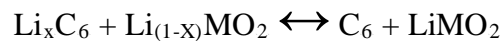
cycles), ils peuvent fonctionner à basse température, typiquement jusqu'à -20°C , et représentent un danger limité pour l'environnement contrairement aux batteries au plomb et cela malgré l'utilisation du cobalt qui se trouve en faible quantité [6].

La première batterie lithium-ion (graphite/ LiCoO_2) fut commercialisée par SONY en 1991 [7] et le marché n'a cessé de croître depuis cette première commercialisation. De quelques centaines de milliers en 1995, la production mondiale de batteries lithium-ion a atteint 500 millions en 2000 (à comparer avec les 1300 millions de batteries Ni-MH) puis 1700 millions en 2005 [8,9]. En 2006, le Japon, premier producteur mondial, a produit à lui seul plus de 1200 millions de batteries lithium-ion [10,11].

I.2.2.1. Principe de fonctionnement

La figure I.2 présente le principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion. Au cours de la décharge, l'électrode négative est le siège d'une réaction d'oxydation. Les ions lithium (Li^+), relâchés par l'électrode négative, migrent à travers l'électrolyte conducteur ionique et s'intercalent dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Durant la charge, le processus inverse se produit. Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique sous forme d'énergie chimique lors de la charge qui peut être restituée à tout moment lors de la décharge de la batterie [12].

La réaction électrochimique mise en jeu dans les accumulateurs lithium-ion, au cours d'un processus charge/décharge, est illustrée par la réaction se produisant pour un accumulateur type (électrode négative à base de carbone et électrode positive à base d'oxyde de métaux de transition M, principalement l'oxyde de cobalt)



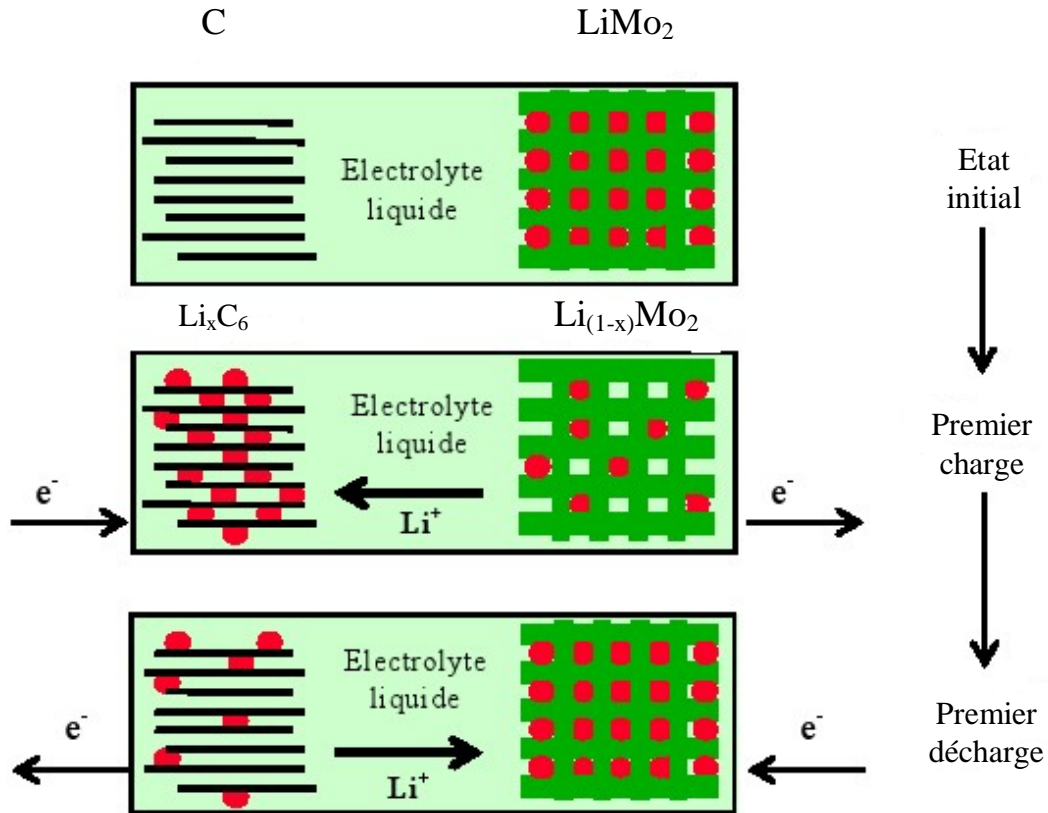


Figure I.2: Schéma de principe de fonctionnement d'un générateur lithium-ion [13].

I.3. Matériaux de l'électrode négative

I.3.1. Lithium

Initialement et encore aujourd'hui, le lithium est utilisé sous forme métallique comme électrode négative dans les piles. En effet, beaucoup de caractéristiques physiques et chimiques du lithium jouent en sa faveur :

- Le lithium est un élément léger avec une masse molaire de $6,941 \text{ g mol}^{-1}$ et une masse volumique de $0,53 \text{ g cm}^{-3}$, fournissant une haute capacité spécifique ($3,86 \text{ Ah g}^{-1}$).
- Le potentiel du couple Li/Li^+ est le plus négatifs de tous les couples oxydoréducteurs avec un potentiel standard $E^0 = -3,04 \text{ V/ENH}$. Le lithium est ainsi l'élément le plus réducteur de la classification périodique. Couplé à un matériau d'électrode positive, le lithium permet d'obtenir des systèmes

électrochimiques dont le potentiel peut atteindre 4 V et plus, leurs conférant une densité d'énergie supérieure à celle des autres systèmes.

Néanmoins, quelques problèmes apparaissent lorsque le lithium métallique est utilisé en tant qu'anode. Ceci est dû à la haute réactivité du lithium vis-à-vis de l'oxygène provoquant une passivation non contrôlée et la formation des couches superficielles nuisibles à l'interface anode/électrolyte. Ainsi, un autre problème apparaît également, il s'agit du développement des dendrites lors de la recharge du générateur, ce qui limite sa cyclabilité et court-circuite les électrodes [6].

I.3.2. Les composés à base de carbone

Les composés d'insertion à base de carbone ont été les plus étudiés ces dernières années. Les plus performants sont le graphite, les carbones hydrogénés et les carbones durs non graphitisables [14,15]. Les carbones hydrogénés et durs insèrent réversiblement beaucoup plus de lithium que la composition maximale LiC_6 du graphite, mais présentent une capacité irréversible très importante lors du premier cycle insertion-désinsertion. Le phénomène, à l'électrode négative lors du stockage de l'énergie dépend du type de carbone utilisé. En effet, dans le cas du graphite, il se produit une insertion réversible du lithium, par contre, dans le cas des carbones hydrogénés une adsorption du lithium au voisinage des atomes d'hydrogène a lieu. Cependant, dans les carbones durs l'adsorption du lithium a lieu dans les nanopores. Les capacités de ces matériaux carbonés sont de l'ordre de 340 à 380 Ah kg^{-1} [16].

I.3.3. Les oxydes mixtes à base de titane

De nombreux oxydes tels que TiO_2 [17], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [18], $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ insèrent réversiblement le lithium à des potentiels de l'ordre de 1.5 V/ Li/Li^+ . Ces matériaux présentent une capacité réversible de l'ordre de 100-300 Ah kg^{-1} relativement faible par rapport aux autres matériaux d'électrodes négatives étudiés.

I.4. L'électrolyte

Les électrolytes liquides sont composés d'un solvant (ou de combinaison de solvants) polaire présentant une forte constante diélectrique ϵ pour dissocier les paires d'ion d'un sel de lithium et ainsi augmenter le nombre de porteurs de charge assurant la conduction ionique dans l'électrolyte. La viscosité du solvant doit être la plus faible possible pour optimiser la mobilité des ions. Il doit aussi avoir une large fenêtre de

stabilité électrochimique. A l'exception de l'acétonitrile, les solvants à forte constante diélectrique ont aussi une viscosité élevée, c'est pourquoi un mélange de solvants est en général utilisé : l'un présentant une forte constante diélectrique et l'autre ayant une faible viscosité. Le point éclair (flash point) doit être le plus élevé possible, pour des raisons de sécurité. Les solvants organiques aprotiques comme le dioxolane (DN), le carbonate de propylène (PC), la γ -butyrolactone (γ -BL), le 1,2 diméthoxyéthane (DME), le carbonate d'éthylène (EC), le diméthyl carbonate (DMC), le diéthyl carbonate (DEC), le diéthoxyéthane (DEE) sont les solvants les plus utilisés.

Les sels de lithium utilisés dans les électrolytes liquides doivent présenter les qualités suivantes : une forte conductivité ionique dans une large gamme de température, stabilité dans le solvant, stabilité thermique, stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis des matériaux en contact, faible masse molaire, non-toxicité, absence de risque et faible coût.

Différents sels de lithium peuvent être utilisés dans les électrolytes liquides et gels :

- L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) : permet d'avoir des conductivités très élevées. Toutefois il est parfaitement adapté à l'accumulateur lithium-ion, néanmoins il est thermiquement instable. En plus, ce sel peut être décomposé en acide fluorhydrique (HF) en présence d'eau [19,20].

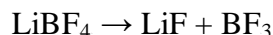
- L'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF_6) : permet d'avoir aussi de très bonne conductivité mais il est toxique.

- Le triflate de lithium (LiCF_3SO_3) : il est non toxique et présente une excellente stabilité thermique. Néanmoins, les conductivités obtenues avec ce sel sont en général plus faibles de plus, l'anion triflate est très réactive ce qui provoque la corrosion des collecteurs de courant en aluminium [21].

- Le trifluorométhyl sulfonyl imidure de lithium (LiTFSI , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) : il présente de très bonnes conductivités, mais légèrement inférieures à celles de LiPF_6 , il est non toxique, par contre son coût est très élevé. Il corrode très vite les collecteurs de courants en aluminium [21].

- Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) : il a un coût modéré mais les électrolytes à base de LiBF_4 sont moins conducteurs et difficile à purifier. Comme

tous les anions obtenus par une liaison de mode datif, il peut, comme le cas de LiPF_6 et LiAsF_6 , se dismuter selon :



- Le perchlorate de lithium (LiClO_4) : il s'agit d'un sel aux propriétés remarquables qui est peu coûteux, il présente une bonne stabilité mais il est potentiellement explosif.

En général, les sels à base de fluor ont un coût de synthèse élevé ainsi ils sont dangereux pour l'environnement. Néanmoins LiPF_6 reste le sel de lithium le plus utilisé dans les accumulateurs lithium-ion.

I.5. Matériaux d'électrode positive

Au cours de la réaction d'insertion dans l'électrode positive, les ions lithium diffusent de la surface vers l'intérieur du matériau hôte et simultanément un taux équivalent d'électrons occupe la bande de conduction du solide. Le matériau d'électrode positive idéal est donc un conducteur mixte avec une bonne conductivité ionique (due à l'ion Li^+ insérer) et électronique, capable d'insérer réversiblement un ou plusieurs ions lithium par élément de transition, ce qui nécessite une bonne stabilité du réseau hôte (augmentation de la durée de vie du cycle charge/décharge). Le matériau d'électrode positive doit aussi être stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte à tous les stades de la réaction d'insertion. Ainsi, une bonne électrode positive doit se caractériser aussi par : une bonne capacité massique et un potentiel standard élevé [22].

Les matériaux d'électrode positive sont généralement classés selon le mode d'insertion du Li^+ dans la structure du composé hôte. On distingue deux principales classes:

- les composés à structure lamellaire et
- les matériaux à charpente polyanionique.

I.5.1. Matériaux à structure lamellaire

Depuis l'apparition progressive des générateurs lithium-métal et lithium-ion, plusieurs générations d'électrodes positives ont successivement fait leur apparition. Les études des années 80 du 20^{ème} siècle, reprenant l'idée des matériaux lamellaires

(TiS_2) développés par Whittingham [23] dans les années 70, se sont orientées vers les oxydes mixtes de type LiMO_2 où M est un métal de transition tel que Co [24] ou Ni [25]. Les matériaux les plus étudiés sont :

I.5.1.1. L'oxyde de cobalt (LiCoO_2)

Parmi les matériaux d'électrode positive des générateurs Li-ion, le LiCoO_2 est le premier à être commercialisé en 1991 [7]. Ce composé est caractérisé par une structure en couche très stable et un protocole de synthèse facile. Néanmoins, il est coûteux et instable ; à l'état chargé, il contient moins de 0.5 Li ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$; $x > 0.5$) et devient susceptible de libérer un atome d'oxygène qui entraînera des réactions secondaires dans l'accumulateur en présence de solvant organique lorsque la température monte au-delà de 50°C [26].

I.5.1.2. L'oxyde de nickel (LiNiO_2)

Le composé LiNiO_2 a été étudié le plus intensivement car il s'est avéré être le plus adapté à remplacer LiCoO_2 grâce au faible coût du nickel par rapport à celui de cobalt, à sa non toxicité, à son potentiel de fonctionnement et à sa capacité théorique réversible (180 mAh g^{-1}) plus élevés que celle de LiCoO_2 (140 mAh g^{-1}). Plusieurs problèmes ont néanmoins été mis en évidence. Il est difficile de synthétiser le matériau LiNiO_2 stoechiométrique : il y a en effet la présence systématique d'une faible quantité d'ions nickel occupant les sites du lithium ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$), ce qui est très néfaste aux propriétés électrochimiques [25,27]. De plus, le nickelate de lithium est très instable à l'état chargé : l'augmentation de la température induit en effet une transformation de la phase lamellaire en phase spinelle, puis en phase de type NaCl à plus haute température, cette transformation structurale se produisant avec un dégagement d'oxygène. L'oxygène ainsi libéré réagit exothermiquement avec les différents composants de l'électrolyte, provoquant une réaction d'emballement au sein de la cellule électrochimique. Pour ces différentes raisons, LiNiO_2 n'a pas pu être commercialisé comme matériau d'électrode positive pour batteries lithium-ion [28-30].

I.5.1.3. Les oxydes de manganèse (LiMnO_2) et de fer (LiFeO_2)

Les composés lamellaires LiMnO_2 (deux variétés structurales, l'une de symétrie orthorhombique et l'autre lamellaire de symétrie monoclinique) et LiFeO_2 ont également été largement étudiés du fait de leur faible coût. Mais, les très faibles

performances électrochimiques de LiFeO_2 et la transformation de LiMnO_2 en une phase de structure spinelle au cours du cyclage électrochimique [31,32], ont conduit à abandonner ces recherches.

I.5.1.4. Les oxydes de vanadium (LiVO_2)

Parmi les oxydes de vanadium, le composé LiVO_2 présente la même structure que LiCoO_2 . Il est instable lors de la recharge induisant la destruction de la structure lamellaire. Un traitement thermique à 300°C du produit partiellement lithié ($\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2$) transforme celui-ci en LiV_2O_5 de structure spinelle [26].

Les oxydes de vanadium présentent des capacités élevées car le vanadium a trois états d'oxydation stables avec l'anion O^{2-} ; V^{5+} , V^{4+} et V^{3+} . Le $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ a la plus haute capacité théorique (442 Ah kg^{-1}) avec 3 atomes de lithium insérés, ce qui correspond à la composition $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Cependant Plusieurs changements de phases ont lieu lors de l'insertion/extraction du Li^+ et une phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ apparaît [33]. Il est difficile d'extraire le lithium de cette phase ce qui entraîne une perte de capacité considérable. D'autres composés comme V_6O_{13} sont également étudiés et présentent des propriétés intéressantes. Le principal inconvénient des composés à bases de vanadium est leur toxicité. Cela limite l'utilisation du vanadium dans les accumulateurs au lithium recyclables.

I.5.2. Matériaux à charpente polyanionique

Les matériaux à charpente polyanionique présentent des structures tridimensionnelles constituées de tétraèdres XO_4^{n-} ($\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{Si}, \text{Mo}, \text{As}, \text{W}$) et de polyèdres MO_6 ou MO_4 ($\text{M} = \text{métal de transition}$). Les cations P et S sont les plus promoteurs parce qu'ils sont abondants, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Par comparaison aux oxydes lamellaires, on peut dire qu'un anion O^{2-} est remplacé par un anion XO_4^{n-} dans une structure à charpente polyanionique.

Ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs études grâce à leurs propriétés remarquables d'échange et de conduction ionique. Dans un premier temps, ce type de structure tridimensionnelle a été envisagé pour des applications comme électrolyte solide grâce à leur capacité à conduire rapidement les ions Na^+ , comme cela a été le cas pour $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ [34]. Ce matériau présente une structure NASICON (NAtrium Super Ionic CONductor), apparentée à celle du phosphate $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [35]. Ce phosphate, décrit dans les années 60 par Hagman et al., cristallise dans un

système de symétrie trigonale et sa structure consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres ZrO_6 liés par les sommets. A l'intérieur de ce réseau 3D, de larges cavités, usuellement appelées sites M(1) et M(2), peuvent accueillir d'autres cations. Diverses propriétés (céramiques à faible coefficient de dilatation thermique, luminescence, ...) peuvent être obtenues pour ce type de matériaux NASICON grâce à la fois à la souplesse des compositions envisagées et à la structure particulière de ces matériaux.

C'est au milieu des années 80, que les groupes de Delmas [36], Torardi [37] et Goodenough [38] ont envisagé l'insertion/désinsertion réversible, de manière chimique ou électrochimique, d'un ion alcalin dans la structure polyanionique de $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ (X = W ou Mo). Les études ont montré une bonne réversibilité du processus d'insertion/désinsertion du lithium dans cette structure polyanionique, avec un potentiel de 3 V/Li/Li⁺, intéressant pour des applications dans le domaine des générateurs électrochimiques. A partir du même concept, Manthiram et al. [39] ont étudié l'insertion du lithium dans le composé $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de structure NASICON. Ce processus d'insertion a lieu à un potentiel de 3.6 V/Li/Li⁺ selon une réaction biphasée. L'ensemble de ces études a permis de comprendre l'effet inductif de l'anion XO_4^{n-} dans ce type de structure polyanionique. En effet, dans ce type de matériaux à structure tridimensionnelle constituée d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres XO_4 liés par les sommets, l'enchaînement X-O-M (M = métal de transition) existe et la nature de l'élément X a une influence sur le potentiel, via la covalence de la liaison X-O [39,40]. Lorsque la covalence de la liaison X-O augmente celle de la liaison M-O diminue, entraînant une diminution de la densité électronique autour du métal de transition et donc une plus grande affinité pour les électrons. Cela a pour conséquence une augmentation du potentiel du couple redox du métal de transition. Une classification a pu être établie par Goodenough [41]: dans une même structure, le potentiel du couple redox du métal de transition est, par exemple, plus élevé dans les matériaux à base de phosphates que ceux à base de sulfates. En effet, il existe un décalage de 0.8 V/Li/Li⁺ entre le potentiel du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [41]. Le même écart de potentiel (0.8 V) est observé aussi entre ceux de $\text{Li}_{3+x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ qui génèrent respectivement 1.7 V / Li/Li⁺ et 2.5 V / Li/Li⁺. Cependant, les polyanions associés au couple $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ne sont pas attractifs comparativement aux oxydes de vanadium α -

V_2O_5 et $Li_{1.2}V_3O_8$ qui utilisent les couples V^{5+}/V^{4+} et V^{4+}/V^{3+} avec l'anion O^{2-} et qui présentent un potentiel moyen d'environ 2.5 V/ Li/Li^+ et 3 V/ Li/Li^+ respectivement. Selon l'entreprise Valence Technology [42], le composé $Li_3V_2(PO_4)_3$ monoclinique est plus intéressant que celui de structure NASICON en affirmant qu'il est possible d'extraire 3 ions Li^+ du $Li_{3+x}V_2(PO_4)_3$; deux avec le couple V^{4+}/V^{3+} et un avec le couple V^{5+}/V^{4+} . Ce composé permet un fonctionnement entre 3.5 et 4.7 V/ Li/Li^+ [43-46]. Ainsi, la phase monoclinique présente de bonnes performances électrochimiques à haut régime [47]. Néanmoins, la faible conductivité électronique de ce type de composés demeure un inconvénient majeur pour leurs applications en batteries lithium-ion.

En variant la structure par changement du polyanion ou du couple de métal de transition dans la formulation générale $Li_xM_2(XO_4)_3$ ou $LiM(XO_4)$, on ouvre ainsi la voie à une nouvelle classe de matériaux qui pourraient surpasser les composés formés avec l'anion O^{2-} seul.

I.6. Le phosphate de fer lithié $LiFePO_4$

Depuis les travaux de Goodenough et al. [48], un nouveau matériau d'électrode positive à charpente polyanionique a montré de très bonnes performances électrochimiques, il s'agit du composé $LiFePO_4$ de structure olivine. A l'origine, le terme olivine désignait les minéraux de la série $(Mg, Fe)_2SiO_4$ dont les deux compositions extrêmes sont Mg_2SiO_4 et Fe_2SiO_4 . Par extension, ce terme désigne aujourd'hui les minéraux de structure identique incluant les composés de type $LiMPO_4$ ($M = Fe, Co, Mn, Ni$).

La triphylite, $Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$ est un minéral rare qui contient des inclusions constantes de Mn. Lorsque ce minéral contient plus de Mn que de Fe, il est appelé lithiophylite, $Li(Mn_xFe_{1-x})PO_4$. La triphylite est un minéral gris blanc, d'une dureté de 4.5 à 5 à l'échelle Mohs et une masse volumique de 3.6 g cm^{-3} . Sa composition chimique comprend 9.47 % Li_2O , 45.54 % FeO et 44.99 % P_2O_5 . Son système cristallin est orthorhombique, $\alpha = \beta = \gamma$ avec les paramètres de maille $a = 6.01$, $b = 10.36$, $c = 4.86 \text{ \AA}$ [49].

Dans le cadre de la possibilité d'utiliser le phosphate de fer lithié comme matériau de cathode, une multitude d'études se sont succédées [48]. Ce matériau de structure olivine possède en effet de nombreux points forts :

- un lithium totalement échangeable par le fer, ce qui permet d'avoir une capacité spécifique théorique de 170 mAh g^{-1} ,
- un potentiel de travail de $3,5 \text{ V/Li/Li}^+$, soit une bonne stabilité dans les électrolytes courants,
- un prix de revient très réduit grâce à l'élément fer abondant,
- une absence de toxicité et
- une stabilité chimique et thermique à l'état de charge, soit un gain majeur au niveau de la sûreté de la batterie.

L'insertion/désinsertion du lithium au sein de la structure Li_xFePO_4 , se fait selon un processus majoritairement biphasé : il existe de très faibles domaines de solution solide Li-Fe-P à température ambiante; $x < 0,05$ et $x > 0,95$ [50]. La coexistence des deux phases, l'une fortement lithiée et l'autre faiblement lithiée, est illustrée par la présence d'un palier de potentiel à $3,5 \text{ V/Li/Li}^+$, sur la courbe de décharge, en régime galvanostatique (Figure I.3).

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

$$\nu = c - \varphi + 2$$

avec c : nombre de constituants du système
 φ : nombre de phases présentes dans le système
 ν : nombre de degrés de liberté (variables intensives telles que la température, la pression, la composition en phase....)

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

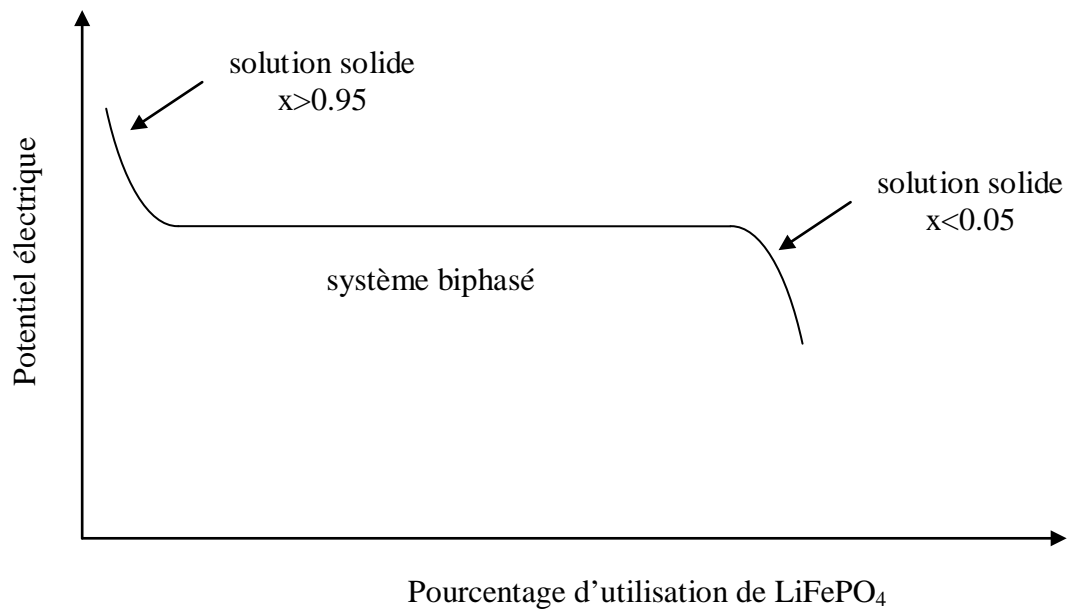


Figure I.3 : Evolution du potentiel de Li_xFePO_4 qui correspond à un système biphasé.

Ainsi, dans cette configuration, le potentiel électrochimique ne dépend pas de la composition de l'électrode, son allure correspond à un palier comme il est montré sur la figure ci-dessus (Figure I.3).

Le mécanisme biphasé d'insertion/extraction du lithium dans Li_xFePO_4 est souvent modélisé en utilisant l'approche "shrinking core" (Figure I.4). Ce modèle suppose l'existence d'un cœur (core) d'une phase pauvre en lithium (FePO_4) recouverte par une couche d'une seconde phase riche en lithium LiFePO_4 . Le transport des ions Li^+ dans cette dernière phase conduit au déplacement du front sépare les deux phases vers le cœur [51].

Il est donc légitime de s'intéresser à la structure des phases de compositions extrêmes LiFePO_4 et FePO_4 . L'organisation des atomes au sein de la maille est un paramètre important lorsqu'il s'agit, par exemple, de comprendre le mécanisme de diffusion du lithium.

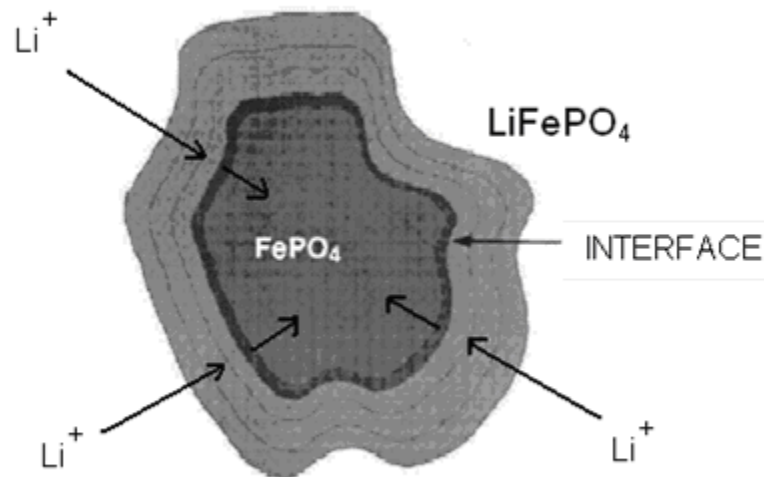


Figure I.4: Mécanisme d'insertion du lithium dans $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ selon le modèle "shrinking core") [51].

La structure olivine de LiFePO_4 peut se décrire par analogie avec la structure spinelle. Elles sont en effet, toutes deux, caractérisées par la même formule chimique générale AB_2O_4 où A et B occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques d'un empilement d'atomes d'oxygène. La différence vient de l'empilement : cubique faces centrées pour la structure spinelle mais hexagonal compact distordu pour la structure olivine. Contrairement à la structure spinelle, dans la structure olivine les sites octaédriques sont occupés par deux types de cations (M^{2+} et Li^+), ce qui permet d'établir un ordre entre ces deux cations [52]. La charpente est constituée par des octaèdres MO_6 et des tétraèdres PO_4 liés par des arêtes et des sommets. Cet empilement tridimensionnel délimite des tunnels dans les directions [010] et [001] où se trouvent les ions lithium en sites octaédriques (Figure I-5).

La structure orthorhombique de LiFePO_4 est décrite dans le groupe d'espace Pnma . Tous les ions sont situés dans des positions particulières 4c sur le plan miroir, excepté le lithium qui est situé en position 4a (sur un centre d'inversion) et un des trois atomes d'oxygène qui est en position 8d.

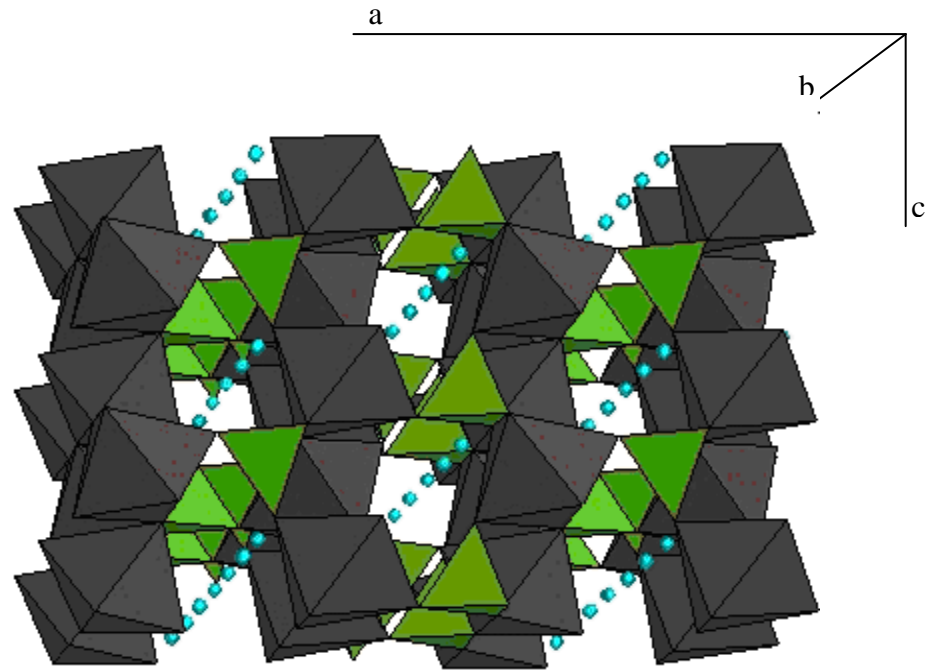


Figure I.5: Vue en perspective de la structure olivine de LiFePO_4 dans le plan ac , les ions lithium étant dans les tunnels parallèles à la direction b (octaèdres FeO_6 représentés en gris, tétraèdres PO_4 représentés en vert et atomes de lithium représentés en bleu) [13].

L'atome métallique M est situé en site octaédrique distordu d'oxygène. Un octaèdre MO_6 est lié à quatre autres octaèdres MO_6 par partage de sommets, ce qui limite la conductivité électronique, mais également à cinq tétraèdres PO_4 dont un par une arête. Les couches d'octaèdres forment ainsi des damiers dans le plan bc . Ces couches sont reliées par des tétraèdres PO_4 , ces derniers jouent un rôle de piliers dans la structure. Les polyèdres de lithium LiO_6 forment des chaînes selon l'axe b par partage d'arêtes dans le plan bc .

Le système cristallin du pôle extrême FePO_4 est identique à celui du LiFePO_4 (orthorhombique mais pas d'atome de lithium pour FePO_4) dont les paramètres de maille sont très proches (Tableau I.2). Ainsi, lors de cycles successifs de charges et de décharges, les variations de volume enregistrées, pour passer d'une structure à l'autre, sont faibles ($\Delta V/V \approx 6\%$). Ceci est intéressant car une faible variation de volume de la maille limite le délitement de l'électrode composite observé pour d'autres composés

(décrépitation du silicium par exemple). On maintient ainsi une bonne cohésion de la matière de l'électrode.

Tableau I.2 : Paramètres de mailles des pôles extrêmes LiFePO_4 et FePO_4 [50].

Groupe d'espace Pnma	LiFePO_4	FePO_4
a (Å)	10,324	9,839
b (Å)	6,004	5,809
c (Å)	4,6953	4,776
V (Å ³)	291,02	273,0
	$\Delta V/V \approx 6\%$	

Les calculs des énergies de migration des ions lithium suivant les différentes directions, réalisés par Islam et al. [53] montrent qu'il n'y a qu'une seule direction privilégiée pour la diffusion des ions lithium. Les ions Li^+ migrent suivant la direction [010] selon une trajectoire courbe d'amplitude 0,5 Å comme illustrée sur la Figure I.6. Cela suggère d'ores et déjà une moindre conduction ionique de LiFePO_4 à cause du faible degré de liberté offert aux ions Li^+ au sein de la structure. De plus, des expériences de spectroscopie Raman [54] ont également mis en évidence une très forte interaction entre le lithium et le réseau [FePO_4]. Si Li^+ est fortement lié au réseau, il apparaît évident que sa mobilité en sera considérablement gênée. Il ressort donc de ces premières constatations que le lithium aura beaucoup de mal à diffuser dans la structure olivine.

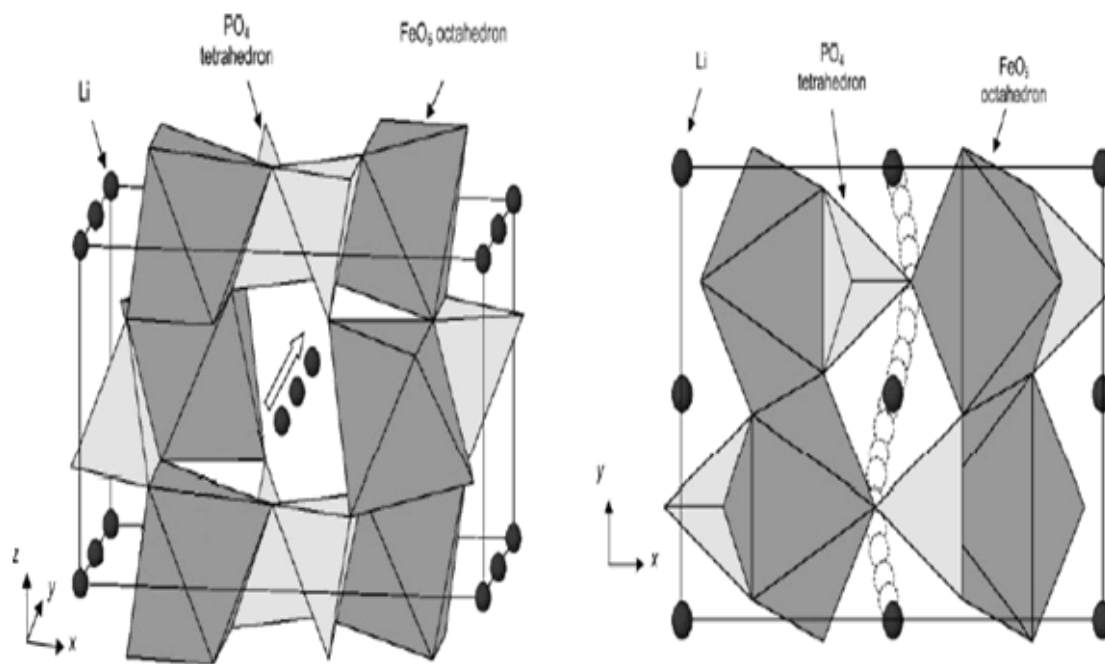


Figure I.6: Migration des ions Li^+ dans la structure LiFePO_4 [53].

I.7. Objectif du présent travail

L'amélioration des propriétés de conduction électrique de LiFePO_4 de structure olivine est obtenue en partie en diminuant la taille des particules primaires (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) et en assurant une distribution homogène de taille de particules [55-58]. Le contact entre les particules est donc optimisé et il y a ainsi une diminution du libre parcours moyen des porteurs de charges. L'extraction du lithium ainsi que la circulation des électrons sont alors facilitées. D'autre part, le groupe d'Armand [59] est le premier qui a montré que l'amélioration des propriétés de transport électronique pouvait également se faire par l'ajout d'un agent conducteur à la surface des particules. Ceci peut être réalisé selon plusieurs voies parmi lesquelles on cite : l'ajout de particules métalliques (au cours de la synthèse) de cuivre ou d'argent [60] et la formation d'un revêtement des particules par une couche mince de carbone [59,61-66]. Deux modes de synthèse ont été explorés pour élaborer le revêtement carboné et former ainsi un matériau C- LiFePO_4 :

- ajout et mélange intime du précurseur carboné avec le matériau LiFePO_4 , après la synthèse [48,61,67,68],
- ajout d'un précurseur carboné par décomposition d'un composé organique : sucre [58,68,69], résorcinol [63,69] ou cellulose [70,71] ajoutés comme additifs en début de synthèse ou acétates / oxalates de fer ou de lithium, l'acide citrique [72-76] et l'acide ascorbique [77] utilisés comme précurseurs de carbone lors de la synthèse de LiFePO_4 [55,58,78,79].

Les différents résultats obtenus lors de l'étude menée par Chen et al. [68] montrent que l'ajout des précurseurs de carbone avant la synthèse et donc la formation du revêtement carboné en cours de synthèse est plus efficace. Le carbone permet ainsi d'augmenter les propriétés conductrices du matériau C- LiFePO_4 , mais également d'empêcher la coalescence des grains et d'obtenir des nanoparticules de taille homogène.

Pour les conducteurs mixtes, la conductivité peut être en général améliorée par des dopages. Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés sur le LiFePO_4 dopé par divers cations de valence supérieure à un : Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} Les composés formés présentent alors des propriétés de conduction parfois très impressionnantes [80,81] mais la réalité du dopage est extrêmement contestée à la fois

sur l'effet [82] et la possibilité même d'incorporer un dopant dans la structure olivine [53,83].

Du fait que LiFePO_4 présente de nombreux avantages tels que faible coût, nocivité réduite pour l'environnement, stabilité thermique élevée, capacité réversible élevée, il a fait l'objet de nombreuses études. Il a pu, également à nos jours, atteindre une optimisation telle que sa commercialisation comme matériau d'électrode positive est engagée. La société PhosTech Lithium a en effet été créée dès 2002 et commercialise actuellement un matériau C- LiFePO_4 pour un usage en batteries lithium-ion. D'autres sociétés comme A123 et Valence Technology, Inc. (batterie Saphion) commercialisent des accumulateurs avec LiFePO_4 comme matériau d'électrode positive, en exploitant respectivement les études menées par Chiang et al. [80,84] et Barker et al. [85]. Des appareils multimédia et d'outillage fonctionnent déjà avec des batteries lithium-ion où LiFePO_4 est utilisé comme matériau d'électrode positive. D'autres consortiums se forment ou se sont formés pour étudier et peut être par la suite commercialisé des batteries de ce type pour des applications de plus grande taille comme des véhicules hybrides.

Notre contribution s'inscrit dans cette optique; dans une première approche, nous visons l'amélioration de la conductivité électronique de ce matériau par synthèse, par la méthode sol-gel, de nanoparticules de LiFePO_4 recouverts de carbone.

La seconde approche consiste à la substitution sélective du Li^+ par un ion supervalent, de faible taille (B^{3+}), dans le but d'augmenter la conductivité électronique sans causer de changements structuraux notables.

Références

- [1] D. Linden, Part 1, Principles of operation, ch 1: Basic concepts, In D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, 3rd Edition, McGraw-Hill., New York, 2002, pp 1.12-1.13.
- [2] U. Koehler, F.J. Kruge et al., Proc. 14th Electric Vehicle Symposium, 6B, Orlando, USA. Dec. 1997.
- [3] G. Huertas, Thèse, Université Bordeaux I (France), 2006.
- [4] B. Scrosti, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2776.
- [5] D. Guyomand, J. M. Tarascon, Adv. Mater. 6 (1994) 408.
- [6] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nat. 414 (2001) 359.
- [7] Sony lithium-ion battery, Japan (1991).
- [8] M. Broussely, L'actualité chimique, 1-2 (1994) 25.
- [9] H. Takeshita, in 8th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries, Fort Lauderdale, Florida, USA, March 5-8, 2001.
- [10] ITE EXpress News, (2005).
- [11] http://www.bulletins-electroniques.com/rapports/smm06_061.htm, (2006).
- [12] A. Aboulaich, Thèse, Université de Montpellier (France), 2007.
- [13] M. Maccario, Thèse, Université Bordeaux I (France), 2007.
- [14] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, Sci. 270 (1995) 590.
- [15] R. Yazami, P. Touzain, J. Power Sources 9 (1983) 365.
- [16] V.V. REDDY, Thèse, Université de Bourdeaux I (France) 2003.
- [17] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Gratzel, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) L142.
- [18] P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, Solid State Ionics 144 (2001) 185.
- [19] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein Ely, H. Cohen, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3809.
- [20] A. Martinent, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (France), 2001.
- [21] L. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, J. Power Sources 68 (1997) 320.
- [22] M. S. Whittingham, Mat. Res. Bull. 10 (1975) 363.

- [23] B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 29.
- [24] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783.
- [25] M. Armand, P. Touzan, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 319.
- [26] J. F. Mangna, Thèse, Laval (France), 2001.
- [27] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1168.
- [28] C. C. Chang, JY. Kim, PN. Kumta, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1722.
- [29] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. Von Sacken, *Solid State Ionics* 69 (1994) 265.
- [30] M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4476.
- [31] T. Ohzuku, A. Ueda, T. Hirai, *Chem. Express* 7 (1992) 193.
- [32] L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3323.
- [33] M. M, Thackaeray, *Handbook of batteries materials. The structural stability of transition metal oxide insertion electrodes for lithium batteries*, Besenhard, J. O., 1999, pp 293-321.
- [34] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 203.
- [35] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chemica Scandinavica*, 22 (1968) 1822.
- [36] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagemmuller, *Revue de Chimie minérale*, 21 (1984) 537.
- [37] W. M. Reiff, J. H. Zhang, C. C. Torardi, *J. Solid State Chem.* 62 (1986) 231.
- [38] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 349.
- [39] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Power Sources* 26 (1989) 403.
- [40] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2581.
- [41] J. B. Goodenough, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311 (1998) 1.
- [42] J. Barker, Y. Saidi, J. Swoyer, *Valence technology, Inc., US*, 1999.
- [43] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, C. Masquelier, *J. Power Sources* 119 (2003) 278.
- [44] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3137.
- [45] J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier, L. Nazar, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3240.
- [46] S. C. Yin, P. S. Strobel, H. Grondey, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1456.

- [47] H. Huang, S. C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1525.
- [48] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 1188.
- [49] K. Cornelis, S. H. Cornelius, *Manual of Mineralogy*, 20^{ème} Edition, John Wiley & Son, 1985.
- [50] C. Delacourt, J. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Solid State Sci.* 12 (2005) 1506.
- [51] V. Srinivasan, J. Newmann, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 1517.
- [52] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1198.
- [53] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, P. R. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085.
- [54] C.M. Julien, K. Zhagib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane, F. Gendron, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 63511.
- [55] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224.
- [56] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) A352.
- [57] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, A. Wohlfahrt Mehrens, *J. Power Sources*, 119 (2003) 247.
- [58] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources*, 119 Special Iss. SI (2003) 252.
- [59] N. Ravet, S. Besner, M. Simoneau, A. Vallee, M. Armand, J. F. Magnan, *Hydro Québec*, CA, 2002, Vol. EP1049182. p 22.
- [60] F. Croce, A. D. Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) A47.
- [61] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources*, 97-8 (2001) 503.
- [62] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1788.
- [63] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A170.
- [64] A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghbi, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C. M. Julien, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1692.

- [65] K. Dokko, S. Koizumi, K. Kanamura, *Chem. Lett.* 35 (2006) 338.
- [66] C. Benoit, C. Bourbon, P. Berthet, S. Franger, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1265.
- [67] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, J. Jamnik, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3709.
- [68] Z. H. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1184.
- [69] S. F. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 505.
- [70] S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1024.
- [71] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) A231.
- [72] M. Kolytyn, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *J. Power Sources* 174 (2007) 1241.
- [73] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, B.-J. Hwang, *J. Power Sources* 146 (2005) 529.
- [74] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J.M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* 153 (2006) 274.
- [75] J.-K. Kim, J.-W. Choi, G.S. Chauhan, J.-H. Ahn, G.-Ch. Hwang, J.-B. Choi, H.-J. Ahn, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8258.
- [76] J.-K. Kim, J.-W. Choi, G.S. Chauhan, J.-H. Ahn, G.-Ch. Hwang, J.-B. Choi, H.-J. Ahn, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8258.
- [77] A. Ait Salah, A. Mauger, C.M. Julien, F. Gendron, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 232.
- [78] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41.
- [79] S. A. Needham, A. Calka, G. X. Wang, A. Mosbah, H. K. Liu, *Electrochem. Commun* 8 (2006) 434.
- [80] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123.
- [81] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2361.
- [82] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 177 (2006), 333.
- [83] J. Molenda, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1687.
- [84] A. Hunt, W. Y. Ching, Y. M. Chiang, A. Moewes, *Phys. Rev. B* 7320 (2006) NIL_225.
- [85] J. Barker, Y. Saidi, J. Swoyer, Valence technology, Inc., US, 2003, 40.

II. Méthodes et techniques expérimentales

II.1 Méthodes et procédés de synthèse

II.1.1 Synthèse à l'état solide

II.1.1.1 Réaction à l'état solide

Les synthèses à l'état solide sont des méthodes conventionnelles de préparation de céramiques et incluant plusieurs étapes successives de broyage et traitement thermique de mélanges, stoechiométriques des matières premières. En général, dans le cas de LiFePO_4 , le mélange de départ se compose d'une quantité stoechiométrique d'un sel de fer (acétate de Fe (II), oxalate de Fe (II)), d'un composé de lithium (carbonate de lithium ou d'hydroxyde de lithium) et le plus souvent de phosphate d'ammonium comme source de phosphore [1-8]. Le mélange de départ est traité tout d'abord à une température entre 300-400 °C à fin d'éliminer les gaz. Ensuite, il est calciné à une température allant de 400 à 800 °C pendant 10 à 24 h. Avant la deuxième étape du traitement thermique, certains composés, par exemple l'acide carboxylique [9], peuvent être ajoutés en tant que source de carbone dans le composite C- LiFePO_4 . La pureté des produits de synthèse dépend des paramètres de croissance tels que la température de calcination et la durée de synthèse [10,11]. Pendant la calcination, l'utilisation d'une atmosphère inerte (généralement l'azote ou l'argon) ou une atmosphère légèrement réductrice (argon ou azote avec environ 5% d'hydrogène) est nécessaire à cause de l'état d'oxydation du fer ferreux (II) dans LiFePO_4 . Toutefois, la présence d'une phase résiduelle de Fe (III) est possible et souvent rapportée. La calcination à température supérieure à 800 °C deux phases contenant du fer trivalent Fe_2O_3 et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ peuvent être aussi formés [4]. Le Fe trivalent peut être formé par l'oxygène présent dans le gaz inerte utilisé, même en petite quantité, et/ou l'oxygène de l'air résiduel piégé dans les pores des particules du précurseur. Un autre inconvénient de la méthode décrite ci-dessus est la croissance et l'agglomération des particules incontrôlable, engendrant des produits de faible surface spécifique, ce qui limite leur utilisation [3,4,8].

II.1.1.2 Activation mécano-chimique

Afin de surmonter les problèmes cités dans le paragraphe précédent, une nouvelle méthode consiste à introduire une activation mécano-chimique dans le processus, peut être utilisée. Etant donné que les réactions en phase solide relient la vitesse d'interaction avec la diffusion d'une des espèces, tout d'abord à travers la surface d'une autre espèce, puis dans le volume de la particule à travers une couche du produit. L'activation mécanique d'un mélange

entraîne le renouvellement continu des surfaces de contact entre les composants du système. Lorsque l'activation mécano-chimique est appliquée à la synthèse de LiFePO_4 , une amélioration de la conductivité électronique peut être envisagée à cause de la très faible taille des particules et de leur grande surface spécifique [3,12,13]. Cependant, aucune donnée de littérature n'a montré que le phosphate de fer lithié monphasé peut être obtenu par le procédé mécanique seul sans calcination supplémentaire à des températures modérées. Néanmoins, il a été confirmé que ce procédé constitue toujours un moyen efficace en termes d'homogénéité et de taille des particules. Il est également approprié pour la préparation de composites C- LiFePO_4 [14,15-18], ou composites LiFePO_4 avec Fe_2P [19,20], ainsi que pour obtenir des composés LiFePO_4 dopés [21,22]. La durée à la fois du broyage et du traitement thermique varient: de courte durée de broyage avec un long traitement thermique [13,23,24] jusqu'à un long temps de broyage avec un court traitement thermique [3,14], et tous les cas, entre ces deux cas limites [12,18,19,21].

II.1.1.3 Réduction carbothermale

En ajoutant une quantité stoechiométrique de carbone dans le mélange des précurseurs, il est possible d'utiliser, à la place des sels Fe(II) et Fe(III) des composés bon marché tels que Fe_2O_3 [15,19, 25] ou FePO_4 [26-28]. De cette manière, par traitement thermique à 900 °C, les conditions de la réduction carbothermale sont accomplies et une seule phase C- LiFePO_4 peut être obtenue sans impuretés. Des précautions particulières doivent être prises en compte car lorsque la teneur en carbone est supérieure à la valeur stoechiométrique, une deuxième phase Fe_2P peut être observée [15,19]. La réduction totale de Fe^{3+} peut être également produite à températures plus basses, mais seulement lorsqu'un polymère est utilisé comme source de carbone [26-32]. Dans ce cas, la réduction des ions Fe^{3+} a lieu par action de l'atmosphère réductrice créée par la dégradation pyrolytique de l'additif organique (source de carbone), et non pas par une réaction carbothermale [26]. Cependant, le terme "réduction carbothermale" est régulièrement utilisé par les auteurs pour décrire ces deux phénomènes.

II.1.1.4 Processus micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes peut assurer un chauffage très rapide et uniforme selon un processus d'auto-échauffement basé sur l'absorption directe d'énergie micro-onde par les matériaux. En outre, le chauffage par micro-ondes rend possible la synthèse des matériaux visés à des températures plus basses par rapport à celles utilisés pour le chauffage dans les fours conventionnels, et pendant des durées de synthèse plus courtes [33]. Ce procédé est limité par la compatibilité des réactifs de départ qui devraient être susceptibles d'absorber les rayonnements

micro-ondes. Higuchi et al. [33] ont été les premiers à appliquer le chauffage par micro-ondes lors de la préparation de LiFePO_4 . Ils ont préparés des précurseurs par mélange à l'état solide, calcinés ensuite dans un four micro-ondes domestique sous atmosphère inerte.

II.1.2 Synthèse en solution

Les voies de synthèse à partir des phases humides, tels que les méthodes hydrothermales/solvothermales, sol-gel, ou co-précipitation, ont un avantage incontestable par rapport aux réactions à l'état solide. Elles permettent, en effet, une meilleure homogénéité et un mélange des composés de départ à l'échelle moléculaire.

II.1.2.1 traitement hydrothermal

La synthèse hydrothermale, est une voie de synthèse rapide, facile à réaliser, à faible coût, de faible consommation d'énergie et facilement adaptable à la préparation des particules fines. Yang et al. [34] ont montré que le phosphate de fer lithié peut être synthétisé, par voie hydrothermale, à partir de FeSO_4 , H_3PO_4 et LiOH mélangés dans un rapport molaire 1:1:3. Le sulfate de fer FeSO_4 et une solution de H_3PO_4 ont été mélangés en premier pour empêcher la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, car il est facilement oxydé en $\text{FeO}(\text{OH})$. Puis une solution de LiOH a été ajoutée au mélange, le mélange réactionnel a ensuite été porté à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 h. Toutefois, la capacité de la phase phosphate de fer lithié résultant n'était pas élevée, ceci est dû à un certain désordre lithium/fer dans le réseau cristallin, avec environ 7% de fer dans des sites de lithium [35]. Étant donné que la structure présente des tunnels unidimensionnels normalement occupés par le lithium, en effet, la présence du fer dans ces tunnels pourrait limiter considérablement l'insertion et l'extraction de lithium. Il est donc essentiel d'assurer un ordre complet des atomes de lithium et de fer. Le recuit du produit de synthèse hydrothermale peut résoudre ce problème de désordre [36].

II.1.2.2. Synthèse par précipitation

Les méthodes de synthèses en solution offrent l'avantage de tailles des particules optimum et assurant une pureté des phases synthétisées. Des phases pures, homogènes et bien cristallisées de LiFePO_4 ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation aqueuse d'un matériau précurseur de Fe (II) et un traitement thermique substantielle sous azote [37]. Le chauffage d'une solution contenant les ions Li^+ , Fe^{2+} et P^{5+} au-delà de $105\text{ }^\circ\text{C}$ avec des valeurs de pH ajustés entre 6 et 10 facilite la formation de LiFePO_4 plus que celle de Li_3PO_4 et $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. La solution devrait avoir aussi un additif miscible avec l'eau permettant l'augmentation de la température d'ébullition tel que l'éthylène glycol ou le diéthylène glycol. Puis, lorsque la température de la solution devient supérieure à celle de l'ébullition du solvant, le

LiFePO₄ commence à précipiter. Ensuite, le précipité obtenu est calciné à 500 °C sous atmosphère légèrement réductrice [38]. Comme la phase cristalline LiFePO₄ se forme durant l'étape de précipitation, la température et le temps du traitement thermique sont significativement réduits par rapport à ceux de processus de synthèse à l'état solide.

II.1.2.3 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques : il s'agit d'une voie de la chimie douce, qui constitue la suite de la chimie des systèmes colloïdaux qui s'est développée depuis le 19^{ème} siècle.

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite par les quatre étapes importantes : (1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique [39,40].

Suivant la nature des précurseurs, on distingue deux voies :

- La voie organique, dans laquelle le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée.
- La voie aqueuse, où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH [41].

Les procédés sol-gel présentent donc une nouvelle approche permettant d'élaborer des poudres et des couches minces, à basse température, tout en contrôlant la taille, la dispersion et l'agrégation des particules.

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861. Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite (1-100 nm) pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Le terme 'gel' recouvre une grande diversité de combinaisons de substances qui peuvent être classées en quatre catégories: (1) les structures lamellaires bien ordonnées; (2) les réseaux polymériques covalent complètement désordonnés; (3) les réseaux de polymère formés par agrégation physique, principalement désordonnés; (4) les structures particulières désordonnés [42].

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs [43]:

- Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre.
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité.

Pour la synthèse de LiFePO_4 par la méthode sol-gel différents solvants ont été utilisés citons à titre d'exemple: le N, N-diméthylformamide [10,44,45], l'eau avec l'acide ascorbique [45], l'acide citrique [6,46-49], comme agent gélifiant et source de carbone l'éthylène glycol [50,51] et l'éthanol [52]. L'acétate de lithium et l'acétate de fer (II) [44,45,50], le phosphate de lithium et citrate de fer (III), l'oxalate de lithium et l'oxalate de fer (II) [51], le carbonate de lithium et l'oxalate de fer (II) [49], avec l'acide orthophosphorique [6,47,53], sont des exemples de certaines combinaisons des sources de lithium et de fer, respectivement. Ainsi, les solutions obtenues doivent être séchées pour éliminer le solvant puis calcinées à une température de 500 à 700 °C sous un gaz inerte (argon ou azote) [50,51,53] ou sous une atmosphère peu réductrice (argon ou azote contenant 5-10% de l'hydrogène) [44,52,54]. En plus, du mélange homogène des précurseurs au niveau moléculaire, un autre avantage significatif de la méthode sol-gel est qu'un revêtement de carbone sur la surface des particules, peut être générée in-situ lorsqu'on utilise un solvant organique [50,54] ou des composés seulement du carbone (acétates, citrates, oxalates, etc...) [49]. En plus du revêtement en carbone formé in-situ, du phosphore de fer (Fe_2P) peut être généré comme impureté suite à la réaction de réduction carbothermique du xérogel formé par des précurseur, par exemple, le nitrate de fer (III), le 2-méthoxyéthanol et le saccharose [55]. L'utilisation des ions citrate, lors de la préparation du gel permet la formation de pores hiérarchiquement organisés à l'échelle méso et macro métrique [47,53]. Ces pores sont décorés avec du carbone conducteur, un autre produit de dégradation des ions citrate, à l'intérieur des monocristaux LiFePO_4 de taille micrométrique. Ainsi, des réseaux tridimensionnels des conducteurs ioniques et électroniques sont formés.

II.2 Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation physico-chimique et électrochimique des matériaux synthétisés nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'analyse

thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle, la voltampérométrie cyclique et la chronopotentiométrie.

II.2.1. Diffraction des rayons X

a) Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques avec des longueurs d'ondes comprises entre 0.01 nm et 10 nm. Elles ont la capacité de faire vibrer le nuage électronique des atomes par rapport à leur noyau. Cette oscillation du nuage électronique provoque en retour une réémission d'ondes électromagnétiques, chaque atome devenant le centre d'une onde diffusée qui va interférer avec les autres ondes émises.

La diffraction de rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) (Figure II.1). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée.

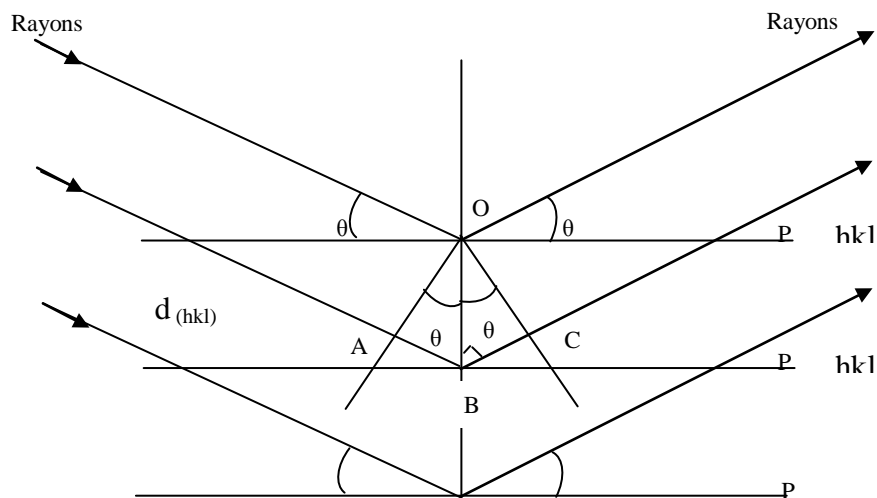


Figure II.1 : Diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'un cristal [56].

La figure II.1 montre la diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires. P1, P2, P3 du cristal :

- la différence de marche entre deux plans consécutifs est égale à : $(AB) + (BC)$
- ou : $(AB) + (BC) = 2 (OB) \sin \theta$
avec : θ angle de diffraction

et : (OB) la distance inter-réticulaire noté d

- Par ailleurs : (AB) + (BC) doit être égale à un nombre entier, n , de longueur d'onde λ

On obtient la loi de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$

b) Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative :** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [57].

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et la détermination de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur des matériaux (fiches JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La taille des grains a pu être estimée grâce à la méthode de Scherrer (chapitre III.3) [58].

II.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse par la microscopie électronique en transmission c'est la méthode la plus utilisée pour observer des morphologies aux échelles micro- et nanométriques.

Le microscope électronique en transmission est constitué des éléments suivants organisés dans une colonne sous vide (10^{-7} Torr) (Figure II.2) :

- la source d'électrons : elle peut être un filament chauffé en tungstène (W) ou hexaborure de lanthane (LaB_6), mais aussi un canon à effet de champs avec une pointe en tungstène.
- le jeu de lentilles électromagnétiques : Les lentilles condenseurs mettent en forme le faisceau d'électrons. La lentille objective crée une première image agrandie. Les lentilles intermédiaires et de projection transfèrent, en agrandissant, soit l'image, soit la figure de diffraction.
- le sas d'entrée des échantillons

- la zone d'observation de l'image : cette zone comprend un écran fluorescent qui transforme les électrons en photons, un film photographique ou une caméra qui enregistrent les micrographies et les clichés de diffraction électronique [59].

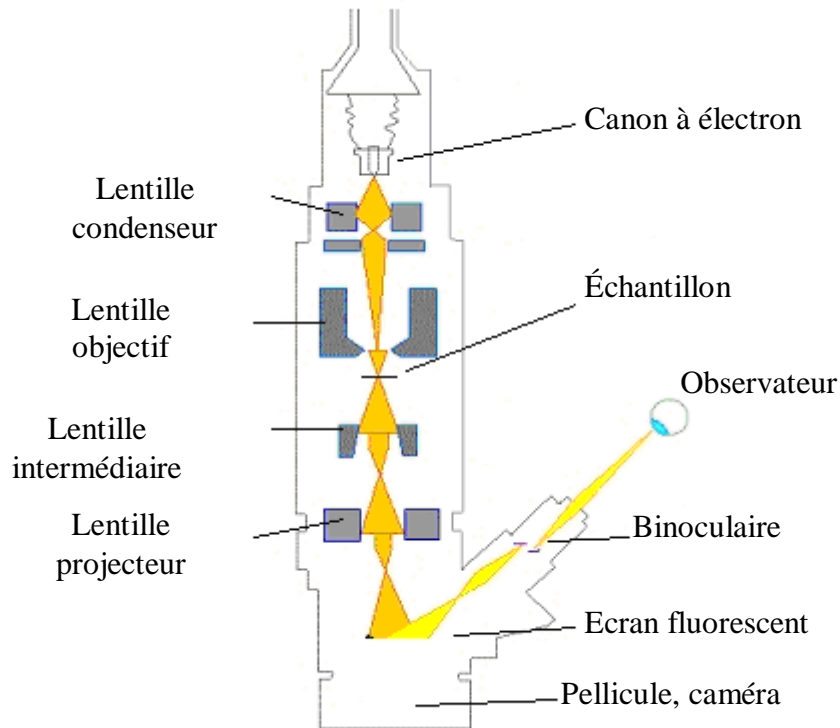


Figure II.2: Schéma du microscope électronique en transmission et ses constituants [59].

II.2.3 La Spectroscopie d'impédance

Cette technique a été utilisée pour la première fois par J.E. Bauerle en 1969. Elle permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes. On impose une variation sinusoïdale du potentiel, on mesure la réponse en intensité du courant résultant. L'impédance électrique $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension appliquée et le courant mesuré.

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une "boîte noire" réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure II.3). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

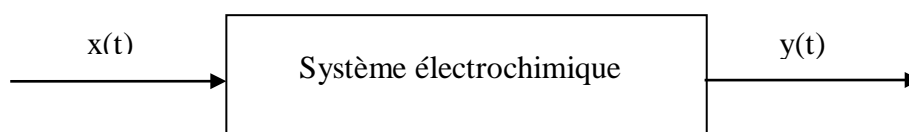


Figure II.3 : Schéma d'une fonction de transfert pour un système électrochimique.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale; le signal appliqué est de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \phi)$ avec une fréquence f (une pulsation $\omega = 2\pi f$) et un déphasage ϕ . Lorsque la perturbation et la réponse sont un potentiel et un courant (ou l'inverse un courant et un potentiel), respectivement, qui traversent le système électrochimique, l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ se définit comme étant le rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

avec $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Figure I.4).

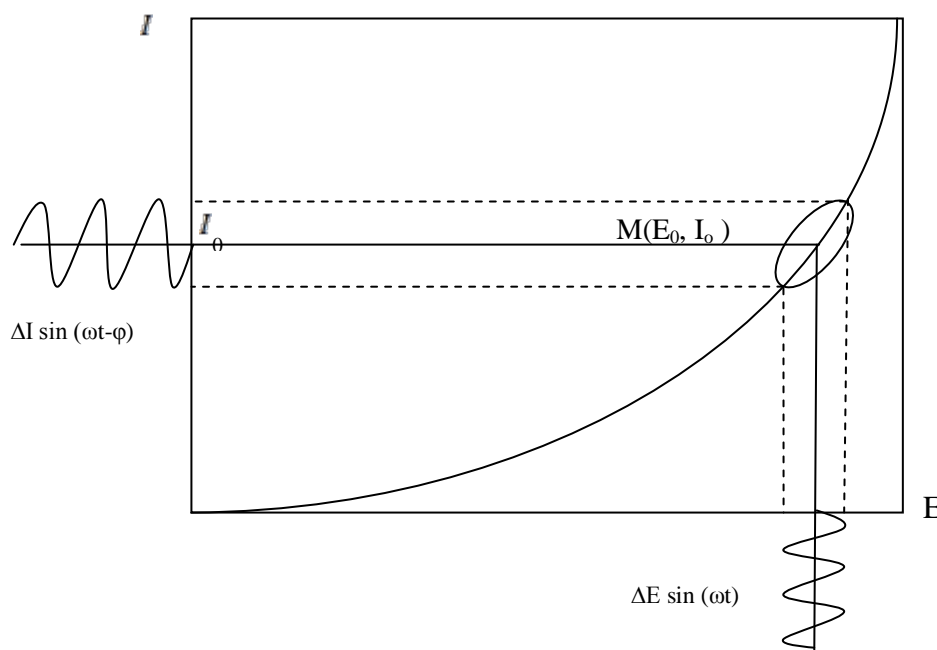


Figure II.4 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous l'une des deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)}$$

$$\text{où } Z(\omega) = \text{Re}(Z)(\omega) + j \text{Im}g(Z)(\omega)$$

avec $j = \sqrt{-1}$, $|Z|$ étant le module de l'impédance, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(\text{Re}[Z])^2 + (\text{Im}g[Z])^2}$$

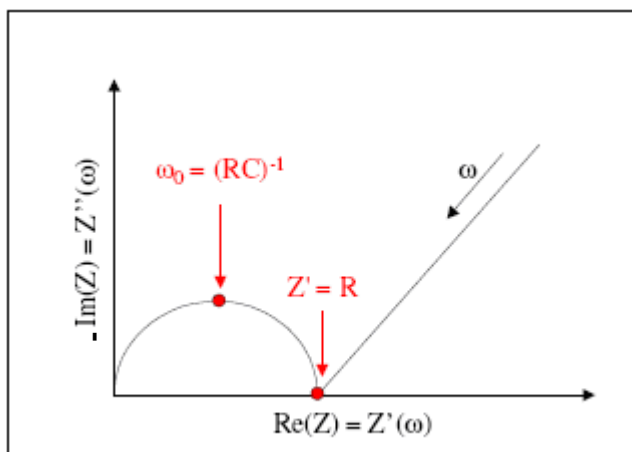
$$\text{et } \phi = \text{arctg} \frac{\text{Im}g(Z)}{\text{Re}(Z)}$$

$$\text{ou } \text{Re}(Z) = |Z| \cos\phi \text{ et } \text{Im}g(Z) = |Z| \sin\phi$$

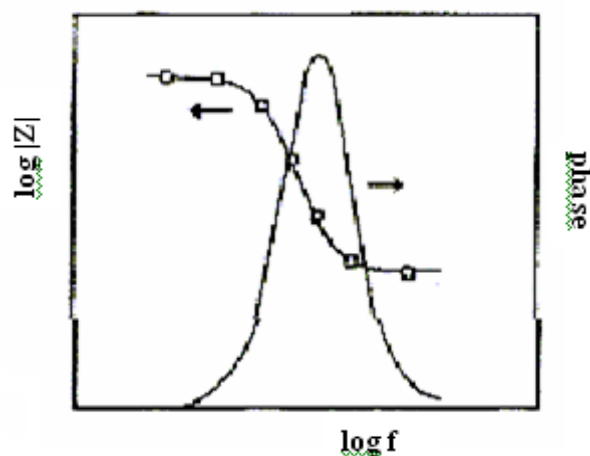
Deux représentations graphiques des fonctions de transfert sont couramment utilisées :

- l'une dans le plan de Nyquist en représentant $-\text{Im}g(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$,
- l'autre dans le plan de Bode où sont représentés le logarithme du module de la fonction de transfert $\log|Z|$ ainsi que la phase ϕ en fonction du logarithme de la fréquence (Figure II.5).

Le module étant défini par :



(a)



(b)

Figure II.5 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées : (a) de Nyquist et (b) de Bode.

Cette technique met en évidence les facteurs limitants tout système électrochimique. A l'interface électrolyte/électrode, seront donc observables :

- la charge de la double couche,
- la résistance de transfert de charge et

-la diffusion ionique dans les matériaux.

L'état de surface de l'électrode intervient également dans la réponse, la rugosité est là encore accessible par cette technique.

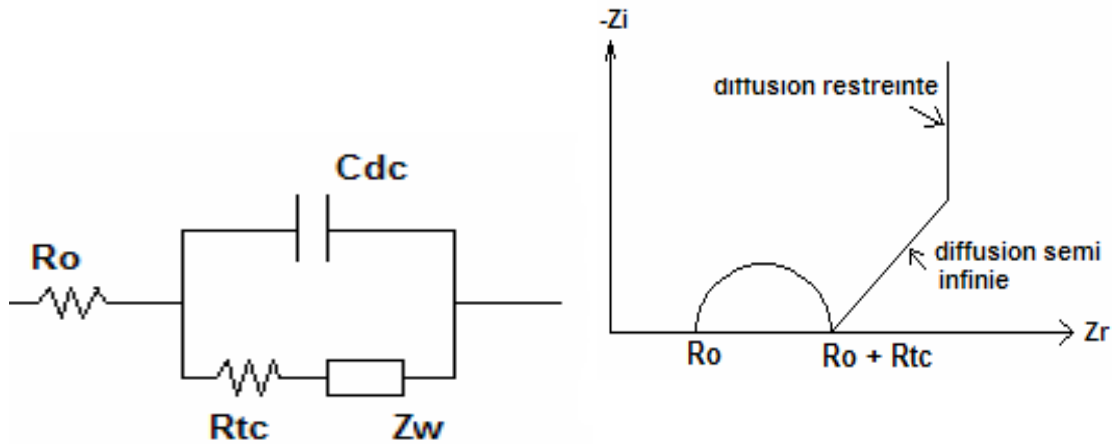


Figure II.6 : Circuit équivalent et spectre d'impédance d'un transfert électronique dans un solide.

[60]

R_o : résistance de l'électrolyte, R_{tc} : résistance au transfert de charge

C_{dc} : capacité de double couche, Z_w : impédance de Warburg

II.2.4. Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [61].

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple.

II.2.5. La voltampérométrie cyclique

Le principe de cette technique électroanalytique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel (en régime de diffusion pure), un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe « retour » est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_λ , soit pour un potentiel d'inversion E_λ . Le courant I dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réaction d'oxydation et la réaction de réduction des espèces électroactives présentes, il est égalisé à la somme de deux courants distincts : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c$$

Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- La vitesse de transfert de masse de l'espèce électroactive du sein de la solution vers la surface de l'électrode ou inversement.
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.
- La vitesse des réactions chimiques qui précèdent ou qui suivent le transfert d'électrons.

La vitesse du flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de tension $E = f(t)$). Ainsi, le courant I est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps t .

Le courant capacitif I_c est dû à la charge/décharge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé.

Les courbes $I = f(E)$ (les voltampérogrammes) représentent le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux) [62].

II.2.6. La chronopotentiométrie

Cette technique expérimentale consiste à réduire ou oxyder l'électrode de travail avec un courant constant et à mesurer l'évolution du potentiel de cette électrode par rapport à une électrode de référence. On obtient le potentiel en fonction de la capacité spécifique (Ah kg^{-1}) de l'électrode. Les échelles en capacité spécifique et en x sont proportionnelles et liées par la relation:

$$C = \frac{It}{m} = \frac{xN_A e^-}{M}$$

Où C est la capacité spécifique (As g^{-1}), I l'intensité du courant (A), t le temps (s), m la masse du matériau actif (g), x le nombre de Li insérés par motif, N_A le nombre d'Avogadro, e^- la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ coulombs) et M la masse molaire du motif (g mol^{-1}).

II.3. Mode opératoire

II.3.1. Synthèse

Le protocole de synthèse de C-LiFePO_4 que nous avons adopté est une combinaison entre les deux procédés décrits par Gaberscek et al. [63] et Dominko et al. [64]. Se protocole consiste à préparer les précurseurs de synthèse en deux solution séparés. Dans la première (solution A), des quantités ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mole) équimolaire d'acide orthophosphorique (H_3PO_4 85%, Merck) et d'hydroxyde de lithium ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99%, Fluka) ont été dissous dans de l'eau distillée (50 ml), sous agitation, à 60°C pendant deux heures. D'autre part, la même quantité ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mole) de citrate de fer ferrique ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Fluka) et une quantité appropriée d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Janssen Chimica) ont été dissous dans 75 ml d'eau distillée (solution B) sous agitation à 60°C pendant 2h. Deux rapports Fe:citrates ont été particulièrement engagés 1:2 et 1:3 dans le but d'étudier l'effet du pourcentage du carbone résiduel sur les performances électriques et électrochimiques de ces matériaux.

Les deux solutions A et B sont ensuite mélangés et maintenues sous agitation, à 60°C , pendant deux heures. La solution obtenue (gel) suite à ce mélange a été transférée à une étuve pour séchage à 60°C sous aire (pendant 5 jours en moyenne), jusqu'à l'obtention d'un xérogèle de couleur jaunâtre. L'obtention de la phase visée de C-LiFePO_4 s'est effectuée à la suite par traitement thermique, à température variant entre 550 et 675°C , dans un four sous atmosphère inerte (N_2) pendant deux heures. Lors de ces synthèses, un traitement thermique préliminaire, à

150°C et/ou 350°C, pendant 2h, est indispensable et plus pratique pour éliminer les gaz volatiles (éventuellement H₂O).

Les produits ainsi obtenus, tous de couleur noire, sont systématiquement broyés, après refroidissement, et stockés dans des portes échantillons hermétiques.

Une autre approche qui vise la substitution partielle et sélective du lithium par du bore à l'aide du même procédé sol-gel, décrit auparavant a été utilisé. Typiquement, des quantités appropriées d'acide borique (H₃BO₃ 99.9%, Fluka) ont été ajoutées, lors de la préparation de la solution A, en respectant les rapports molaires B : (Li+B) = 0.005, 0.01 et 0.02.

Afin d'évaluer l'efficacité de la synthèse par procédé sol-gel, nous avons également utilisé le procédé de synthèse à l'état solide pour préparer les phases suivantes : LiFePO₄, Li_{0.99}B_{0.01}FePO₄ et Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO₄. Pour LiFePO₄, des quantités appropriées d'hydroxyde de lithium (LiOH.H₂O 99%, Fluka) et de nitrate de fer ferrique (Fe (NO₃)₃.9H₂O 98%, Riedel-dehçien) ont été mélangées physiquement. A l'ensemble broyé soigneusement, on ajoute de l'acide orthophosphorique (H₃PO₄ 85%, Merck) en respectant le rapport Fe:P:Li = 1:1:1. Ensuite, ce mélange est séché à 60°C dans une étuve. Le produit séché subit un traitement thermique par étapes à 150°C et 350°C pendant deux heures puis à 650°C pendant 2 heures son atmosphère inerte (N₂).

Les phases Li_{0.99}B_{0.01}FePO₄ et Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO₄ sont également préparé selon cette deuxième procédure en substitution partiellement, dans le mélange réactionnel, LiOH par une quantité équivalente (1% molaire) d'acide borique (H₃BO₃ 99.9%, Fluka) et d'oxyde de niobium (Nb₂O₅ 99.9%, Fluka).

Il est à noter que les poudres des phases LiFePO₄, Li_{0.99}B_{0.01}FePO₄ et Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO₄ obtenues par la synthèse à l'état solide sont caractérisés par une couleur rougeâtre indiquant l'absence du carbone.

Le C-Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO₄ a également été préparé selon un procédé similaire à celui utilisé dans la méthode sol-gel ou Nb₂O₅ a été introduit lors de la préparation de la solution A. Le même traitement thermique que celui utilisé pour préparer la phase LiFePO₄ est utilisé lors de la préparation des trois dernières phases.

II.3.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres de ces matériaux ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'pert Pro, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) avec la radiation $K\alpha_1$. Le générateur est utilisé à 40 kV et 30 mA, avec des fentes de Soller de 0,04 à l'avant et l'arrière, des fentes de 1° à l'avant et l'arrière, un masque de 10 mm pour la sélection du faisceau et un filtre de Nickel pour éviter les phénomènes de fluorescence. Les analyses sont effectuées dans 2θ allant de 5 à 75° , avec un pas de $0,01^\circ/s$.

II.3.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour estimer la taille des particules et caractériser la morphologie de ces échantillons. Les analyses ont été effectuées à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (CNRS) avec un microscope Philips CM200 équipé d'un système d'analyse chimique, et filament LaB_6 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. La résolution de microscope est d'environ 0.3 nm.

Les échantillons, sous forme de poudre, sont dispersés dans l'éthanol et placés sous ultrasons pendant 20 minutes environ. Une grille cuivrée possédant une pellicule de carbone est alors plongée dans cette solution pour prélever les particules à observer. La grille est ensuite séchée, puis introduite dans le microscope à l'aide d'un porte échantillon pour être analysée.

II.3.4. Mesure de la conductivité électrique

Les mesures de la conductivité ionique ont été effectuées à l'aide d'un d'impédance mètre de type Solartron 1260 relié a une interface Solartron 1287 et piloté par un micro-ordinateur muni des logiciels d'exploitation Zplot et Zview, la gamme de fréquence utilisée se situe entre 1 et 10^6 Hz, en utilisant un potentiel d'amplitude varie entre 10 mV pour les systèmes de conductivité élevée et 50 mV pour les systèmes faiblement conducteurs. La méthode de l'impédance complexe consiste à mesurer la variation de la partie imaginaire de l'impédance de l'échantillon de sa partie réelle en fonction de la fréquence. L'allure de courbe fournit beaucoup d'information sur les caractéristiques de système mesuré.

La conductivité électrique des matériaux étudiés a été déterminée par spectroscopie d'impédance. Ces mesures d'impédance sont effectuées sur des pastilles placées entre deux feuilles de graphite. Le matériau est introduite dans un moule cylindrique en acier de 13 mm de diamètre, cette masse est tassée puis compacté sous une pression de 7 ton.cm^{-2} pendant 10 minutes. Après démoulage on obtient une pastille de 13 mm de diamètre et d'épaisseur d'environ 0.50 ± 0.005 mm mesurée à l'aide d'un micromètre à affichage électronique. La résistance de

l'échantillon (R) est déterminée à partir de l'intersection de la deuxième boucle, à moyennes fréquences, avec l'axe des réels dans le diagramme d'impédance obtenu. La valeur de la conductivité électrique σ ($S\ cm^{-1}$) du matériau est calculée à partir de la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S}$$

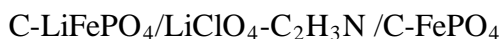
où e : représente l'épaisseur de l'échantillon et S la surface de la pastille en contact direct avec l'électrode en graphite.

Pour la caractérisation électrochimique des générateurs par spectroscopie d'impédance, l'intervalle de fréquence utilisé était de 0.1 à 10^6 Hz en gardant les autres paramètres inchangés.

II.3.5. Réalisation des générateurs électrochimiques

Pour l'étude électrochimique, les électrodes à base de $LiFePO_4$ et $FePO_4$ sont formées de 80% (en masse) de matériau actif, de 12% d'un additif conducteur électronique (noir de carbone) et de 8% d'un liant: le polyoxyde d'éthylène, qui permet d'assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode.

La chaîne galvanique que nous avons mise au point correspond au schéma suivant :



Ce type de générateur à électrolyte liquide a été préparé selon le protocole décrit ci-dessous :

Le générateur électrochimique a été réalisé en préparant chaque masse active, sous forme de pastilles, à part. Une masse (5 à 10 mg) de la masse active est introduite dans un moule cylindrique en acier, tassée puis compacté sous une pression de $7\ ton/cm^2$ pendant 10 minutes. Après démoulage, on obtient une pastille d'épaisseur inférieure au mm.

Les électrodes des générateurs à base de $C-LiFePO_4$ et $C-FePO_4$ sont systématiquement séparées à l'aide d'un séparateur microporeux imbibé d'électrolyte. L'électrolyte utilisé est un sel de lithium ($LiClO_4$, Flucka, 1 M) dissout dans un solvant aprotique : l'acétonitrile (C_2H_3N). Pour l'étude par voltampérométrie, on utilise comme électrode de référence un fil d'argent recouvert d'AgCl. Ainsi deux feuilles de cuivre (Cu 99.9%) ont été utilisés en tant que collecteur de courant le part et d'autre des pôles du générateur (Figure II.7).

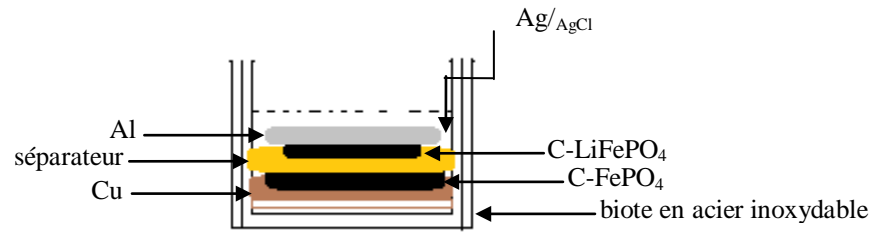


Figure II.7: Schéma d'un générateur à électrolyte liquide à deux électrodes.

A fin d'évaluer les performances électrochimiques ayant les meilleures performances électriques. La même électrode à base de LiFePO_4 (en utilisant la phase $\text{Li}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{FePO}_4$) dans une pile au lithium. L'électrolyte est constitué de 1 M LiPF_6 dissous dans du carbonate d'éthylène et carbonate de méthylène. L'électrode négative est un disque de lithium métallique pur séparé de la cathode par un séparateur en microfibrilles de verre. L'ensemble est monté dans une boîte à gant, sous argon, à cause de la haute réactivité du lithium.

Références

- [1] A.K. Padhi, K.S.Nanjundswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [2] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609.
- [3] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 252.
- [4] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224.
- [5] D.Wang, X.Wu, Yh.Wang, L. Chen, *J. Power Sources* 140 (2005) 125.
- [6] M.Koltypin, D.Aurbach, L.Nazar, B. Ellis, *J. Power Sources* 174 (2007) 1241.
- [7] N.J. Yun, H.-W. Ha, K.H. Jeong, H.-Y. Park, K. Kim, *J. Power Sources* 160 (2006) 1361.
- [8] M. Takahashi, Sh. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 508.
- [9] G. Ting-Kuo Fey, T.-L. Lu, *J. Power Sources* 178 (2008) 807.
- [10] C.M. Julien, A. Mauger, A. Ait-Salah, M. Massot, F. Gendron, K. Zaghib, *Ionics* 13 (2007) 395.
- [11] K. Zaghib, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, A. Mauger, J.B. Goodenough, C.M. Julien, *J. Power Sources* 163 (2006) 560.
- [12] S.J. Kwon, Ch.W. Kim, W.T. Jeong, K.S. Lee, *J. Power Sources* 137 (2004) 93.
- [13] N. Kosova, E. Devyatkina, *Solid State Ionics* 172 (2004) 181.
- [14] S. Franger, C. Benoit, C. Bourbon, F. Le Cras, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1338.
- [15] Ch.W. Kim, M.H. Lee, W.T. Jeong, K.S. Lee, *J. Power Sources* 146 (2005) 534.
- [16] H.Ch. Shin, W. Il Cho, H. Jang, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1472.
- [17] A. Yamada, M. Hosoya, S.Ch. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, Y. Nishi, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 232.
- [18] J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, G.-Ch. Hwang, J.-B. Choi, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 2371.
- [19] Ch.W. Kim, J.S. Park, K.S. Lee, *J. Power Sources* 163 (2006).
- [20] W. Ojczyk, J. Marzec, K. Swierczek, W. Zajac, M. Molenda, R. Dziembaj, J. Molenda, *J. Power Sources* 173 (2007) 700.
- [21] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123.
- [22] P. Subramanya Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Nat. Mater.* 3 (2004) 147.
- [23] C.H. Mi, X.G. Zhang, H.L. Li, *J. Electroanal. Chem.* 602 (2007) 245.
- [24] Ch. Lai, Q. Xu, H. Ge, G. Zhou, J. Xie, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1736.
- [25] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A53.

- [26] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghbi, J.B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2595.
- [27] B.Q. Zhu, X.H. Li, Yh.X.Wang, H.J. Guo, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 373.
- [28] C.H. Mi, G.S. Cao, X.B. Zhao, *Mater. Lett.* 59 (2005) 127.
- [29] L.N. Wang, X.C. Zhan, Z.G. Zhang, K.L. Zhang, *J. Alloys Compd.* 456 (2008) 461.
- [30] L. Wang, G.C. Liang, X.Q. Ou, X.K. Zhi, J.P. Zhang, J.Y. Cui, *J. Power Sources* 189 (2009) 423.
- [31] H.-p. Liu, Z.-x.Wang, X.-h. Li, H.-j. Guo, W.-j. Peng, Y.-h. Zhang, Q.-y. Hu, *J. Power Sources* 184 (2008) 469.
- [32] X. Zhi, G. Liang, L. Wang, X. Ou, J. Zhang, J. Cui, *J. Power Sources* (2008) 82.
- [33] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa, M. Suhara, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 258.
- [34] S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 505.
- [35] S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 239.
- [36] S. Yang, Y. Song, K. Ngala, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 239.
- [37] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 247.
- [38] Ch. Delacourt, Ph. Poizot, Ch. Masquelier, *Crystalline nanometric LiFePO₄*, WO/2007/000251.
- [39] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, *Solid State Ionics* 109 (1998) 239.
- [40] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, *Nanostruct Mater.* 12 (1999) 399.
- [41] E. I. Ko, Sol - gel process, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H.Knozinger, J. Weitkmap, Wiley -VCH : Weinheim, 1997.
- [42] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004) A30.
- [43] H.Tayaa, Thèse, Université de Toulouse (France), 1992.
- [44] N. Iltchev, Y. Chen, Sh. Okada, J. Yamaki, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 749.
- [45] A. Ait Salah, A. Mauger, C.M. Julien, F. Gendron, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 232.
- [46] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, B.-J. Hwang, *J. Power Sources* 146 (2005) 529.
- [47] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J.M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* 153 (2006) 274.
- [48] J.-K. Kim, J.-W. Choi, Gh.S. Chauhan, J.-H. Ahn, G.-Ch. Hwang, J.-B. Choi, H.-J. Ahn, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8258.
- [49] J.-K. Kim, J.-W. Choi, G.S. Chauhan, J.-H. Ahn, G.-Ch. Hwang, J.-B. Choi, H.-J. Ahn,

- Electrochim. Acta 53 (2008) 8258.
- [50] J. Yang, J.J. Xu, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004) A515.
- [51] Y. Sundaraya, K.C. Kumara Swamy, C.S. Sunandana, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1942.
- [52] D. Choi, P.N. Kumta, *J. Power Sources* 163 (2007) 1064.
- [53] R. Dominko, M. Bele, J.-M. Goupil, M. Gaberscek, D. Hanzel, I. Arcon, J. Jamnik, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2960.
- [54] Y. Lin, M.X. Gao, D. Zhu, Y.F. Liu, H.G. Pan, *J. Power Sources* 184 (2008) 444.
- [55] H. Liu, J. Xie, K. Wang, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1768.
- [56] R. Ouahes, *Eléments de radiocristallographie*, Office des Publications Universitaires, 2^{ème} édition, Alger, 1984.
- [57] Première école Marocaine de cristallographie EMC , cours et travaux pratiques, Université Cadi Ayyad Marrakech (Maroc). 29 janvier-1 Février, 2002.
- [58] R.A.Young, *the Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993, p167.
- [59] D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Vol I, Plenum Pres, New York (1996).
- [60] C. Benoît, Thèse, Université Paris sud 11 (France), 1997.
- [61] A. G. Murillo, Thèse, Université Claude Bernard Lyon I (France), 2002.
- [62] L. N. Mendome, Thèse, Université de Reims Champagne-Ardenne (France), 2007.
- [63] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1801.
- [64] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* 153 (2006) 274.

III. Résultats et discussion

Les propriétés électrochimiques du LiFePO_4 sont étroitement liées au mode de sa préparation. Dans ce domaine, la voie de synthèse à l'état solide est la plus utilisée [1-4]. Néanmoins, cette méthode de préparation présente certains inconvénients tels que : la difficulté d'élaborer des phases pures, la croissance et l'agglomération des particules incontrôlable, engendrant des produits de faible surface spécifique, ce qui limite leurs utilisation [5-7]. De ce fait, l'une des objectifs des recherches actuelles vise à remédier à ces problèmes en utilisant d'autres voies de préparation.

III.1. Produits de synthèse à l'état solide

III.1.1. Caractérisations de LiFePO_4

a) Caractérisation par DRX

Le matériau synthétisé par la méthode solide, décrite dans le paragraphe § II.3.1, a été caractérisé tout d'abord par diffraction des rayons X. La comparaison de son diffractogramme DRX avec les fiches JCPDS (40-1499) du fer lithium phosphate a permis l'identification de la phase obtenue comme étant la triphylite de structure orthorhombique (olivine) de sous groupe Pmnb. l'examen du diffractogramme montre également que la phase obtenue est pure (Figure III.1).

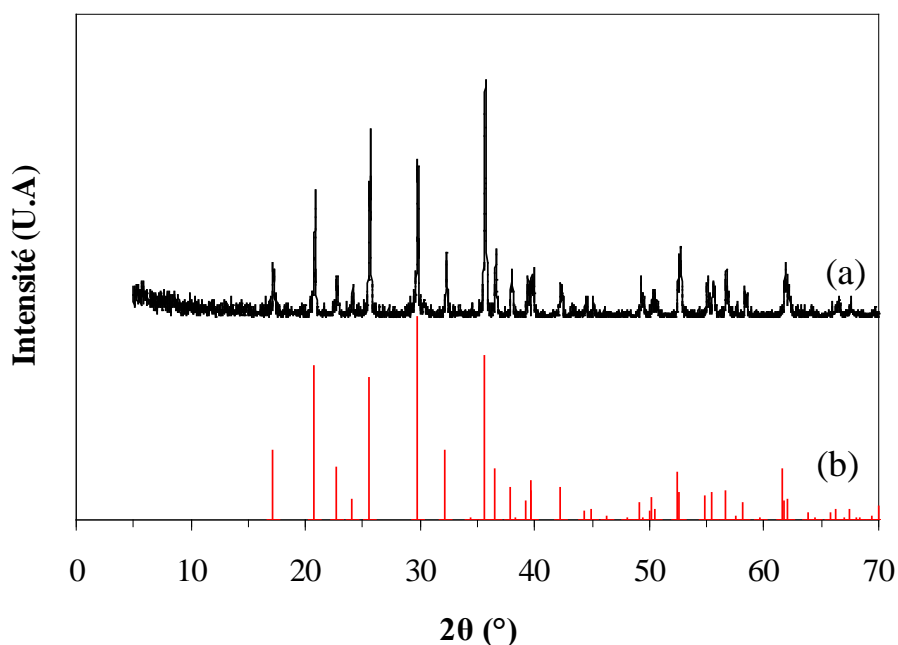


Figure III.1: Diffractogramme de rayons X de LiFePO_4 préparé par la méthode solide à 650°C (a) comparé à la fiche JCPDS 40-1499 relative à la triphylite.

b) Mesure de la conductivité électrique

Un système de mesure de la conductivité électrique est composé d'une cellule de mesure et d'un système d'acquisition.

Dans ce travail on utilise des cellules à deux électrodes, soumises à un potentiel alternatif, fermées à force constante avec une pression suffisante afin d'assurer un meilleur contact possible. Le système de mesure consiste à assembler dans l'ordre : un film de graphite, une pastille de la poudre polycristalline des composés étudiés et un autre film de graphite, de part et d'autre deux collecteurs de courant en acier sont utilisés l'ensemble est ensuite fermé à force constante et relié au système d'acquisition à l'aide des fils de connexion blindés.

Les spectres d'impédance d'une telle cellule sont obtenus directement par le système d'exploitation. Pour des échantillons de résistance de l'ordre de dizaines de Ω , la partie résistive due au système (collecteurs, fils, système d'exploitation, etc...) peut atteindre 1 à 10% de la résistance de l'échantillon étudié. Pour cette raison, nous corrigeons systématiquement tous les spectres obtenus de l'impédance due au système et à la cellule (spectre à blanc).

En premier, le spectre à blanc obtenu est représenté sur la figure (III.2).

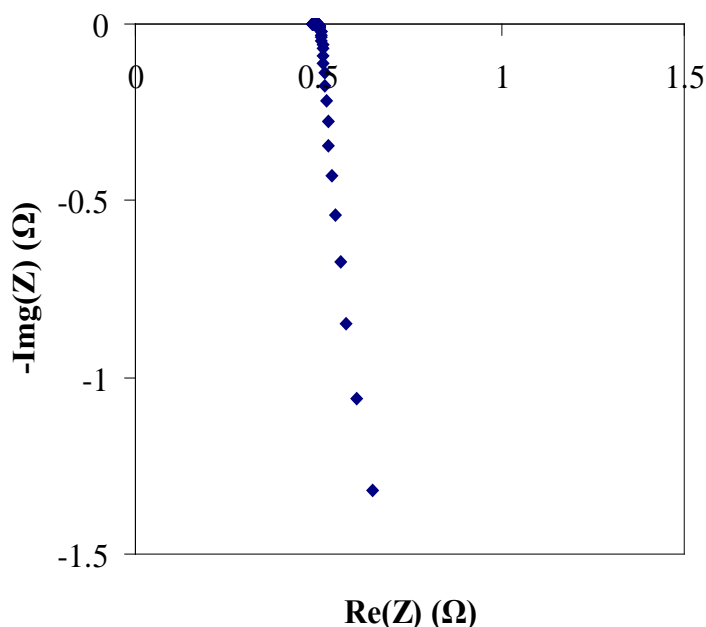


Figure III.11 : Diagramme d'impédance à blanc du dispositif utilisé.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, nous obtenons des spectres tels que celui représenté sur la figure (III.3). Cette figure montre un diagramme d'impédance typique brut (figure III.3a) enregistré sur l'échantillon C-LiFePO₄ préparé par la méthode sol-gel à 650°C comparé à celui du même échantillon mais corrigé du blanc (figure III.3b).

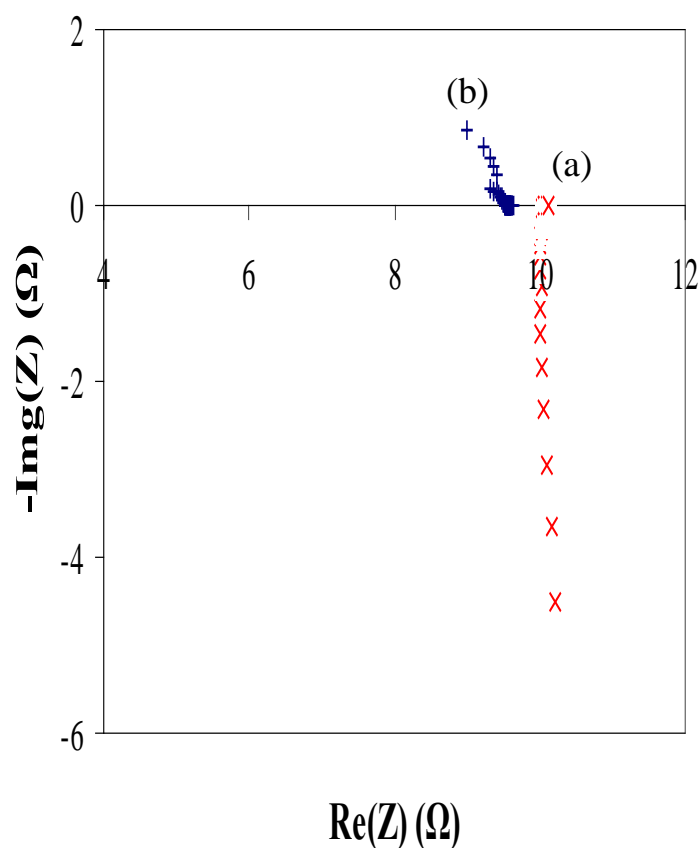


Figure III.3 : Diagrammes d'impédance montrant (a) la courbe brute et (b) la courbe corrigée du blanc du C-LiFePO₄ préparé par la méthode sol-gel à 650°C.

Il est clair que la correction des spectres d'impédance électrochimique du blanc permet dans certains cas (systèmes de faible résistance) de faciliter l'estimation de la résistance de l'échantillon et d'améliorer la précision de cette dernière comme c'est illustré sur la figure III.3. Par contre pour des systèmes plus résistifs, la résistance due au blanc peut être négligée devant celle de l'échantillon étudié. Donc les spectres d'impédance représentés dans les paragraphes suivants sont des spectres

corrigés obtenus en soustrayant pour chaque fréquence de mesure le spectre à blanc au spectre brut.

La figure III.4a montre un diagramme d'impédance typique d'une pastille d'un échantillon (LiFePO_4) polycristallin. Il est composé de deux demi-cercle, le premier qui apparaît à très hautes fréquences exprime la résistance des grains, alors que le second, observé à hautes et moyennes fréquences, traduit la résistance des joints des grains. La conductivité électrique de LiFePO_4 , préparé par la méthode solide, est égale à $1.2 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, cette valeur est comparable à celle rapportée dans la littérature [8]. A fin de comparer les diagrammes d'impédance des différents échantillons de différentes épaisseurs, nous allons présenter leurs diagrammes en divisant les valeurs des parties réelles et imaginaires par la valeur de l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

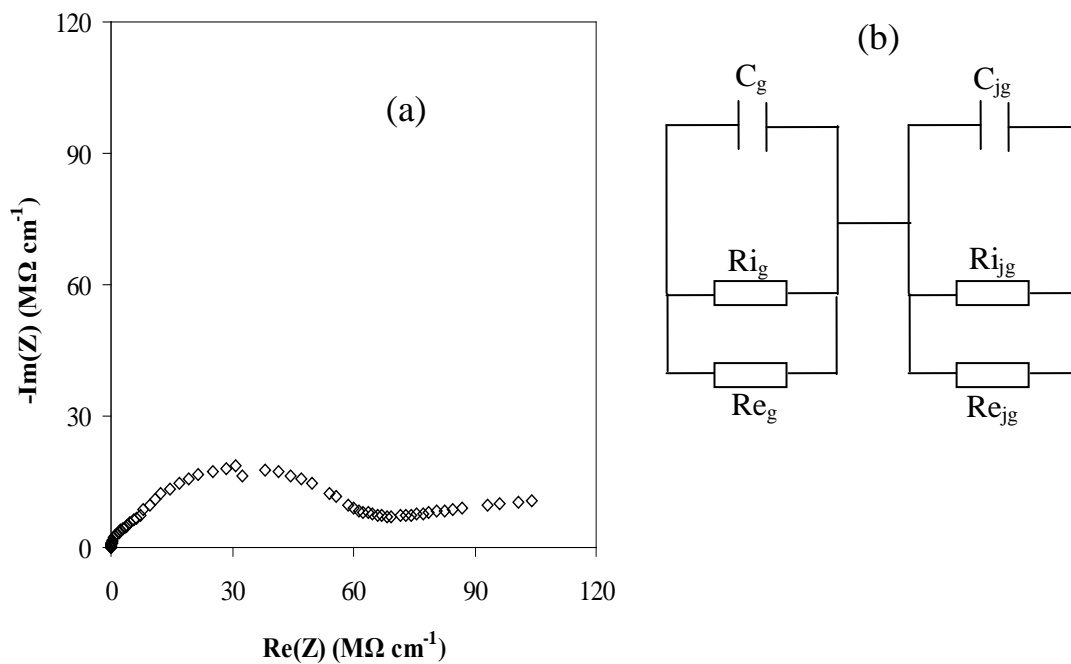


Figure III.4 : (a) Diagramme d'impédance complexe (Nyquist) du système graphite/ LiFePO_4 /graphite et (b) le circuit électrique équivalent à ce système.

Le circuit électrique équivalent à ce système (figure III.4b), se compose de deux éléments en séries, chaque élément se forme de deux résistances et un condensateur en parallèle; les deux résistances traduisent le caractère ionique et électronique de la conduction électrique du matériau. Dans le circuit, C_g et C_{jg}

désignent les capacités de la double couche des grains et des joints des grains respectivement, Re_g et Re_{jg} sont les résistances électroniques des grains et des joints des grains respectivement et Ri_g et Ri_{jg} représentent les résistances ioniques des grains et des joints des grains respectivement. Ce comportement est généralement rencontré pour les systèmes polycristallins conducteurs mixtes [9].

III.1.2. Caractérisations de $Li_{0.99}M_{0.01}FePO_4$ (M : B, Nb)

a) Caractérisation par DRX

Selon des travaux publiés par certains chercheurs [10,11], la substitution partielle du Li^+ monovalent par un ion de valence supérieure (Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) peut contribuer à l'amélioration de la conductivité électronique de $LiFePO_4$. Dans ce contexte, nous avons préparé et étudié des composés $Li_{0.99}M_{0.01}FePO_4$ (avec $M = B$ ou Nb). Il est à noter qu'à notre connaissance le substituant B^{3+} n'a été jamais utilisé dans ce type de matériaux jusqu'à ce jour. Le matériau $Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO_4$ a été utilisé, dans cette partie, à titre de référence pour évaluer l'effet du bore sur la conductivité électrique du matériau élaboré.

Les deux composés $Li_{0.99}M_{0.01}FePO_4$ ($M = B, Nb$) ont été synthétisés par la méthode solide à $650^\circ C$. Les phases ainsi obtenues sont pures et de structure olivine (Figure III.5).

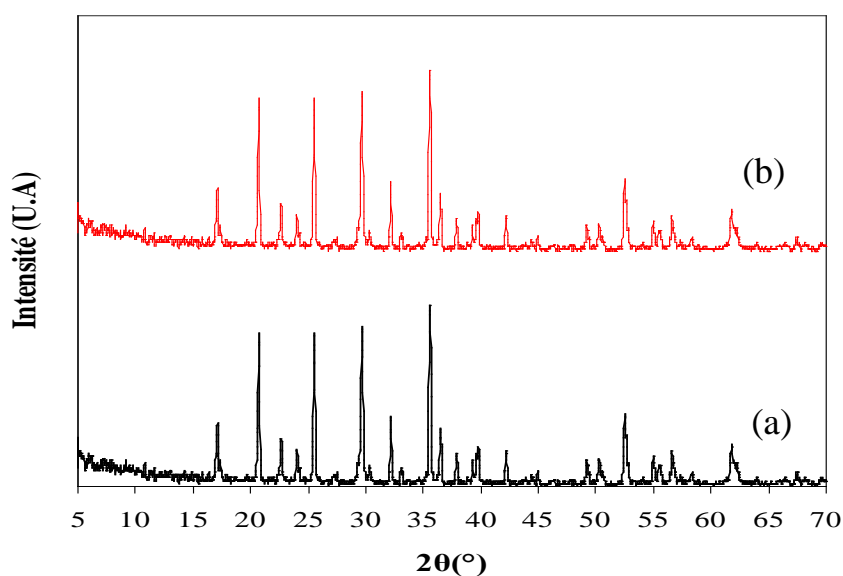


Figure III.5 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de (a) $Li_{0.99}B_{0.01}FePO_4$ et (b) $Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO_4$.

b) Mesure de la conductivité électrique

Les digrammes d'impédance des échantillons $\text{Li}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{FePO}_4$ préparés par la méthode solide sont présentés sur la figure III.6. Les valeurs de la conductivité électrique de ces deux composés sont respectivement $1.7 \cdot 10^{-8}$ et $3.2 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Soit une amélioration de la conductivité par rapport à celle de LiFePO_4 d'un facteur de 0.42 et 2 respectivement. Ces valeurs montrent l'effet du procédé de substitution sélective sur la conductivité électrique relativement faible. En effet, l'amélioration de conductivité électrique par ce procédé n'est pas définitivement élucidée [12,13].

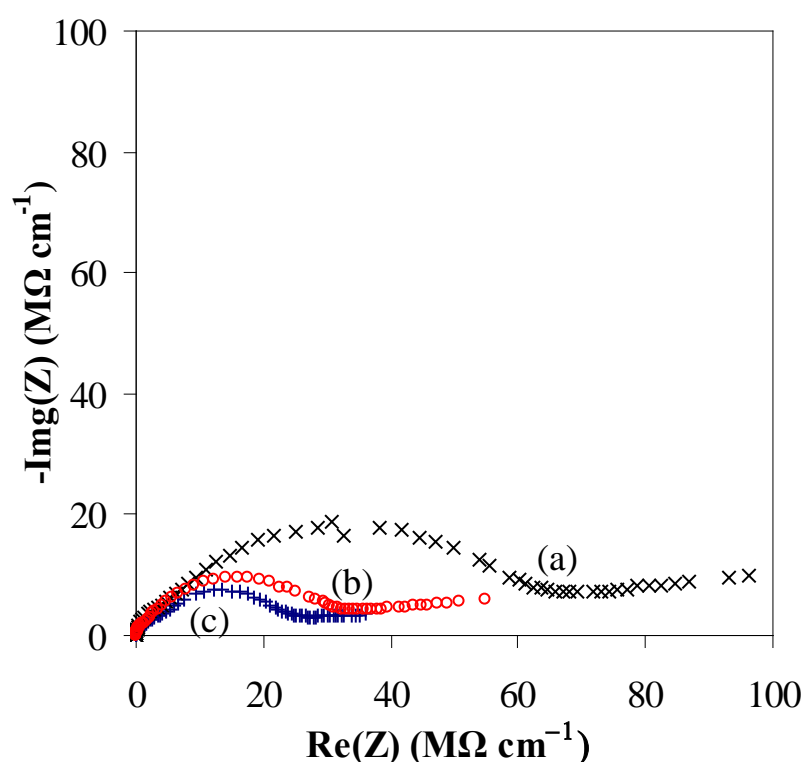


Figure III.6 : Diagrammes d'impédance de (a) LiFePO_4 (b) $\text{Li}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{FePO}_4$ et (c) $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{FePO}_4$.

D'autre part, dans notre cas d'étude, nous avons constaté que l'effet du B^{3+} est moins prononcé que celui du Nb^{5+} . Ceci peut être lié à la différence de valeurs entre le bore et le niobium. Ce dernier est susceptible de créer un nombre plus important de trous d'électrons, pour un même taux de substitution, en engendrant ainsi une meilleure conductivité électronique. Le même résultat a été noté dans d'autres travaux en comparant l'effet du niobium à celui d'autres cations de substitution [8].

III.2. Synthèse par le procédé sol-gel

Comme signalé plus haut, une des méthodes prometteuses de synthèse de LiFePO_4 est la technique sol-gel. En effet, cette voie de chimie douce permet l'obtention des particules nanométriques et recouvertes d'un film de carbone dont la source est engagée avec les réactifs. Ces deux paramètres (particules nanométriques et présence de carbone résiduel) pourraient jouer un effet très positif sur les valeurs de la conductivité électrique.

III.2.1. Effet de la source du fer

a) Caractérisation par DRX

Dans ce cadre, et dans une première série d'expérience, nous avons préparé la phase LiFePO_4 olivine par voie sol-gel en utilisant deux sources de fer : le nitrate et le citrate de fer ferrique. Le rapport entre les concentrations des ions Fe^{3+} et celle des ions citrate a été maintenu constant ($\text{Fe}^{3+}:\text{citrate} = 1:2$) en faisant varier la concentration de l'acide citrique dans le mélange réactionnel.

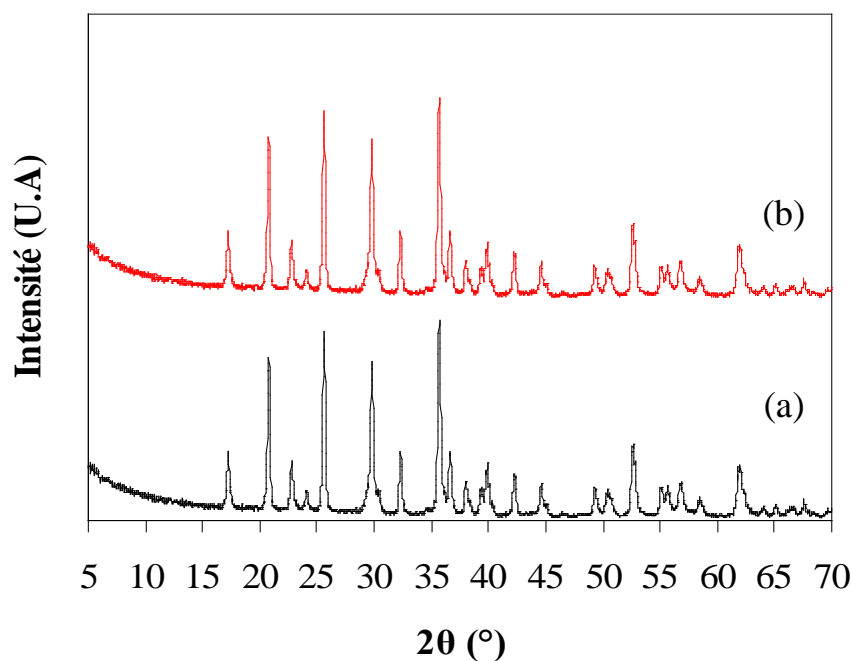


Figure III.7. Diffractogrammes de rayons X de C-LiFePO_4 préparé par la voie sol-gel en utilisant comme source de fer : (a) le nitrate de fer ferrique et (b) le citrate de fer ferrique.

La comparaison des diffractogrammes obtenus avec la fiche JCPDS (40-1499) du fer lithium phosphate a permis l'identification de la phase obtenue comme étant la triphylite de structure orthorhombique (olivine) de sous groupe Pmnb. Les paramètres de maille de cette phase sont : $a = 6.01 \text{ \AA}$, $b = 10.32 \text{ \AA}$, $c = 4.70 \text{ \AA}$ et $V = 292 \text{ \AA}^3$, ces résultats sont similaires à ceux de la littérature [14]. L'examen des diffractogrammes montre également que la phase obtenue (C-LiFePO₄) est pure (Figure III.7). Notons ici que ces produits sont de couleur noire, ceci est dû à la présence d'une certaine quantité de carbone résiduel qui revête les particules de LiFePO₄.

b) Mesure de la conductivité électrique

La figure III.8 montre les diagrammes d'impédance de ces deux composés décrits au paragraphe précédent. Nous pouvons constater que le matériau synthétisé en utilisant le citrate de fer présente une conductivité de valeur : $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ soit dix fois meilleure que celle du matériau préparé à partir du nitrate de fer ($2.9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$).

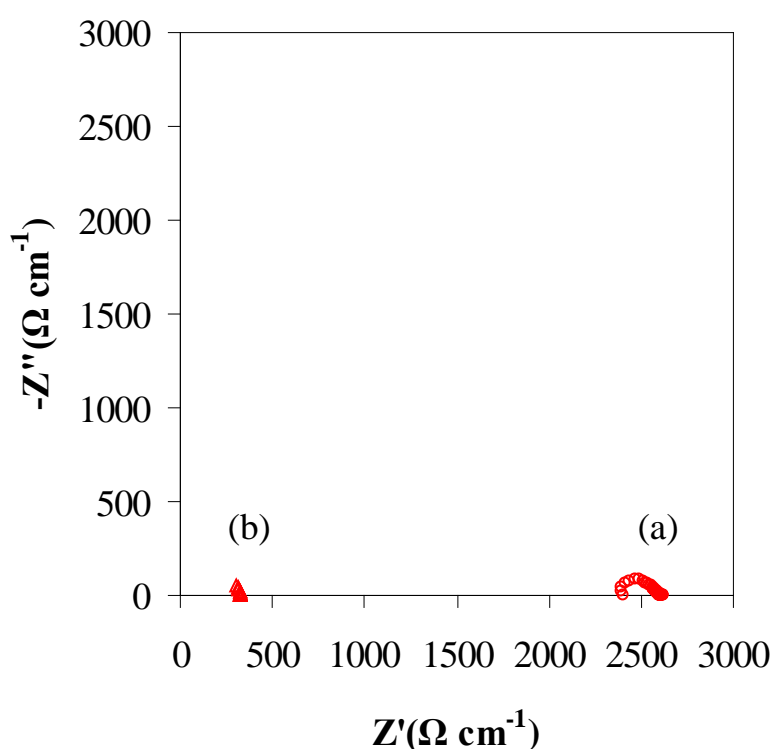


Figure III.8 : Diagrammes d'impédance des composites C-LiFePO₄ préparés par la méthode sol-gel à 650°C avec comme précurseur de fer : (a) le nitrate ferrique et (b) le citrate ferrique.

Ce dernier résultat est vraisemblablement lié au taux du carbone résiduel dans les composites. En effet, l'analyse thermogravimétrique de ces échantillons (figures III.9 et III.10) montre que le premier échantillon, préparé en utilisant le nitrate de fer, contient 8% de carbone résiduel. Alors que le second, dont le précurseur de fer est le citrate de fer, renferme 12% de carbone. Cette différence provient du fait que les ions nitrates peuvent participer à la réaction de pyrolyse, lors de la cristallisation du LiFePO_4 , en dégageant une quantité supplémentaire d'oxyde de carbone en réduisant ainsi une partie de la quantité du carbone résiduel. Cette diminution du taux de carbone dans le composite a pour effet de décroître la conductivité électronique du matériau. Le taux du carbone résiduel dans les matériaux a été déterminé à partir de la perte de masse, due à la combustion du carbone, dans l'intervalle de température entre 400-500°C. Notons également qu'à basses températures ($T < 200^\circ\text{C}$) les courbes de TG montrent un gain de masse. Ceci est dû vraisemblablement à l'oxydation du fer II en fer III selon la réaction

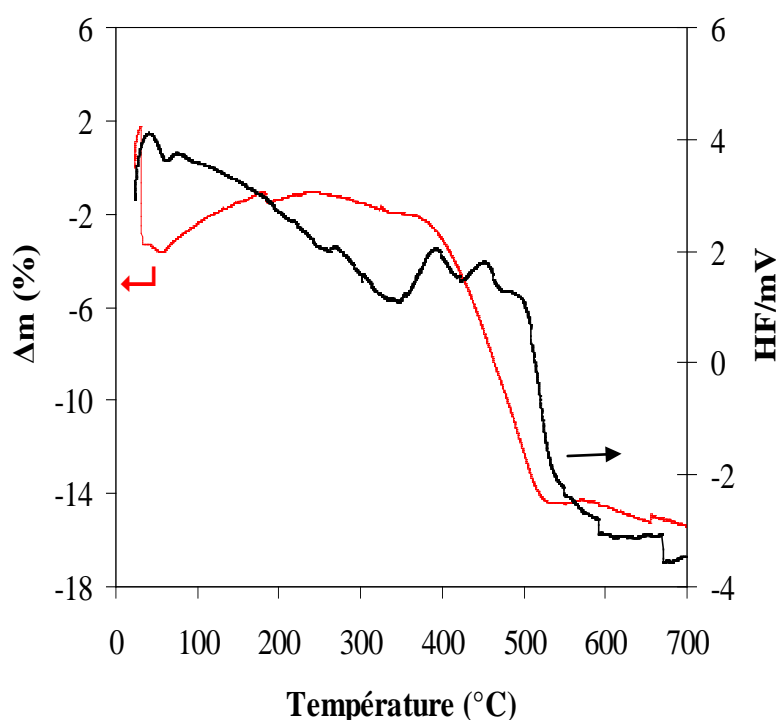
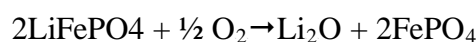


Figure III.9: Courbes typiques d'ATG et d'ATD de C- LiFePO_4 préparé par la méthode sol-gel à 650°C avec comme précurseur de fer : le nitrate ferrique.

Cette variation de poids a été estimée à environ 4%, ce qui est très proche de la valeur théorique (5%).

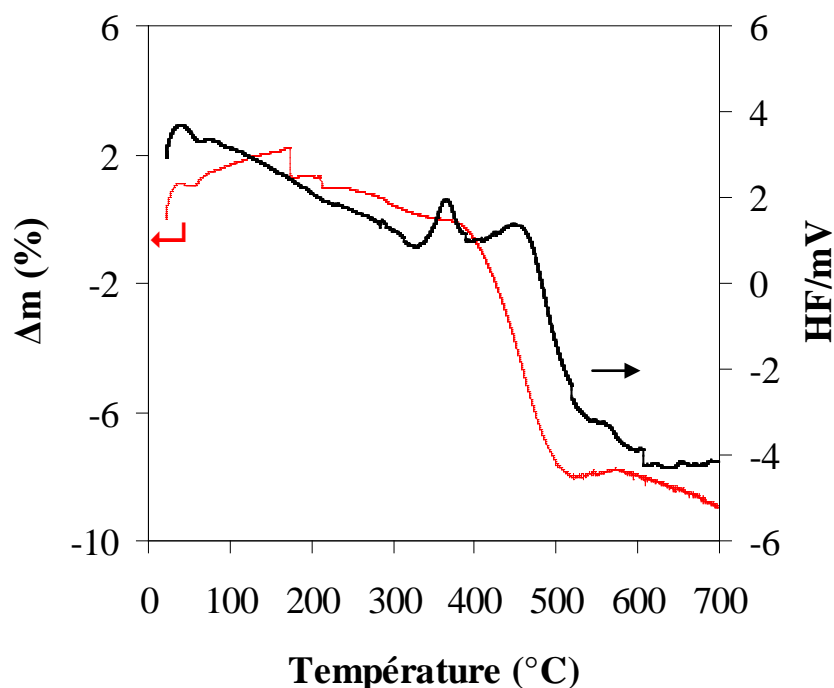


Figure III.10: Courbes typiques d'ATG et d'ATD de C-LiFePO₄ préparé par la méthode sol-gel à 650°C avec comme précurseur de fer : le citrate ferrique.

De ce fait, nous allons utiliser, dans la suite de ce travail, le citrate de fer ferrique (Fe III) en tant que source de fer malgré que les autres sources peuvent présenter d'autres avantages (abondance, faible coût ...).

III.2.2. Effet de la température de cristallisation

a) Caractérisation par DRX

La température de cristallisation semble avoir un effet marquant sur les propriétés électriques et électrochimiques des matériaux préparés. Pour étudier cet effet nous avons préparé des composites C-LiFePO₄ à 600, 650 et 675°C. Notons que pour ce type de matériau, la phase olivine s'obtient généralement à environ 650°C [14,15]. Au dessous de 600°C la phase obtenue est mal cristallisée et le carbone

résiduel obtenu à ces faibles températures présente une conductivité électronique très limitée.

Cependant, l'utilisation des températures supérieures à 700°C exige des accessoires spécifiques que nous ne disposons pas au laboratoire. De ce fait, nous avons limité notre étude à l'intervalle de température entre 600 et 675°C.

La figure III.11 regroupe les diffractogrammes de DRX des composites C-LiFePO₄ obtenus à ces trois températures. Les phases obtenues pour ces trois températures donnent la structure olivine avec une très bonne cristallinité. Ainsi, aucune autre phase, cristalline ou amorphe, n'a pu être observé malgré que ces composites contiennent une quantité non négligeable de carbone résiduel.

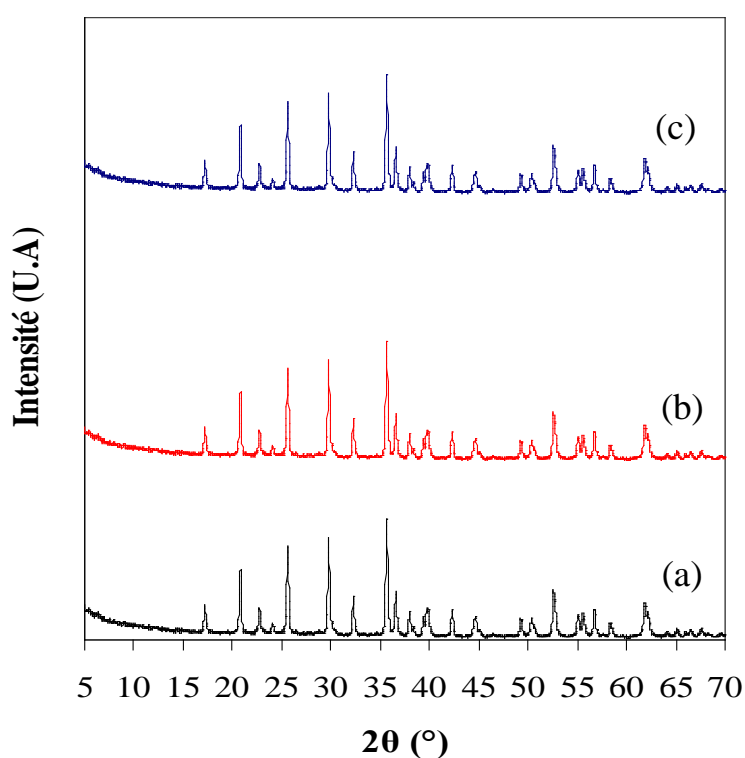


Figure III.11 : Diffractogrammes de rayons X des composites C-LiFePO₄ cristallisés à : (a) 600°C, (b) 650°C et (c) 675°C.

b) Mesure de la conductivité électrique

Les résultats des mesures de la conductivité électrique des échantillons préparés à différentes températures sont représentés sur la figure III.12. L'échantillon C-LiFePO₄ cristallisé à 600°C présente une conductivité électrique de $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Cette valeur montre l'efficacité de cette approche (voie sol-gel plus composite C-LiFePO₄) sur l'amélioration de la conductivité électronique du matériau. En effet, cette amélioration représente quatre ordres de grandeur (10⁴) par rapport à la valeur de la conductivité de LiFePO₄ préparé par la méthode solide. Ceci est dû principalement à la présence d'une certaine quantité de carbone résiduel, nettement meilleur conducteur électronique, dans l'échantillon [16,17].

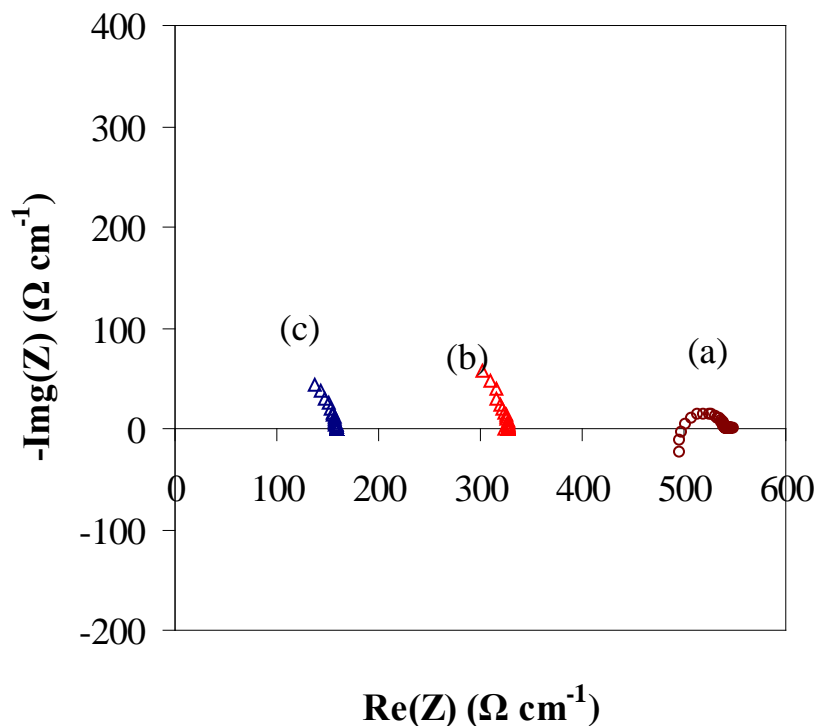


Figure III.12 : Diagrammes d'impédance des composites C-LiFePO₄ cristallisés à : (a) 600°C, (b) 650°C et (c) 675°C (Nb. le diagramme (a) est divisée par 5).

Ainsi la taille des particules, étant plus petite (nanométrique) dans le cas du sol-gel, joue également un rôle sur les valeurs de la conductivité électrique. Ce dernier effet peut être expliqué par la réduction des parcours moyens, parcourus par les porteurs de charges, suite à cette réduction de taille des particules [16,17].

Par élévation de la température de cristallisation de C-LiFePO₄ à 650°C puis à 675°C, la conductivité électrique atteint les valeurs $2.3 \cdot 10^{-3}$ et $4.8 \cdot 10^{-3}$ S cm⁻¹

respectivement. Nous pouvons constater une amélioration de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température de cristallisation.

En effet, lorsqu'on élève la température de 50 degrés (entre 600 et 650°C), la conductivité électrique est environs 8 fois meilleure. Cependant, pour la température de cristallisation de 675°C, la conductivité électrique est seulement doublée par rapport à celle de l'échantillon préparé à 650°C. Bien que la conductivité augmente avec la température, cette variation n'est pas linéaire. La variation moyenne de conductivité est de l'ordre de $0.16 \text{ S cm}^{-1} \text{ degré}^{-1}$ dans l'intervalle 600-650°C et devient de $0.08 \text{ S cm}^{-1} \text{ degré}^{-1}$ entre 650 et 675°C. L'augmentation de la conductivité électrique de C-LiFePO₄ avec la température de cristallisation est vraisemblablement liée à la conductivité du carbone résiduel qui s'améliore avec la température de pyrolyse [14-16].

III.2.3. Effet du dopage

a) Caractérisation par DRX

Suite aux résultats précédents qui montre l'effet apporté par la méthode sol-gel et celui du dopage par un ion M^{n+} ($n > 1$) sur la conductivité électrique des phases C-LiFePO₄, nous avons tenté de voir. L'effet de ces deux approches ensemble. Dans cette partie, nous avons préparé, à 650°C, des composantes C-Li_xM_{1-x}FePO₄ ($M = B$, $x = 0.005, 0.01, 0.02$) par voie sol-gel. En gardant fixe les autres paramètres. Ainsi, le composite C-Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO₄ a été préparé dans les mêmes conditions à fin d'être utilisé comme référence. Les échantillons ainsi préparés sont caractérisés systématiquement par DRX. Leurs diffractogrammes sont similaires (Figure III. 13) à celui de l'échantillon non dopé C-LiFePO₄ synthétisé dans les mêmes conditions, montrant ainsi que les phases obtenues sont pures.

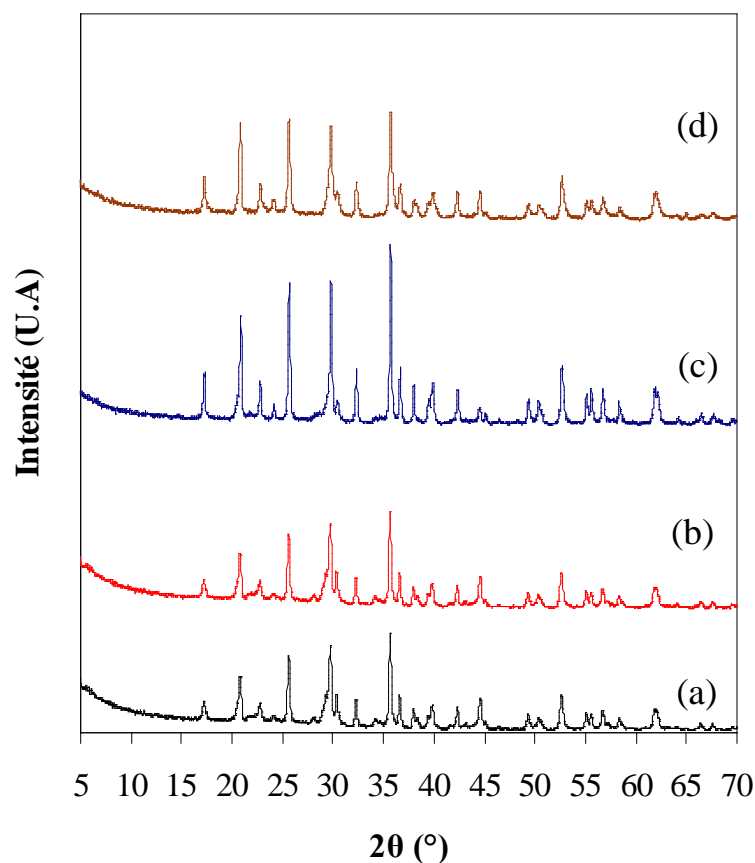


Figure III. 13 : Diffractogrammes de rayons X des composites préparées par sol-gel à 650°C C-Li_xM_{1-x}FePO₄ : (a) C-Li_{0.99}Nb_{0.1}FePO₄, (b) C-Li_{0.995}B_{0.05}FePO₄, (c) C-Li_{0.99}B_{0.01}FePO₄ et (d) C-Li_{0.98}B_{0.02}FePO₄.

b) Mesure de la conductivité électrique

La figure III.14 regroupe les diagrammes d'impédance complexe de ces composites C-Li_xM_{1-x}FePO₄. Ces diagrammes montrent que le composite C-Li_{0.99}B_{0.1}FePO₄ présente la meilleure conductivité électrique. Les valeurs de la conductivité électrique de ces composites sont assemblées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les valeurs de conductivité électrique des composites Li_xM_{1-x}FePO₄ et C-Li_xM_{1-x}FePO₄ préparées par la méthode sol-gel et cristallisés à 650°C.

C-LiFePO ₄	C- Li _{0.995} B _{0.05} FePO ₄	C-Li _{0.99} B _{0.01} FePO ₄	C-Li _{0.98} B _{0.02} FePO ₄	C- Li _{0.99} Nb _{0.1} FePO ₄
-----------------------	---	--	--	--

$2.7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$5.7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$4.5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

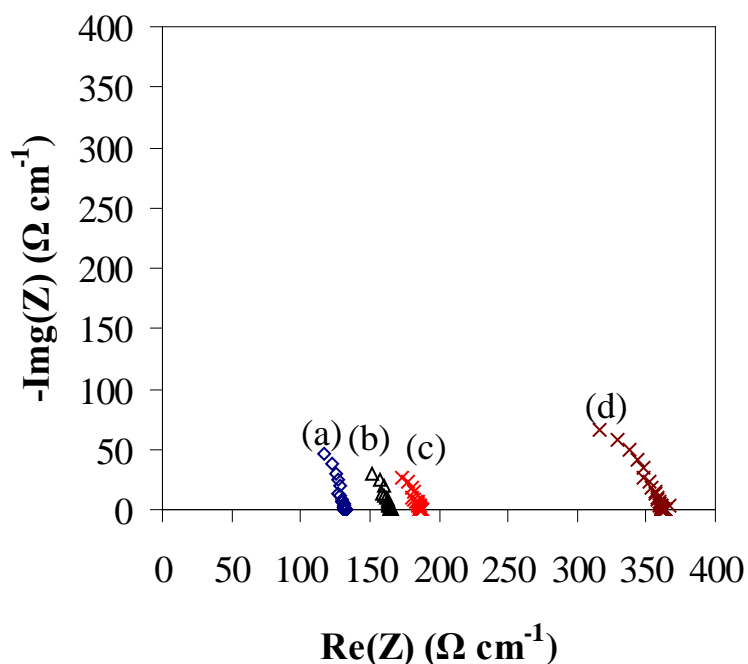


Figure III. 14 : Diagramme d'impédance des composites $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-x}\text{FePO}_4$:
 (a) $\text{C-Li}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{FePO}_4$, (b) $\text{C-Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.1}\text{FePO}_4$, (c) $\text{C-Li}_{0.98}\text{B}_{0.02}\text{FePO}_4$
 et (d) $\text{C-Li}_{0.995}\text{B}_{0.05}\text{FePO}_4$.

Nous pouvons constater, tout d'abord, que pour $x = 0.005$ la conductivité électrique est comparable à celle de C-LiFePO_4 non dopé. Tandis que, pour $x = 0.01$, la conductivité électrique augmente de deux fois et demi (2.5). Cependant, cette conductivité diminue pour $x = 0.02$. Ce résultat est similaire à celui reporté par Wang et al. [18] pour $M = \text{Mg}$. Le mécanisme responsable de ce phénomène n'est pas encore mis en évidence. Notons aussi que la conductivité de $\text{C-Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.1}\text{FePO}_4$ est environ deux fois supérieure à celle de C-LiFePO_4 . Ce résultat est comparable avec celui de Delacourt et al. [8]. D'autre part, en comparant les valeurs de la conductivité électrique obtenues pour le même taux de substitution ($x = 0.01$) de B et Nb, il semble que le bore donne une meilleure conductivité dans nos conditions de travail. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la dispersion du bore est meilleure que celle du Niobium. Nous rappelons que pour le cas de la méthode de synthèse à l'état solide, c'est plutôt l'inverse de ces résultats qui a été obtenu (§ III.1).

III.2.4. Effet de la quantité du carbone résiduel

a) Caractérisation par DRX

Un autre paramètre, le taux du carbone résiduel dans le composite C-LiFePO₄, peut également influencer la conductivité électrique de ce type de matériaux. Il est à noter que l'augmentation du taux du carbone résiduel influe négativement sur la capacité spécifique du composite C-LiFePO₄. De ce fait, ce taux doit être limité à quelques pourcents. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet de ce paramètre en faisant varier le rapport molaire Fe : citrate de 1 : 2 à 1 : 3, soit en augmentant la quantité de la source de carbone engagé d'environ 15 % (wt.). Même à ce taux élevé de la source du carbone engagé, les diffractogrammes obtenus sur poudres cristallisées à 650°C ne montrent aucune autre phase que la phase olivine (Figure III.15).

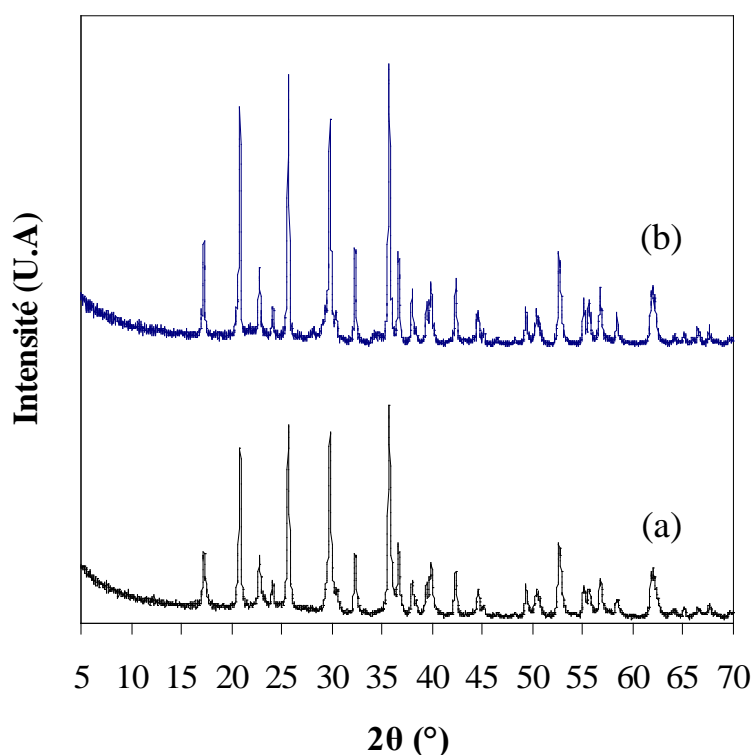


Figure III. 15: Diffractogrammes de rayons X des composites C-LiFePO₄ : (a) Fe : citrate = 1 : 3 et (b) Fe : citrate = 1 : 2.

b) Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique des échantillons étudiés s'améliore d'environ 2.6 fois ($6.0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) avec l'augmentation de taux de la source de carbone (Figure III.16). Cette amélioration est probablement due au taux de carbone résiduel qui est fonction du taux de sa source engagée dans le mélange réactionnel.

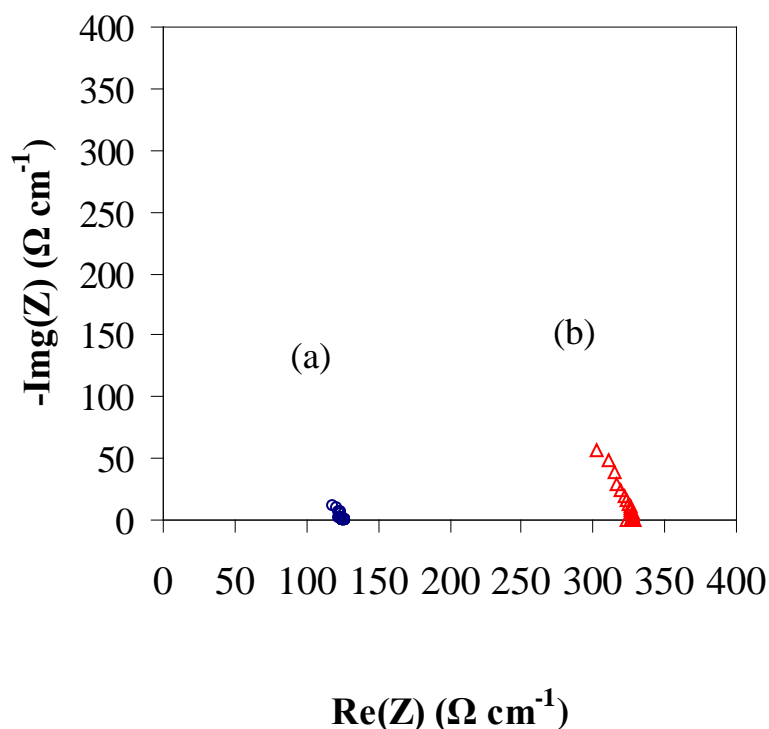


Figure III.16 : Diagrammes d'impédance des composites C-LiFePO₄ avec le rapport Fe: citrate, engagés dans le mélange réactionnel, égal à : (a) 1:3 et (b) 1:2.

III.3. Détermination de la taille

Une estimation de la taille des grains des particules peut être faite à l'aide de la méthode de Scherrer [19] basée sur l'élargissement des pics de diffraction des rayons X lié à la taille des cristallites :

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

avec : D_{hkl} : représente la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

k : un facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

λ : la longueur d'onde des rayons X.

β : représente la largeur à mi-hauteur de la raie correspondante au plan (hkl) en radians centrée à 2θ dans le diagramme de diffraction.

θ : angle de diffraction des plans (hkl).

Les produits de la synthèse sol-gel ($C\text{-LiFePO}_4$ et $C\text{-Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$) sont des composites nanométriques de taille moyenne de particules d'environ 40 nm. Ce résultat soutenu par l'analyse MET, est en accord avec ceux de la littérature [20]. La figure III.17 montre deux photos relatives à la poudre de $C\text{-Li}_{0,99}\text{B}_{0,01}\text{FePO}_4$ pour deux agrandissements différents. Elle montre aussi que la poudre de cet échantillon est composée des particules primaires nanométriques qui sont légèrement agglomérées.

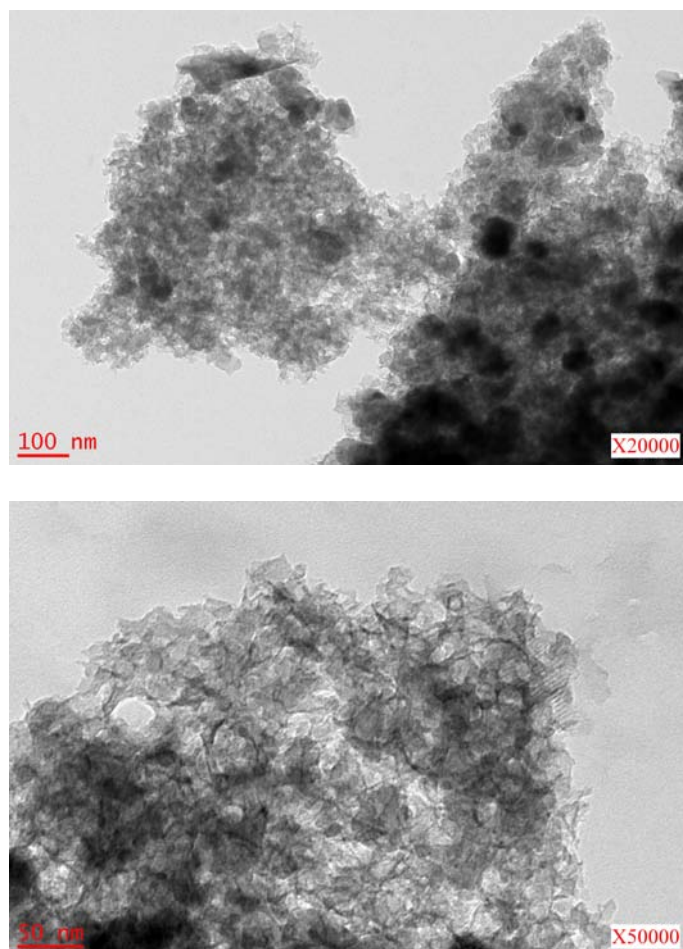


Figure III.17 : Micrographe de MET des particules du composite $C\text{-Li}_{0,99}\text{B}_{0,01}\text{FePO}_4$.

III.4. Etude électrochimique

III.4.1. Voltampérométrie cyclique

La figure III.18 présente une courbe typique (deux cycles) de voltammétrie cyclique de l'électrode de travail à base de C-LiFePO₄ par rapport à Ag/AgCl dans la cellule :

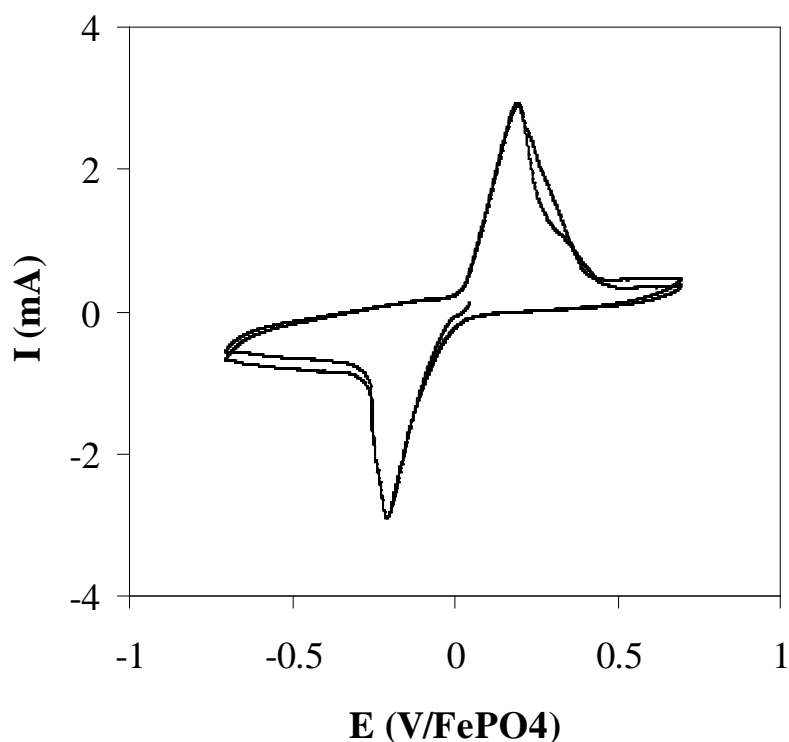
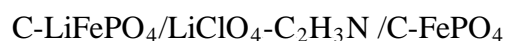


Figure III.18 : Voltammogrammes cycliques de la cellule : C-LiFePO₄/C/LiClO₄-C₂H₃N /FePO₄ enregistré à une température ambiante et avec une vitesse de balayage $v_b = 5 \text{ mV/s}$.

Pendant le balayage anodique, les ions Li⁺ sont extraits de la structure de LiFePO₄ selon la réaction :



Cette réaction électrochimique engendre un pic d'oxydation situé à 0.2 V/Ag/AgCl, traduisant cette réactivité du matériau actif dans ces conditions. Lorsque le potentiel a

été numérisé de 0.6 à -0.6 V, un pic de réduction est apparu à -0.2 V/Ag/AgCl, correspond à l'insertion du lithium dans la structure LiFePO₄. Ce résultat de la voltammétrie prouve en particulier que les réactions d'oxydation et de réduction de LiFePO₄ sont possibles, ce qui est la base d'une cellule rechargeable. Ainsi, les courants anodique et cathodique engendrés sont relativement élevés (3 mA g⁻¹) ce qui permet d'effectuer des décharges et recharges relativement rapides.

III.4.2 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III.19 présente un diagramme d'impédance de la cellule LiFePO₄/LiClO₄/FePO₄ enregistré à la température ambiante. L'intersection de la boucle à l'axe Re(Z) à très haute fréquence correspond à la résistance ohmique (R_e), qui représente la résistance de l'électrolyte. Le demi-cercle dans la gamme de hautes et moyennes fréquences traduit le phénomène de transfert de charge (R_{tc}) entre l'électrolyte et le matériau actif qui a pour valeur égale à $\frac{RT}{nF}$; cette résistance de transfert de charges est déterminée à partir de l'intersection de cette dernière boucle avec l'axe des réels. Ce résultat montre que la cinétique de la réaction de transfert de charge : $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ est relativement rapide.

La densité du courant d'échange peut être calculée à partir de la relation :

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_{tc}A}$$

où R représente la constante des gaz parfait, T la température absolue, n le nombre d'électron mis en jeu (n = 1), F le Faraday (96485.3415 C) et A la surface réelle de l'électrode LiFePO₄. Néanmoins, la détermination de la valeur fictive de A est très délicate [21]. De ce fait, on utilise parfois la valeur de la surface géométrique pour la détermination de la densité du courant d'échange. La densité du courant d'échange, ainsi déterminé, est de $1.03 \cdot 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$. Ce résultat soutient celui obtenu par voltammétrie cyclique à balayage, indiquant la possibilité d'utiliser ce type de cellules électrochimiques avec des régimes relativement rapides.

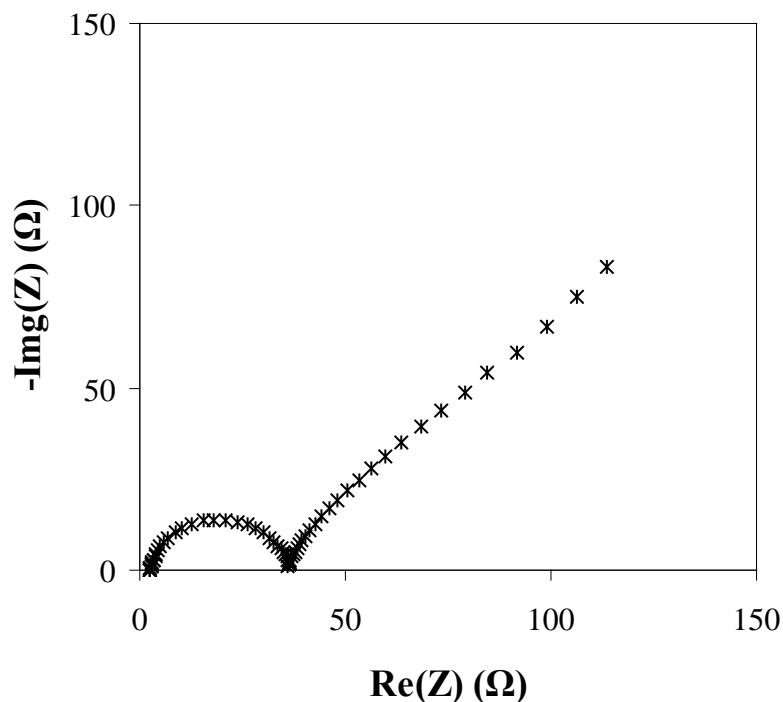


Figure III.19 : Diagramme d'impédance de la cellule C-LiFePO₄/LiClO₄/FePO₄.

D'autre part, la partie linéaire, apparue sur le spectre d'impédance à basse fréquences, de pente égale à 1, est associée à la diffusion semi-infinie des ions Li⁺ dans les particules du matériau actif. Le coefficient de diffusion D dans l'électrode LiFePO₄ peut être calculé à partir de l'équation [22] :

$$D = \frac{R^2 T^2}{2n^4 F^4 A^2 C^2 \sigma^2}$$

où A est l'aire de surface de l'électrode, C est la concentration des ions de lithium dans l'électrode LiFePO₄ et σ est une constante déduite de l'impédance de Warburg :

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2}$$

avec ω est la fréquence angulaire. En effet, la représentation de la partie réelle de l'impédance (Re(Z)) ou celle de la partie imaginaire (Im(Z)) en fonction de $\omega^{-1/2}$ permettent la détermination de σ à partir des pentes de ces droites (figure III.20). La valeur du coefficient de diffusion de Li⁺, dans les conditions de nos expériences est de $8.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est très proche à celle de la littérature [21,23].

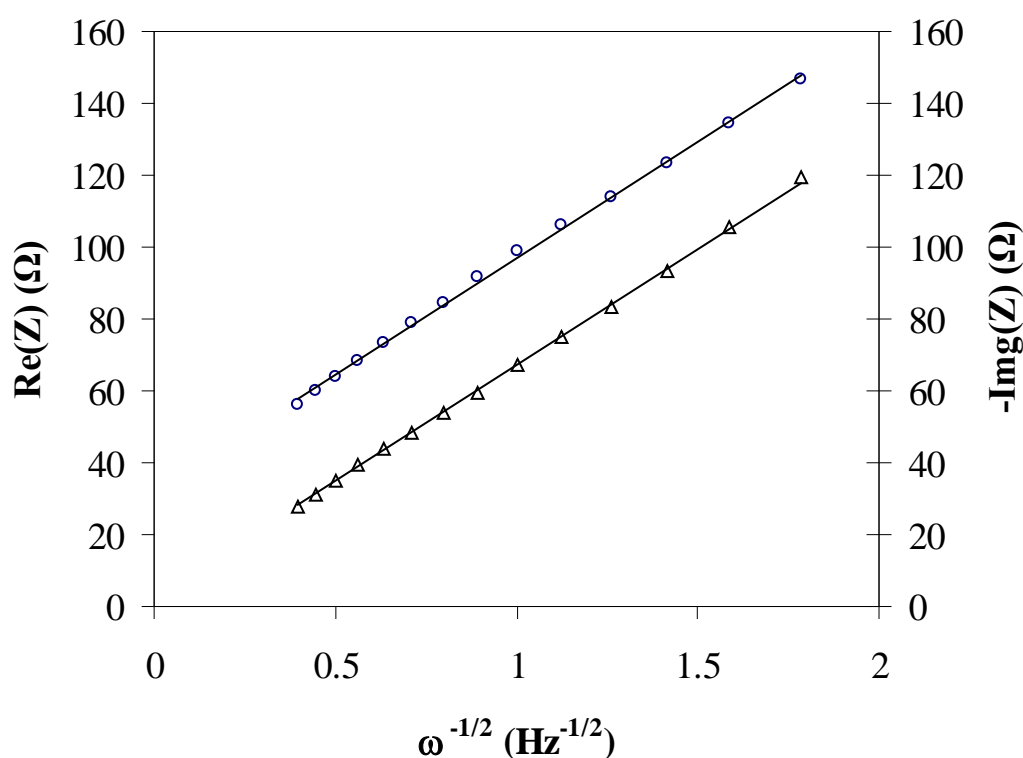
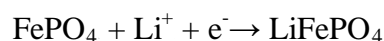


Figure III.20: Représentations des parties réelle (Re) et imaginaire de l'impédance en fonction de $\omega^{-1/2}$ à basses fréquences de l'électrode à base de C-LiFePO₄.

Afin de déterminer les performances électrochimiques du matériau étudié (C-Li_{0.99}B_{0.01}FePO₄), nous l'avons utilisé comme matériau actif de la cathode d'une pile d'anode en lithium métallique. Cette pile Li-métal a été étudiée sous atmosphère contrôlée (Ar) en prenant les précautions d'éliminer au préalable l'oxygène, l'azote et l'humidité. La figure III.21 montre une courbe typique de l'évolution de la force électromotrice (f.é.m.) en fonction de la capacité recueillie expérimentalement lors de la première décharge, après une charge complète, en régime 0.1 C de la pile Li-métal de cathode à base de C-Li_{0.99}B_{0.01}FePO₄. Cette courbe présente un palier situé à environ 3.4 V/Li/Li⁺ correspondant à la réaction de réduction du couple redox Fe²⁺/Fe³⁺ du matériau actif selon la réaction :



La capacité expérimentale recueillie de cette cellule électrochimique lors de décharge a pour valeur, rapportée à l'unité de la masse active cathodique, égale à 160 mAh g⁻¹.

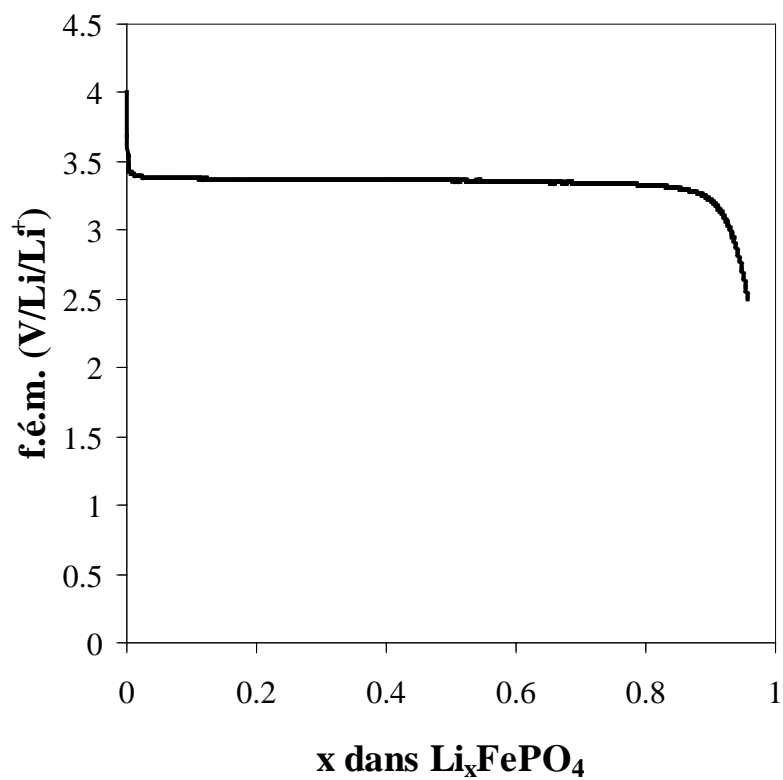


Figure III.21: Courbe de la première décharge galvanostatique, à 0.1 C, de la pile Li/ C-Li_{0.99}B_{0.01}FePO₄ à température ambiante.

Références

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1609.
- [2] A.S. Andersson, J.O. Thomas, B. Kalska, L. Haggstrom, Electrochem. Solid State Lett. 3 (2000) 66.
- [3] A.S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J.O. Thomas, Solid State Ionics 130 (2000) 41.
- [4] D.Wang, H. Li, Z. Wang, X. Wu, Y. Sun, X. Huang, L. Chen, J. Solid State Chem. 177 (2004) 4582.
- [5] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, J. Power Sources 119–121 (2003) 252.
- [6] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A224.
- [7] M. Takahashi, Sh. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, J. Power Sources 97–98 (2001) 508.
- [8] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, Solid State Ionics 177 (2006) 333.
- [9] J. Jamnik, Solid State Ionics 157 (2003) 19.
- [10] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, Nat. Mater. 2 (2002) 123.
- [11] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, Mater. Lett. 59 (2005) 2361.
- [12] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, Nat. Mater. 3 (2004) 147.
- [13] H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1553.
- [14] S.B. Lee, I. C. Jang, H.H. Lim, V. Aravindan, H.S. Kim, Y.S. Lee, J. Alloys Compd 49 (2010) 668.
- [15] L. Wang, G.C. Liang, X.Q. Ou, X.K. Zhi, J.P. Zhang, J.Y. Cui, J. Power Sources 189 (2009) 423.
- [16] K.F. Hsu, S.Y. Tsay, B.J. Hwang, J. Mater. Chem. 14 (2004) 2690.
- [17] E.M. Jin, B. Jin, D.K. Jun, K.H. Park, H.B. Gu, K.W. Kim, J. Power Sources 178 (2008) 801.
- [18] G.X. Wang, S. Needham, J. Yao, J.Z. Wang, R.S. Liu, H.K. Liu, J. Power Sources 159 (2006) 282.

- [19] R.A.Young, the Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993, p167.
- [20] M. Konarova, I. Taniguchi, J. Power Sources 195 (2010) 3661.
- [21] F. Gao, Z. Tang, Electrochim. Acta 53 (2008) 5071.
- [22] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Wiley, New York, 1980, p 213.
- [23] H. Liu, C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, Y.P. Wu, H.Q. Wu, J. Power Sources 159 (2006) 717.

Conclusion

Des phases pures à base de LiFePO_4 et de bonne cristallinité ont pu être obtenues par la voie sol-gel. La taille nanométrique des particules des produits de synthèse a été estimée par la relation de Scherrer et confirmé à l'aide de l'analyse par microscopie électronique à transmission.

La présence d'environ 12% wt. de carbone résiduel sur la surface des nanocristaux de LiFePO_4 améliore considérablement la conductivité électronique qui passe de $1.2 \cdot 10^{-8}$ (synthèse par voie solide) à $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ soit une amélioration d'un facteur de l'ordre de 10^5 .

L'effet de la température de cristallisation a également été étudié. Pour des températures de cristallisation inférieure à 600°C l'obtention de LiFePO_4 de structure olivine n'a pas pu être possible ainsi que la conductivité électrique du carbone résiduel obtenu dans ces conditions est très faible. Au-delà de 600°C , la conductivité électrique augmente avec la température de cristallisation et ceci malgré que le taux de carbone résiduel diminué. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la qualité du carbone est meilleure (graphitisation).

La substitution partielle sélective de 1% mol de Li^+ par des cations de valence supérieure (B^{3+}) nous a permis d'obtenir un matériau $\text{C-Li}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{FePO}_4$ de conductivité électrique encore plus importante ($\sigma = 5.7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).

Ce dernier matériau a été utilisé comme cathode dans la cellule $\text{C-Li}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{LiClO}_4\text{-C}_2\text{H}_3\text{N}/\text{FePO}_4$. Il présente des performances électrochimiques prometteuses, en particulier, une résistance de transfert de charge relativement faible engendrant ainsi des courants cathodique et anodique assez élevés. Ces performances lui confèrent la possibilité d'un fonctionnement adéquat lors des cycles de décharges et recharges avec des régimes rapides.

Les performances de cette électrode positive peuvent être améliorées si celle-ci est associée à une électrode négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui assure également un bon fonctionnement dans les mêmes conditions et avec des régimes de décharge-charge encore plus rapides.