

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de **Doctorat Sciences**

Spécialité: **Chimie**

Option: **Chimie appliquée**

Par: **Amel SALAMANI**

Thème

**Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode
pour générateurs électrochimiques**

Soutenue publiquement le : **12 / 05 / 2018** devant le jury composé de:

A. Azizi	Professeur	Université de F. Abbas-Sétif 1	Président
A. Merrouche	Professeur	Université de M. Boudiaf-M'sila	Rapporteur
L. Telli	Professeur	Université de M. Boudiaf-M'sila	Co-rapporteur
A. Zouaoui	Professeur	Université de F. Abbas-Sétif 1	Examineur
L. Zerroual	Professeur	Université de F. Abbas-Sétif 1	Examineur
A. Dakhouche	Maître de Conférences A	Université de M. Boudiaf-M'sila	Examineur

À la mémoire de mon père

À ma mère

À ma petite famille

À mes frères et sœurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Inorganique (LMI) à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, sous la direction de Monsieur Pr. A. Merrouche et Monsieur Pr. L. Telli

Je remercie en premier lieu mon Directeur de thèse, Monsieur A. Merrouche Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila qui m'a suivi tout au long de ma thèse. Je suis très reconnaissante pour ses directives et ses conseils judicieux qu'il m'a transmis pendant mes années d'inscription en doctorat.

J'aimerais également remercier Monsieur L. Telli Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila co-directeur de thèse, pour son aide précieux, sa disponibilité et surtout son encouragement.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur A. Azizi, Professeur à l'Université Ferhat de Abbas de Sétif 1 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais remercier les membres du jury, Monsieur A. Zouaoui, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, Monsieur L. Zerroual, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1 et Monsieur A. Dakhouche, Maître de Conférences A à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier le Pr. P. Gómez-Romero, du Centre d'Investigation en Nanoscience et Nanotechnologie à Barcelone, Espagne de m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire afin de réaliser la partie électrochimique ainsi que Mademoiselle Z. Caban Huerta pour son aide et sa disponibilité au niveau de ce même laboratoire.

Je n'oublierai de remercier le Pr. S. Kaliaguine et le Dr. B. Nohair du Département de génie chimique, Université Laval au Québec, Canada, pour leurs aides à l'obtention des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et leurs assistances dans l'acquisition des images MET. Je remercie également le Pr. S. Hamoudi du Département des sciences du sol et Génie agroalimentaire, Université Laval au Québec, Canada, pour son aide à acquérir les diagrammes de DRX.

Je tiens à remercier tous les membres des équipes du laboratoire LMI, ainsi que tous les ingénieurs du laboratoire de chimie et tous ceux qui m'ont aidé.

Enfin, je remercie mon mari qui m'a adossé et encouragé fortement pendant les périodes les plus dures. Un grand merci à ma mère, mes sœurs et mes frères pour leurs soutiens et leurs appuis, j'aimerais souligner ma reconnaissance à toutes les personnes qui me sont chères.

Table des matières

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	v
Introduction.....	01
CHAPITRE I: Les matériaux mésoporeux.....	05
I.1 Généralités.....	05
I.1.1 Les matériaux à porosité régulière.....	05
I.1.2 Les matériaux mésoporeux.....	06
I.2 Synthèse des matériaux mésoporeux.....	07
I.2.1 Définition de tensioactif.....	07
I.2.2 Les différents types des tensioactifs.....	08
I.2.2.1 Les tensioactifs anioniques.....	08
I.2.2.2 Les tensioactifs cationiques.....	09
I.2.2.3 Les tensioactifs zwitterioniques.....	10
I.2.2.4 Les surfactants neutres.....	10
I.2.3 Concentration micellaire critique CMC.....	10
I.2.4 Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux.....	11
I.2.5 Paramètres influençant la structure mésoporeuse.....	13
I.2.6 Élimination du tensioactif.....	13
I.2.6.1 Élimination du tensioactif par extraction chimique.....	12
I.2.6.2 Élimination du tensioactif par extraction chimique suivie d'une calcination....	14
I.2.6.3 Élimination du tensioactif par calcination.....	14
I.3 Matériaux mésoporeux siliciques.....	14
I.3.1 Mesophase silique de type M41S.....	14
I.3.2 Matériaux mésoporeux de Types SBA.....	15
I.3.3 Matériaux mésoporeux de Types KIT.....	16
I.4 Matériaux mésoporeux non siliciques.....	16
I.5 Application des matériaux mésoporeux.....	17
I.6 Références.....	18

CHAPITRE II: Les générateurs électrochimiques au lithium.....	20
II.1 Généralités sur les générateurs électrochimiques au lithium	20
II.2 Les accumulateurs lithium-ion.....	21
II.2.1 Introduction.....	21
II.2.2 Avantages.....	22
II.2.3 Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion.....	23
II.3 Choix des matériaux d'électrodes et d'électrolyte.....	25
II.3.1 L'électrode négative	25
II.3.2 L'électrolyte	26
II.3.3 L'électrodes positives.....	27
II.4 Les principaux matériaux d'électrode positive.....	28
II.4.1 Matériaux à structure de type spinelles.....	28
II.4.2 Les oxydes de métaux de transition lamellaires.....	29
II.4.3 Matériaux de structures polyanioniques.....	30
II.4.3.1 Matériaux à structure de type olivine.....	31
II.4.3.2 Les phosphates de fer.....	33
II.5 Références.....	34
CHAPITRE III: Méthodes expérimentales	36
III.1 Préparation des échantillons.....	36
III.1.1 Synthèses de matériau mésoporeu en utilisant le surfactant SDS.....	36
III.1.2 Synthèses de matériau mésoporeu en utilisant le surfactant CTAB.....	37
III.1.3 Élimination de l'espèce tensioactive.....	38
III.2 Les techniques de caractérisation physico-chimique.....	38
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.2.2 Mesures texturales.....	40
III.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
III.2.4 Microscopie électronique à transmission (MET).....	42
III.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	43
III.2.6 Analyse thermique.....	44
III.2.7 Spectroscopie d'absorption atomique.....	44
III.3 Les techniques de caractérisation électrochimique.....	45
III.3.1 Voltampérométrie cyclique (CV).....	45
III.3.2 Chronopotentiométrie	47

III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	48
III.4 Réalisation des cellules électrochimiques.....	50
III.5 Références.....	52
CHAPITRE IV: Caractérisation physico-chimique.....	53
IV.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	53
IV.2 Caractérisation par volumétrie d'azote.....	54
IV.3 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage.....	57
IV.4 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à transmission.....	60
IV.5 Caractérisation optique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	61
IV.6 Analyse thermique.....	63
IV.7 Analyse par la spectroscopie d'absorption atomique.....	66
IV.8 Conclusion.....	66
IV.9 Références.....	68
CHAPITRE V: Caractérisation électrochimique.....	70
V.1 Mesure de la conductivité électrique.....	70
V.2 Caractérisation par voltammétrie cyclique.....	71
V.3 Caractérisation par chronopotentiométrie	72
V.4 Comportement électrochimique du SDS-B-450.....	75
V.4.1 Cyclages continus à régime constant.....	75
V.4.2 Effet du régime de décharge.....	76
V.5 Coefficient de diffusion de Li ⁺ dans les matériaux synthétisés.....	77
V.5.1 Principe de détermination du coefficient de diffusion.....	77
V.5.2 Détermination du coefficient de diffusion des ions lithium.....	78
V.6 Conclusion.....	82
V.7 Références.....	83
Conclusion générale.....	85

Liste des abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CMC	Concentration Micellaire Critique
CTM	Cooperative Templating Mechanism
CTAB	hexadecyltriméthylammonium bromide
CTAB-B	produit brut de synthèse (synthétisés en utilisant le CTAB)
CTAB-E	produit éliminé
CTAB-B-450	produit brut calciné à 450°C
CTAB-B-600	produit brut calciné à 600°C
CV	Voltampérométrie Cyclique
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCT	Liquid Crystal Templating
MCM	Mobil Crystalline Material
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
M41S	Mesoporous molecular Sieves
SBA	Santa Barbara Amorphous
SDS	Sodium dodecylsulfate
SDS-B	produit brut de synthèse (synthétisés en utilisant le SDS)
SDS-E	produit éliminé
SDS-B-450	produit brut calciné à 450°C
SDS-B-600	produit brut calciné à 600°C
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Liste des figures

Figure I.1: La distribution des matériaux poreux par taille de pores	04
Figure I.2: Le dodécylsulfate de sodium (SDS).....	08
Figure I.3: Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB).....	09
Figure I.4: Principales étapes de formation d'un matériau mésoporeux.....	11
Figure I.5: Des matériaux de la famille M41S.....	14
Figure I.6: Structures des silices mésoporeuses de types SBA-15 et SBA-16.....	15
Figure I.7: Structure de silice mésoporeuse de type KIT-6.....	15
Figure II.1: Comparaison des performances des sources d'énergies. Diagramme de Ragone.....	22
Figure II.2: Principe de fonctionnement de l'accumulateur lithium-ion en décharge.....	24
Figure II.3: Structure cristallographique de LiMn_2O_4	28
Figure II.4: Structure cristallographique de LiCoO_2	29
Figure II.5: Représentation de la structure olivine du LiFePO_4 , en vert les atomes de lithium, en rouge les atomes d'oxygène, en jaune les atomes de fer et en bleu les atomes de phosphore.....	32
Figure II.6: Représentation de la structure de FePO_4 (a) monoclinique et (b) orthorhombique.....	33
Figure III.1: Protocole de synthèse de FePO_4 mésoporeux SDS-B.....	37
Figure III.2: Protocole de synthèse de FePO_4 mésoporeux CTAB-B.....	37
Figure III.3: Illustration de la loi de Bragg.....	39
Figure III.4: Dispositif de mesure BET (QUANTACHROME NOVA 2000).....	40
Figure III.5: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.....	42
Figure III.6: Microscope électronique à transmission (JEOL JEM 1230).....	43
Figure III.7: Variation du potentiel en fonction du temps entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.....	46
Figure III.8: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	46
Figure III.9: Représentation d'une courbe typique de décharge de FePO_4 accompagnées de lithiation du FePO_4	48

Figure III.10: Représentation de l'impédance électrochimique dans les plans: de Nyquist (A) et de Bode (B).....	50
Figure III.11: Schéma d'assemblage du générateur électrochimique au lithium (⁻ Li /LiPF ₆ /FePO ₄ ⁽⁺⁾).....	51
Figure III.12: Cellule à deux électrodes type Swagelock.....	52
Figure IV.1: Diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés en utilisant le SDS (a) brut, (b) éliminé et (c) calciné à 450°C.....	54
Figure IV.2: Diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés en utilisant le CTAB (a) brut, (b) éliminé et (c) calciné à 450°C.....	55
Figure IV.3: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons: SDS-E et SDS-B-450, la distribution des diamètres des pores correspondant est présentée dans l'insert.....	56
Figure IV.4: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons: CTAB-E et CTAB-B-450, la distribution des diamètres des pores correspondant est présentée dans l'insert.....	57
Figure IV.5: Images MEB des échantillons FePO ₄ mésoporeux: (a) SDS-B, (b) CTAB-B, (c) SDS-E et (d) CTAB-E.....	59
Figure IV.6: Images MEB des échantillons FePO ₄ mésoporeux: (a) SDS-B-450, (b) CTAB-B-450, (c) SDS-E-600 et (d) CTAB-E-600.....	60
Figure IV.7: Images MET des échantillons FePO ₄ mésoporeux: (a) SDS-E, (b) SDS-B-450, (c) CTAB-E et (d) CTAB-B-450.....	61
Figure IV.8: Spectre FTIR des échantillons FePO ₄ mésoporeux : (a) SDS-E, (b) SDS-B et (c) SDS-B-450.....	62
Figure IV.9: Spectre FTIR des échantillons FePO ₄ mésoporeux : (a) CTAB-E, (b) CTAB-B et (c) CTAB-B-450.....	63
Figure IV.10: Analyses thermogravimétriques sous un flux d'air des échantillons FePO ₄ mésoporeux synthétisés en utilisant le SDS à 10°C min ⁻¹	64
Figure IV.11: Analyses thermogravimétriques sous un flux d'air des échantillons FePO ₄ mésoporeux: SDS-B-450 et CTAB-B-450 à 10°C min ⁻¹	65
Figure IV.12: Analyse thermique différentielle des échantillons FePO ₄ mésoporeux: SDS-B-450 et CTAB-B-450.....	66

Figure V.1: Voltammogrammes de l'électrode positive à base de: (a) SDS-B, (b) SDS-E, (c) SDS-B-450 et (d) SDS-B-600, enregistrés entre 2,0 et 4,5V vs. Li/Li ⁺ à 5mV.s ⁻¹	72
Figure V.2: Voltammogrammes de l'électrode positive à base de: (a) CTAB-B, (b) CTAB-E, (c) CTAB-B-450 et (d) CTAB-B-600, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li /Li ⁺ à 5 mV.s ⁻¹	73
Figure V.3: Courbes de décharges obtenues pour des batteries au lithium dont l'électrode positive est à base de: (a) SDS-B, (b) SDS-E, (c) SDS-B-450 et (d) SDS-B-600, cyclées entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/ Li ⁺ à régime C/20.....	74
Figure V.4: Courbes de décharges obtenues pour des batteries au lithium dont l'électrode positive est à base de: (a) CTAB-B, (b) CTAB-E, (c) CTAB-B-450 et (d) CTAB-B-600, cyclées entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/ Li ⁺ à régime C/20.....	75
Figure V.5: Courbes sélectionnées des cycles décharge-charge galvanostatique, à un régime de C/20, dans la région de potentiel 2,0 à 4,5 V de l'échantillon SDS-B-450.....	76
Figure V.6: Évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de l'échantillon SDS-B-450, à un régime de C/20.....	77
Figure V.7: Courbes de la première décharge de l'échantillon SDS-B-450 obtenues à différents régimes cyclé entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/ Li ⁺	77
Figure V.8: Voltammogrammes cycliques des échantillons de FePO ₄ synthétisés en présence de SDS, à différents vitesses de balayage, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li ⁺	80
Figure V.9: Voltammogrammes cycliques des échantillons de FePO ₄ synthétisés en présence de CTAB, à différents vitesses de balayage, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li ⁺	81
Figure V.10: Évolution du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage avec ajustement linéaire pour les échantillons de FePO ₄ synthétisés en présence de SDS.....	82
Figure V.11: Évolution du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage avec ajustement linéaire pour les échantillons de FePO ₄ synthétisés en présence de CTAB.....	82

Liste des tableaux

Tableau II.1: Capacités spécifiques de couples électrochimiques.....	21
Tableau II.2: Principales caractéristiques de différentes technologies d'accumulateurs.....	23
Tableau IV.1: Caractéristiques physiques déduites des isothermes d'adsorption-désorption d'azote.....	58
Tableau IV.2: Les pourcentages massiques du fer dans les échantillons synthétisés déterminés par absorption atomique.....	67
Tableau V.1: Les conductivités électriques des échantillons.....	71
Tableau V.2: Coefficients de diffusion des ions lithium, obtenus à partir de CV, dans différents échantillons de FePO ₄ synthétisé en présence de SDS et CTAB	83

Introduction

Introduction

La maîtrise de l'énergie, qui constitue la production et le stockage d'énergies nouvelles et propres est l'une des grands défis futurs, afin de remédier d'une part à l'épuisement des ressources naturelles et d'autre part à l'utilisation croissante de systèmes mobiles ou autonomes sollicitant un apport d'énergie électrique non stationnaire tel que: les appareils électroniques portables, micro-ordinateurs, téléphones mobiles, caméscopes, véhicules électriques et hybrides... Ces différents marchés ont nécessité le développement de différents systèmes électrochimiques de production et d'emmagasiner de l'énergie électrique tels que les piles à combustible, les super condensateurs ainsi que les batteries.

Les accumulateurs lithium-ion répondent fortement à cette demande et leurs utilisations constituent aujourd'hui une véritable révolution. La demande grandissante, pour de tels systèmes de stockage d'énergie, nécessite une amélioration continue des performances en termes de densité d'énergie et d'autonomie. Les efforts se sont donc concentrés sur les composants de la batterie à savoir l'électrolyte et les électrodes, dans le but permanent de trouver de nouvelles alternatives pour des accumulateurs plus performants et plus sûrs, notamment pour l'application dans les véhicules électriques.

Au niveau de la densité énergétique, une voie d'amélioration est possible qui consiste à rechercher des matériaux d'électrode positive fonctionnant à plus haut potentiel (5V). Néanmoins, ceci pose des difficultés spécifiques, comme la stabilité structurale du matériau actif à haut potentiel et sa compatibilité avec les électrolytes organiques.

D'autre part, ce type de batterie présente deux inconvénients majeurs: leur coût très élevé et l'instabilité des oxydes de métaux de transition LiMO_2 à l'état chargé, entraînant une possible perte d'oxygène dès 180°C , conduisant à l'inflammation du solvant de l'électrolyte et à l'explosion de la batterie, ce qui est inconcevable du point de vue de la sécurité.

Dans ce contexte, de nouveaux matériaux d'électrode positive pour les batteries au lithium constituent le point de départ de nombreux travaux de recherche. Les matériaux de cathode, pour les batteries au lithium, à base de fer tels que FePO_4 et LiFePO_4 , sont des matériaux attrayants pour leurs faibles coûts, respectueux de l'environnement, ainsi que leurs hautes capacités théoriques [1-8]. Cet intérêt est lié également à leur stabilité structurale, due à la très forte covalence de la liaison P – O. Ces structures sont d'autant plus stables, à la fois

dans leur formes intercalées et dés intercalées, de plus que le fer est présent à deux états d'oxydation très stables Fe(II) et Fe(III). De ce fait, contrairement aux oxydes de métaux de transition LiMO_2 [9], aucune perte d'oxygène n'est observée, même à haute température.

En outre, le FePO_4 présente une capacité théorique de 178 mAh g^{-1} pour une mole de lithium intercalée ainsi qu'une tension de décharge de l'ordre $3,4 \text{ V}$ [1]. Cependant, le comportement de ces matériaux présentent l'inconvénient d'avoir une diffusion lente des ions Li^+ dans la structure, ainsi qu'une très faible conductivité électronique. De ce fait, l'association d'une structure poreuse et d'un conducteur électronique (carbone) peut remédier à ces inconvénients.

Récemment, les matériaux FePO_4 mésoporeux trouvent de nombreuses applications, en particulier dans les batteries au lithium [10-16]. Ces solides poreux présentent des propriétés remarquables:

- une bonne stabilité thermique ($>1000^\circ\text{C}$),
- des pores accessibles, facilement générable et de dimensions modulables,
- une grande surface spécifique permettant l'intercalation d'un maximum de Li^+ ,
- possibilité d'introduire un maximum de carbone pour améliorer la conductivité électronique.

D'autre part, peu de méthodes de synthèse de FePO_4 mésoporeux sont signalées en utilisant les tensioactifs comme structurants [17-19]. Ces structures mésoporeuses ainsi que la surface spécifique de ces matériaux, améliorent sans doute, la cinétique d'intercalation des ions lithium dans le matériau hôte engendrant un meilleur rendement des batteries.

L'objectif de cette étude vise d'une part, la synthèse et la caractérisation physico-chimique des phases FePO_4 mésoporeuses, en utilisant deux surfactants : dodécylsulfate de sodium (SDS) et bromure d'hexadécyltriméthylammonium(CTAB), puis leurs utilisations en tant que matériaux actifs de l'électrode positive d'une batterie au lithium. L'effet du traitement thermique sur la stabilité de ces mésoporeux et sur leurs performances électrochimiques fait également partie de notre étude.

Cette thèse se répartie en cinq chapitres.

Le premier chapitre regroupe quelques généralités sur les matériaux mésoporeux organisés, le rôle des tensioactifs dans la formation de ces matériaux, les mécanismes de leurs formations, les différents matériaux mésoporeux et leurs applications.

Une étude bibliographique sur les générateurs électrochimiques au lithium et plus particulièrement sur les accumulateurs lithium-ion est développée, dans le second chapitre. Le principe de fonctionnement de ces accumulateurs et les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer leurs performances électrochimiques sont rappelés, ainsi que les différents constituants des batteries (électrode négative, électrode positive et électrolyte).

Le troisième chapitre décrit dans sa première partie le protocole de synthèse des matériaux FePO_4 mésoporeux, ainsi que les techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées (diffraction des rayons X, adsorption et désorption d'azote, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, analyse thermique et la spectroscopie d'absorption atomique). La seconde partie présente les techniques de caractérisations électriques et électrochimiques utilisées au cours de ce travail (voltammétrie cyclique, chronopotentiomètres et spectroscopie d'impédance électrochimique) ainsi que la méthode de réalisation des cellules électrochimiques.

Le quatrième chapitre présente de façon détaillée l'ensemble des résultats expérimentaux des caractérisations physico-chimiques des différents échantillons FePO_4 mésoporeux synthétisés en utilisant les deux structurants: SDS et CTAB.

Le cinquième et le dernier chapitre est consacré à l'étude électrochimique des cellules galvaniques, en utilisant les matériaux mésoporeux synthétisés, en tant que matériaux actifs de l'électrode positive.

Enfin une conclusion générale pour résumer les résultats obtenus au cours de cette étude et les perspectives.

Références

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1609.
- [2] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188.
- [3] F. Croce, A. D'Epifanio, P. Reale, L. Settini, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A576.
- [4] Y. Song, S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 1249.
- [5] Y.S. Hong, K.S. Ryu, Y.J. Park, M.G. Kin, J.M. Lee, S.H. Chang, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1870.
- [6] Z.C. Shi, Y. Yang, *Prog. Chem.*, 17 (2005) 604.
- [7] Y.J. Lv, Y.F. Longa, J. Su, X.Y. Lv, Y.W. Wen, *Electrochim. Acta*, 119 (2014) 155.
- [8] R. Trócoli, J. Morales, J. Santos-Peña, *Solid State Ionics*, 255 (2014) 30.
- [9] M. Guilmard, L. Croguennec, C. Delmas, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4484.
- [10] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4463.
- [11] Z.C. Shi, Y.X. Li, W.L. Ye, Y. Yang, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) A396.
- [12] P. Liu, S.H. Lee, C.E. Tracy, Y.F. Yan, J.A. Turner, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 27.
- [13] E. Kim, D. Son, T.C. Kim, J. Cho, B. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 5987.
- [14] L. Kavan, A. Attia, F. Lenzmann, S.H. Elder, M. Graetzel, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2897.
- [15] P.P. Prosini, M. Lisi, S. Scaccia, M. Carewska, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A297.
- [16] J. Santos-Peña, P. Soudan, C.O. Areán, G.T. Palomino, *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 1.
- [17] X. Guo, W. Ding, X. Wang, Q. Yan, *Chem. Commun.*, 8 (2001) 709.
- [18] Z.C. Shi, A. Attia, W.L. Ye, Q. Wang, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2665.
- [19] N.K. Mal, A. Bhaumik, M. Matsukata, M. Fujiwara, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 7748.

Chapitre I

Les matériaux mésoporeux

La première partie de ce chapitre consiste à faire un rappel historique des matériaux mésoporeux organisés. La définition et le rôle du tensioactif ainsi que le mécanisme de formation de ce type de matériaux sont présentés en détails dans la seconde partie. Les différentes familles de silices mésoporeuses organisées sont décrites brièvement, enfin des applications potentielles de ces matériaux sont également citées.

I.1 Généralités

I.1.1 Les matériaux à porosité régulière

Les matériaux à porosité régulière sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massifs sont leurs très grande surface spécifique (qui conduit à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), leurs capacités d'adsorption élevées et leurs possibilités d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction. Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [1] les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores:

- Les matériaux microporeux, tels que les zéolithes, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les matériaux mésoporeux, organisés ou non, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les matériaux macroporeux, tels que les verres poreux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Actuellement, les recherches sur les matériaux poreux sont dernièrement orientées vers leurs applications dans l'industrie énergétique, précisément l'amélioration des performances des générateurs électrochimiques.

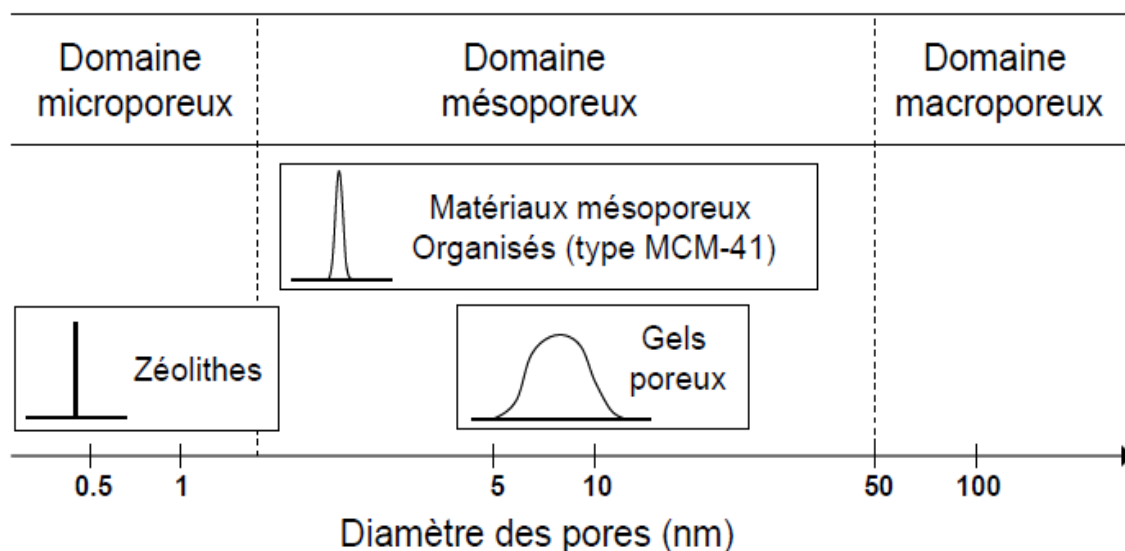


Figure I.1: La distribution des matériaux poreux par taille de pores [2].

I.1.2 Les matériaux mésoporeux

La première synthèse des matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970 [3,4]. Cependant, à cause d'un manque de techniques d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda a réussi à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommé Kanémitte possédant des couches de silices lamellaires [5,6]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, qui sont des molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil a ouvert un nouveau essor de recherche en chimie des matériaux, en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [7,8].

En 1994 l'équipe de Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés. Ils ont rapporté la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n (SBA: Santa Barbara Amorphous) préparés en présence de tensioactifs anioniques et cationiques [9-11].

En 1998, Zhao et al. ont développé une synthèse de matériaux mésostructurés en utilisant un copolymère à trois blocs comme agent structurant en milieu acide [12,13]. Ces matériaux font jusqu'à nos jours l'objet de nombreuses études axées sur leurs préparations, leurs caractérisations et leurs potentielles applications.

La vraie nouveauté méthodologique est venue de l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs. Ces derniers, sous la forme d'une phase de type cristal liquide, permettent l'assemblage d'un composite mésostructuré pendant la condensation de précurseur de silice. Les matériaux mésoporeux sont obtenus après retrait du tensioactif par calcination ou extraction.

Le concept de template a permis de fabriquer directement une réplique inorganique de la structure formée par le tensioactif en solution, il semble nécessaire, afin de mieux appréhender la chimie des matériaux mésoporeux, de procéder dans un premier temps à un bref rappel sur la chimie des surfactants et d'autre part sur la chimie des silicates en solution aqueuse.

Les composés mésoporeux sont obtenus par polycondensation d'un précurseur d'oxyde (le plus souvent SiO_2) en présence de tensioactifs dont les assemblages qu'ils forment dans l'eau jouent le rôle d'empreinte. Différentes structures ont été obtenues et l'utilisation de tensioactifs de différentes structures moléculaires a permis de moduler la taille des pores, les caractéristiques des matériaux mésoporeux apparaissent donc fortement liées au tensioactif utilisé.

I.2 Synthèse des matériaux mésoporeux

Différents mécanismes de formation ont été proposés, ceux-ci font intervenir des interactions entre le tensioactif et les espèces inorganiques. Ces interactions dépendantes de la nature du tensioactif sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Toutefois, pour décrire ces mécanismes, il est nécessaire de rappeler la définition et le rôle du tensioactif.

I.2.1 Définition de tensioactif

Un surfactant (Surface Active Agent) est une molécule amphiphile (tensioactif) qui possède deux parties d'affinités opposées:

- Une partie hydrophobe non polaire, généralement une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, ou fluorocarbonée contenant de 8 à 18 atomes de carbone.
- Une partie hydrophile polaire, accompagnée par un contre ion [14].

Cette double affinité leur confère une activité aux interfaces eau/air (abaissement de la tension superficielle de l'eau) ou eau/huile (d'où le nom de tensioactif ou agent de surface). Ces molécules sont classées selon 4 principaux types en fonction de la nature de leurs parties

hydrophiles: les tensioactifs anioniques (carboxylates, sulfonates, sulfates), cationiques (sels d'amine, d'ammonium quaternaire), zwitterioniques (aminoacides, bétaines) et non ioniques (alcools gras ethoxylés, alkylphénols ethoxylés, copolymères à blocs).

Les molécules tensioactives utilisées dans ce travail sont de types anioniques et cationiques.

I.2.2 Les différents types des tensioactifs

I.2.2.1 Les tensioactifs anioniques

Un surfactant anionique est le produit de la réaction d'un composé organique tel qu'un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, donnant un produit dont la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (ion de sodium ou de potassium) a une charge positive [14].

Les principaux groupes polaires pour les tensioactifs anioniques de synthèse sont les suivants:

- Carboxylates: $C_nH_{2n+1}COO^-X$
- Sulphates: $C_nH_{2n+1}OSO_3^-X$
- Sulphonates: $C_nH_{2n+1}SO_3^-X$
- Phosphates: $C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$

X désigne le contre ion qui est le plus souvent Na^+ et K^+ .

La molécule tensioactive anionique utilisée dans notre cas est le dodécylsulfate de sodium (SDS: sodium dodecylsulfate) ou laurylsulfate de sodium schématisée dans la figure I.2.

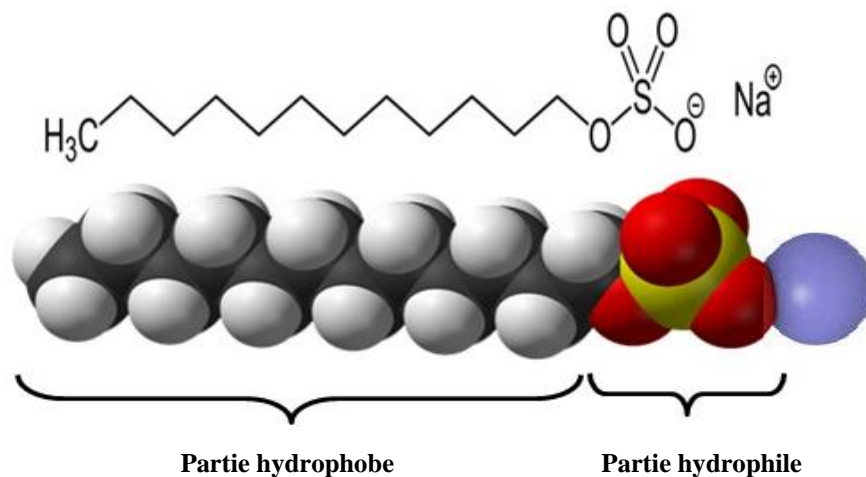


Figure I.2: Le dodécylsulfate de sodium (SDS)

I.2.2.2 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont formés dans les réactions où les halogénures alkyliques réagissent avec des amines primaires, secondaires ou tertiaires; la partie de la molécule insoluble dans l'eau a une charge positive et la partie hydrosoluble est négativement chargée; ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire [14]. Le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou en anglais: hexadecyltrimethylammonium bromide) (figure I.3) est la molécule utilisée par les chercheurs de la compagnie Mobil Oil lors de la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.

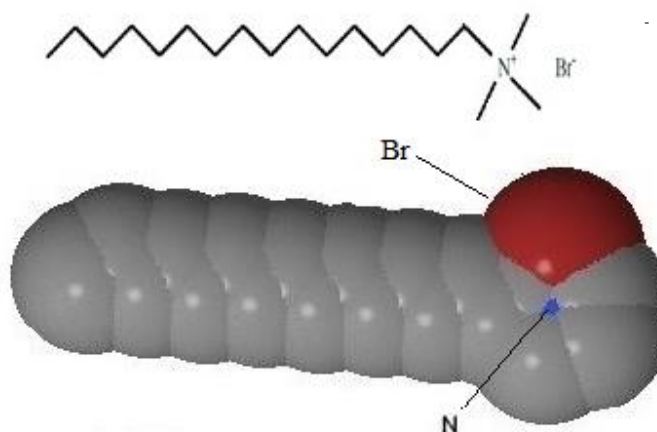


Figure I.3: Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB).

Les agents tensioactifs cationiques réduisent la tension superficielle ils sont employés comme agents mouillants dans les milieux acides [14].

I.2.2.3 Les tensioactifs zwitterioniques

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anioniques et cationiques produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, telles que les aminoacides et les phospholipides. Les amphotères les plus courants sont les N-Alkyles, qui sont dérivés du triméthylglycine $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$. Une autre classe des tensioactifs amphotères sont les propionates aminés de structure $\text{R-NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles: anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Au point isoélectrique ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois [14].



I.2.2.4 Les surfactants neutres

Les agents tensioactifs non ioniques ont un équilibre entre les parties hydrophobes/hydrophiles, où il n'y a ni charge négative ni positive dans l'une ou l'autre partie de la molécule.

On peut citer comme exemple les substances polyéthoxylées: $\text{R}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{OH}$, produits d'une condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène; R est la partie hydrophobe tandis que la partie hydrophile est constituée de l'hydroxyde et de la chaîne polyéthoxylée, le nonylphénol polyéthoxylé est un exemple de surfactant neutre. Un deuxième exemple; le copolymère tribloc $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ où la partie hydrophobe est l'oxyde de polypropylène et la partie hydrophile l'oxyde de polyéthylène [14].

I.2.3 Concentration micellaire critique CMC

Une solution aqueuse micellaire peut être considérée comme un milieu "pseudo-biphasique". En effet à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), les parties lipophiles s'associent pour former des micelles. L'architecture d'une micelle en milieu aqueux indique qu'à l'intérieur se trouvent les chaînes hydrophobes, alors que les parties hydrophiles sont localisées à la surface en contact avec l'eau. En milieu organique, l'architecture s'inverse et les micelles formées sont appelées "micelles inverses".

Le CMC est une caractéristique propre à chaque tensioactif et dépend de la température et de la présence éventuelle d'additifs dans le système tensioactif-eau.

I.2.4 Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

Beaucoup de groupes de recherches ont discuté les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse des matériaux mésoporeux. Tout d'abord, les chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont proposé deux voies de formation [7,8]. La première fait référence à un mécanisme transcriptif appelé Liquid Crystal Templating (LCT), pour lequel le précurseur silicaté se condense directement dans le milieu continu aqueux d'une phase cristale liquide formée par les molécules tensioactives. Dans cette voie lorsque la concentration micellaire critique en agents structuraux est atteinte, des cristaux liquides hexagonaux se forment même en absence de précurseur inorganique. Par la suite, les silicates interagissent avec les têtes polaires des agents structuraux et s'organisent autour des cristaux liquides formant un polymère inorganique par condensation (figure I.4 voie 1) [8].

Ce mécanisme a été rapidement invalidé par des études ultérieures, puisque il n'explique pas l'obtention de matériaux présentant plusieurs structures pour une même concentration en tensioactif lorsque la quantité du précurseur inorganique varie.

Le second mécanisme a été nommé Cooperative Templating Mechanism (CTM) ou mécanisme coopératif d'auto assemblage, il a été utilisé par les chercheurs de Mobil Oil [7]. Il consiste à polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau de manière à former un réseau mésoporeux ordonné. Ce mécanisme est donc fondé sur un auto-assemblage entre les molécules tensioactives et les précurseurs inorganiques, ce qui conduit à une organisation du système (figure I.4 voie 2).

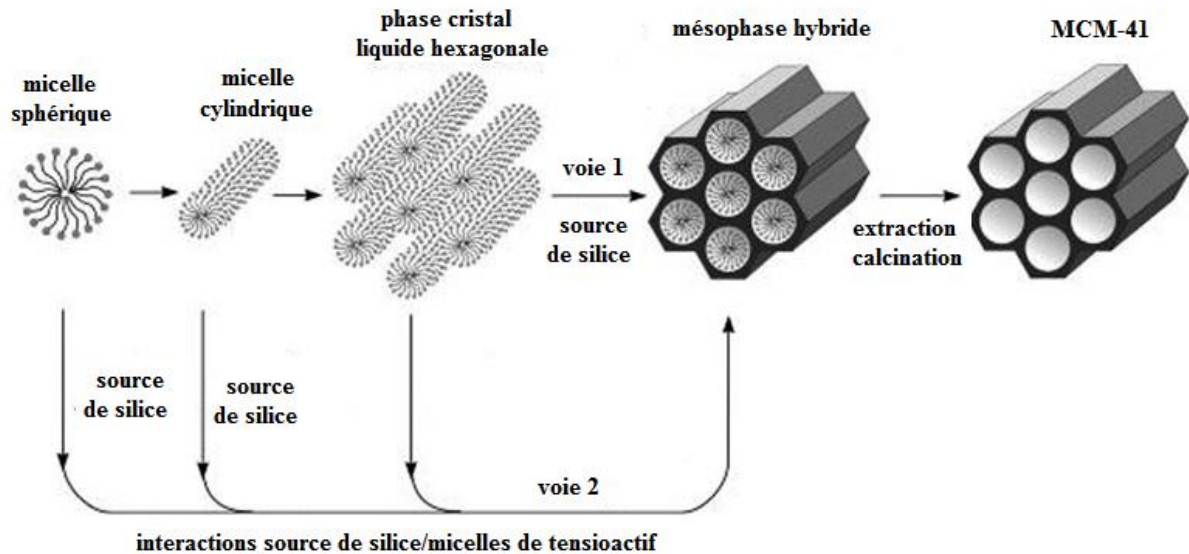


Figure I.4: Principales étapes de formation d'un matériau mésostructuré

On peut alors distinguer trois étapes:

(a) le mélange d'un agent structurant (tensioactif) et d'un précurseur de silice. Lors de cette étape, il y a interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par des liaisons électrostatiques ou hydrogènes en fonction de la nature du tensioactif.

(b) un traitement hydrothermique ayant pour objectif d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique.

(c) l'élimination de la phase organique (tensioactif). Généralement, on utilise la calcination mais d'autres méthodes peuvent être utilisées telle que l'extraction.

Des recherches ont pu trouver les paramètres pour contrôler la vitesse de polymérisation de la phase inorganique. Les paramètres les plus importants sont: l'utilisation d'un co-solvant, le pH et la température.

I.2.5 Paramètres influençant la structure mésoporeuse

Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant sur la forme que prennent les micelles. En particulier, la charge de la tête des molécules de tensioactif a une influence sur le type de structuration adoptée.

En effet, l'obtention de solides mésostructurés nécessite l'établissement des interactions entre la tête polaire du tensioactif (S), se trouvant à la surface des micelles, et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être chargée positivement ou négativement selon les conditions de synthèse où peut se présenter sous la forme d'alcoxydes partiellement

hydrolysés. Différents types d'interactions mises en jeu entre ces deux phases ont été mis en évidence:

1. Interactions électrostatiques (liaison ionique)
2. Interactions de van der waals
3. Liaisons hydrogène
4. Liaisons covalentes directe

Plusieurs paramètres définissent la structure mésoporeuse finale et permettent la formation d'une structure mésoporeuse organisée :

- le type de tensioactif,
- le rapport tensioactifs/précurseurs inorganiques,
- la quantité d'eau,
- l'acidité de la solution,
- la température de solution (hydrolyse et traitement thermique),
- effet des additifs (acide, sel ou base,...),
- effet de contre ion,
- interaction phase organique/phase inorganique.

I.2.6 Élimination du tensioactif

L'élimination du tensioactif se réalise par extraction chimique, calcination ou bien combinaison des deux. Plusieurs auteurs ont essayé d'autres alternatives afin de libérer la porosité en préservant la structure et la texture du matériau et même recycler le tensioactif. L'extraction chimique était la solution idéale, car c'est une méthode douce comparée à la calcination et qui permet d'enlever le structurant organique tout en conservant les propriétés du matériau [15-17].

I.2.6.1 Élimination du tensioactif par extraction chimique

Cette méthode d'élimination du tensioactif s'effectue avec différentes solutions, à différentes températures. En effet, le processus d'extraction du tensioactif dépend de la nature de la solution utilisée, il est divisé en trois méthodes:

- Extraction avec un solvant (avec ou sans acide).
- Extraction par oxydation.
- Extraction par oxydation et décomposition photochimique.

I.2.6.2 Élimination du tensioactif par extraction chimique suivie d'une calcination

Kruk et al. ont présenté une méthode qui regroupe l'extraction chimique et la calcination afin d'éliminer complètement le tensioactif de silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 [17]. Le matériau brut a été mis en suspension dans un mélange d'éthanol et d'acide chlorhydrique pendant 30 min (aucune précision quant à la température d'extraction). Après filtration et séchage le produit a subi une calcination à 550°C sous air pendant 4 h. Il semble que le tensioactif, qui est en interaction électrostatique et forme des liaisons hydrogènes avec la charpente silicique, va plutôt former des liaisons hydrogènes avec l'éthanol. De ce fait, le tensioactif va migrer en solution et les pores vont être libérés.

I.2.6.3 Élimination du tensioactif par calcination

La calcination sous air a lieu dans un four entre 500 à 550°C où on utilise une faible montée linéaire en température, suivie d'un palier de 4 à 6 heures pour permettre l'élimination des résidus carbonés. L'avantage de cette méthode réside dans le fait où c'est le seul type d'extraction permettant d'éliminer la totalité de la phase organique d'un matériau mésostructuré. Par contre, cette méthode modifie les propriétés physicochimiques du support: la diminution du paramètre de maille du matériau [18] et l'augmentation de l'hydrophobicité de surface [19].

I.3 Matériaux mésoporeux siliciques

On distingue trois grandes familles de matériaux mésoporeux ordonnés, d'une part les M41S qui sont obtenus à partir de tensioactifs cationiques et d'autre part les SBA et les KIT qui sont obtenus à partir de copolymères triblocs.

I.3.1 Mesophase silique de type M41S

Le développement des matériaux mésoporeux à grande surface spécifique est un domaine de recherche très actif vue ses applications potentielles. En 1992, la compagnie Mobil Oil a publié l'invention d'une nouvelle classe de silices mésostructurées dénommées M41S, caractérisées par une distribution très étroite de la taille des pores, ajustable entre 2 et 20 nm [7,8].

Ces matériaux résultent de l'assemblage coopératif d'une phase inorganique et organique des micelles de tensioactifs. Selon le pH de la solution et le rapport minéral/organique, on peut obtenir trois types de structures appelées MCM (Mobil Crystalline Material) formant la famille des matériaux M41S. Dans les MCM-41, les canaux

sont arrangés selon une symétrie hexagonale, par contre les MCM-48 sont organisés selon une symétrie cubique, enfin MCM-50 présentent une structure lamellaire. Cet arrangement lamellaire est possible grâce à l'existence de piliers entre les différents feuillets de silice supportant la structure.

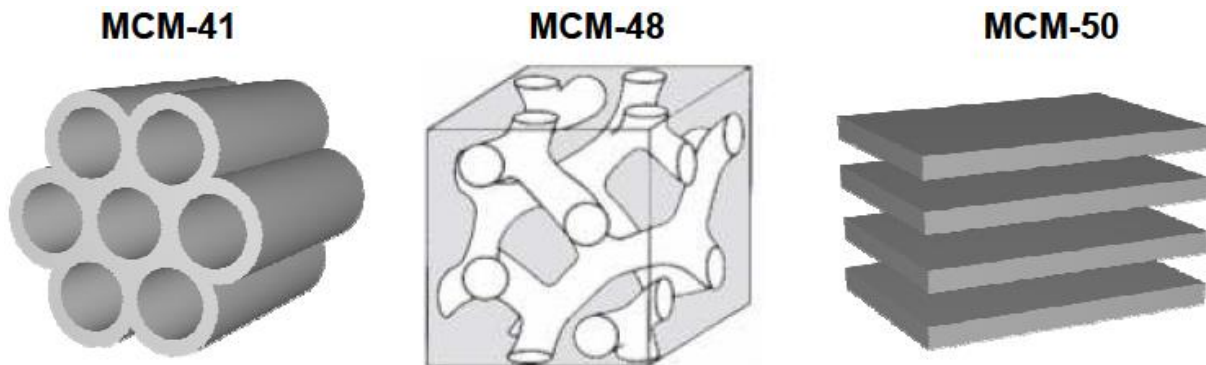


Figure I.5: Des matériaux de la famille M41S.

I.3.2 Matériaux mésoporeux de types SBA

En 1998, un groupe de chercheurs de l'université de Santa-Barbara en Californie [12] a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15. Ces silices sont obtenues à partir de copolymères triblocs $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_x$. La taille des pores des SBA est d'environ 7 nm et l'épaisseur des murs est de l'ordre de 3 nm. Zhao et al. [13] ont rapporté seulement deux types de mésophases, une mésophase hexagonale correspondant au matériau mésoporeux SBA-15 et une mésophase cubique correspondant au matériau mésoporeux SBA-16. Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante, comprise entre 3,1 et 6,4 nm contre 0,8 à 1,0 nm pour le matériau MCM-41.

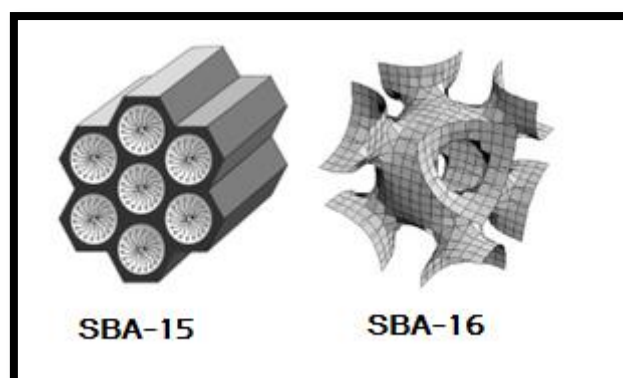


Figure I.6: Structures des silices mésoporeuses de types SBA-15 et SBA-16.

I.3.3 Matériaux mésoporeux de types KIT

Ces matériaux mésostructurés sont préparés dans un milieu acide avec le copolymère à trois blocs. On distingue la KIT-6 possédant une structure "gyroid" qui peut être représentée comme deux canaux cylindriques interconnectés.



Figure I.7: Structure de silice mésoporeuse de type KIT-6.

I.4 Matériaux mésoporeux non siliciques

"Créer" de la porosité dans des oxydes de métaux de transition (OMT) est depuis longtemps un sujet de recherche fondamental dans le domaine de la physico-chimie des solides, rendre les matériaux poreux est une condition pour avoir une surface spécifique élevée. Stucky et son équipe [10,20] ont permis de générer de nombreuses mésophases d'oxydes métalliques; d'après ces auteurs, la formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont présentes:

- Le précurseur inorganique doit avoir la possibilité de former des polyanions ou des polycations permettant l'établissement de liaison multidentates avec le surfactant.
- Ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des murs stables.
- L'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espèce inorganique est nécessaire, afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

Les mésophases obtenues sont presque toutes décrites par une géométrie lamellaire, il était donc prévisible que celles ci ne soient pas stables qui s'effondrent lors des étapes des traitements thermiques ; il en est de même pour les phases hexagonales d'oxyde de tungstène, de plomb et d'antimoine ainsi que la phase cubique d'oxyde d'antimoine [10].

Les phosphates métalliques mésoporeux ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications importantes dans la catalyse, l'adsorption et la séparation [21,22]. Comparé

aux matériaux mésoporeux à base de phosphate (Al, Ti, Zr et Ce) [16,23-25], seules quelques méthodes de synthèse ont été rapportées pour la préparation de phosphates de fer mésoporeux [26,27].

Guo et al. [26], en utilisant le SDS comme structurant, ont pu préparer de FePO_4 mésoporeux ayant une grande surface spécifique. D'autre part, Santos-Peña et al. [28] ont synthétisés un phosphate de fer mésoporeux en présence de CTAB, Yang et al. [29] ont utilisant un agent tensioactif $(\text{EO})_{20}\text{-(PO)}_{70}\text{-(EO)}_{20}$. Plus tard, d'autres auteurs [30,31] ont pu augmenter la surface spécifique de ces matériaux par l'amélioration du procédé de synthèse.

I.5 Application des matériaux mésoporeux

Depuis la découverte des matériaux mésoporeux, MCM-41 par les chercheurs de la compagnie Mobil Oil dans les années 90, les matériaux mésoporeux ont été utilisés dans plusieurs disciplines telles que la séparation, la catalyse, l'échange ionique, la chromatographie, la photocatalyse, l'adsorption, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ainsi que des matériaux modèles pour la physique, notamment en optique linéaire.

Avec l'utilisation de SDS et de CTAB comme agent structurant on peut obtenir une mésostructure avec un diamètre de pore de 3 nm [26, 28]. FePO_4 mésoporeux agit comme un bon matériau de stockage d'électricité, en particulier comme cathode dans les batteries au lithium [29, 32].

Ce présent travail s'intéresse à synthétiser ces matériaux et leurs applications comme matériaux actifs de l'électrode positive dans les batteries au lithium, ainsi que l'étude de leurs stabilités thermique et leurs efficacités.

I.6 Références

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol T. Siemienieuska, *Pure. Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [2] C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Biomimétisme et Matériaux*, OFTA-Ed. Tec et Do Paris, 2001.
- [3] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutrate, *Micro. Mater.*, 10 (1997) 283.
- [4] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, *US. Patent*, 3 (1971) 556.
- [5] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988.
- [6] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 8 (1993) 680.
- [7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [8] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, T.W. Chu., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [9] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, G.D. Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317.
- [10] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.
- [11] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1147.
- [12] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [13] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
- [14] T.F. Tadros, *Applied Surfactants : Principles and Applications*, WILEY-VCH, 2005.
- [15] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O.H. Ellestad, *Stud. Surf. And Cata.*, 84 (1994) 61.
- [16] B.T. Holland, P.K. Isbester, C.F. Balanford, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6796.
- [17] M. Kruk, M. Jaroniec, H.C. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1961.
- [18] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 65 (2003) 1.
- [19] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.*, 11 (2002) 1187.
- [20] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Pettroff, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 11 (1994) 1387.
- [21] C. Serre, A. Auroux, A. Gervasini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 1594.

- [22] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.
- [23] J. Jimenez-Jimenez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 812.
- [24] Z.L. Yin, Y. Sakamoto, J.H. Yu, S.X. Sun, O. Terasaki, R.R. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 8882.
- [25] C.C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, R.M. Cerium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 576.
- [26] X. Guo, W. Ding, X. Wang, Q. Yan, *Chem. Commun.*, 8 (2001) 709.
- [27] D. Yu, J. Qian, N. Xue, D. Zhang, C. Wang, *Langmuir*, 23 (2007) 382.
- [28] J. Santos-Peña, P. Soudan, C.O. Areán, G.T. Palomino, *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 1.
- [29] Z.C. Shi, A. Attia, W.L. Ye, Q. Wang, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2665.
- [30] W. Zhou, W. He, X. Zhang, H. Zhao, Z. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 116 (2009) 319.
- [31] L. Qian, Y. Xia, W. Zhang, H. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 152 (2012) 128.
- [32] P.P. Prosini, M. Lisi, S. Scaccia, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) 297.

Chapitre II

Les générateurs électrochimiques au lithium

Ce chapitre de synthèse bibliographique débute par une description d'accumulateur électrochimique, une explication de son fonctionnement puis définir les principales grandeurs caractérisant un accumulateur. Les différentes technologies d'accumulateurs existantes sont ensuite présentées et leurs performances comparées. Dans une seconde partie, chacun des composants de ce type d'accumulateur est détaillé, ainsi que les différents types des matériaux d'électrodes positives sont présentés avec leurs particularités.

II.1 Généralités sur les générateurs électrochimiques au lithium

Un générateur électrochimique désigne un dispositif transformant spontanément l'énergie libérée lors d'une réaction d'oxydo-réduction en énergie électrique. On distingue couramment les générateurs électrochimiques rechargeables et non rechargeables. A la différence d'une pile, non rechargeable, l'accumulateur est un générateur électrochimique rechargeable, c'est-à-dire également capable de transformer l'énergie électrique en énergie chimique. Les accumulateurs et les piles formés d'une cellule électrochimique unitaire sont désignés comme des cellules. Ces cellules peuvent être assemblées en série et/ou en parallèle pour constituer des batteries (ou packs de batteries) de façon à obtenir une tension et une capacité de stockage souhaitées [1].

Une cellule électrochimique se compose de deux électrodes reliées par un circuit électrique externe via un générateur lors de la charge ou un récepteur en décharge, les deux électrodes sont le siège des réactions d'oxydo-réduction. Pour que ces réactions puissent avoir lieu, il faut que le transport de matière s'effectue sous forme d'ions au sein de la cellule. Les électrodes sont ainsi séparées par un électrolyte sous forme d'une solution liquide ou solide. Cependant, pour éviter les courts-circuits internes entre les électrodes, un séparateur isolant électriquement doit être intercalé entre les électrodes lorsque l'électrolyte est à l'état liquide [2].

Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs paramètres caractéristiques essentiels, notamment le potentiel V , la capacité Q , l'énergie W , la puissance P et la durée de vie en cyclage. La capacité, l'énergie et la puissance peuvent être rapportées à l'unité de volume ou de masse du matériau actif de l'électrode limitant la capacité ou ceux du générateur.

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. En effet, beaucoup des

caractéristiques physiques et chimiques du lithium jouent en sa faveur [3]. La capacité massique théorique du lithium est la plus importante parmi tous les couples utilisés en électrochimie (tableau II.1). Néanmoins, l'utilisation du lithium sous forme métallique dans les accumulateurs présente des problèmes de cyclabilité due au changement de sa structure lors des cycles 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, le lithium ne se trouve jamais sous forme métallique dans les accumulateurs au lithium commercialisés. Le matériau utilisé comme électrode négative est un carbone (graphite) où le lithium est introduit sous forme d'ion d'où ces accumulateurs sont désignés par le nom Li-ion.

Tableau II.1: Capacités spécifiques de couples électrochimiques.

	Li ⁺ /Li	Pb ²⁺ /Pb	Ni ²⁺ /Ni	Ag ⁺ /Ag	Cd ²⁺ /Cd	Na ⁺ /Na
Capacité spécifique [Ah kg ⁻¹]	3860	258	913	249	477	1165

II.2 Les accumulateurs lithium-ion

II.2.1 Introduction

Les accumulateurs lithium-ion commercialisés pour la première fois par Sony en 1992 (batterie LiCoO₂-graphite) ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration considérable des performances des accumulateurs électrochimiques en terme de densité d'énergie et de durée de vie, par rapport à ceux déjà existants de types Nickel/Cadmium (Ni-Cd), Nickel/Hydrure métallique (Ni-MH) ou encore les accumulateurs au Plomb.

Le diagramme de Ragone (figure II.1) permet de comparer la puissance spécifique en fonction de la densité d'énergie des systèmes électrochimiques. Il a démontré que pour chaque technologie, il est possible d'avoir des batteries d'énergie ou de puissance. Pour une même densité d'énergie, les batteries Li-ion présentent une meilleure puissance spécifique que les batteries Ni-MH. De même, pour une puissance spécifique équivalente, les accumulateurs Li-ion ont une meilleure densité d'énergie que les Ni-MH.

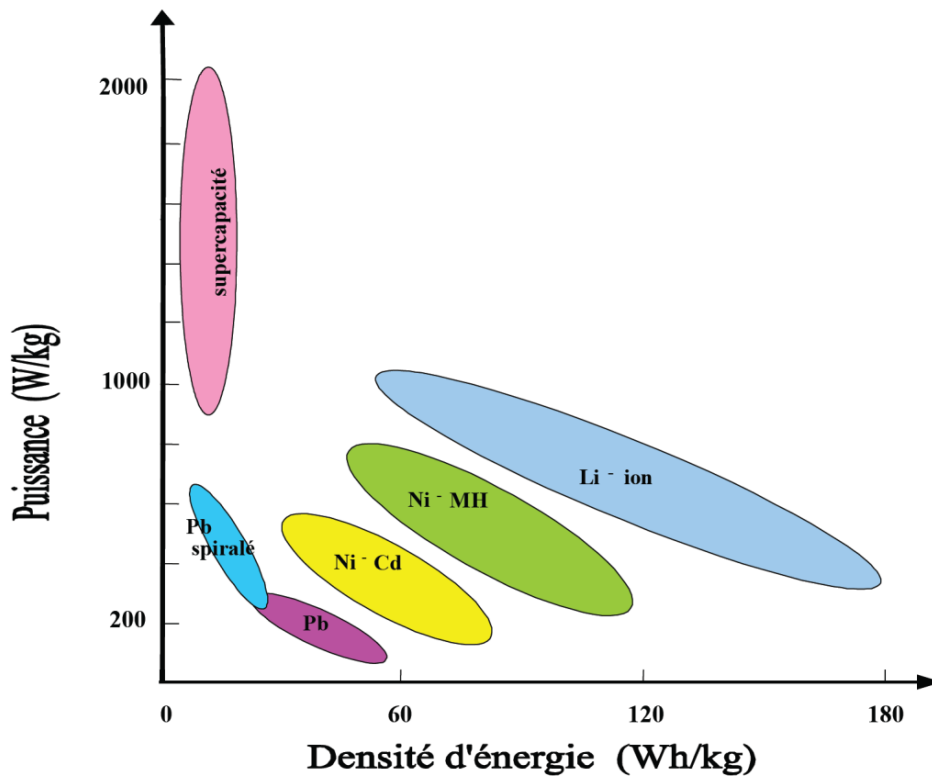


Figure II.1: Comparaison des performances des sources d'énergie. Diagramme de Ragone [3].

La batterie lithium-ion est donc désormais la technologie la plus employée pour les systèmes portables (elle représente 63% du chiffre d'affaire mondial du marché des accumulateurs), ainsi que grâce à sa légèreté et sa flexibilité de mise en forme.

II.2.2 Avantages

Les accumulateurs lithium-ion se distinguent des générateurs lithium métal du fait que l'électrode négative n'est pas constituée de lithium métal, mais d'un composé d'insertion du lithium, typiquement du graphite. Le matériau couramment utilisé pour l'électrode positive est l'oxyde de cobalt LiCoO_2 .

Le tableau II.2 récapitule les technologies des accumulateurs qui se trouvent actuellement sur le marché avec quelques unes de leurs spécificités. Les accumulateurs Li-ion ont une densité d'énergie massique bien supérieure aux autres systèmes, ils sont donc performants pour toutes applications dans des dispositifs portables ou autonomes, car ils stockent une grande quantité d'énergie pour une faible masse et un faible volume. Les autres avantages sont nombreux: ils présentent une faible autodécharge, une cyclabilité élevée (500 à 1500 cycles). Ils peuvent fonctionner à basse température, typiquement jusqu'à -20°C , et

représentent un danger limité pour l'environnement contrairement au plomb et ce, malgré l'utilisation du cobalt qui se trouve en faible quantité [3].

Tableau II.2: Principales caractéristiques de différentes technologies d'accumulateurs [4,5].

Technologie	Tension Nominale [V]	Electrode négative	Electrode positive	Densité d'énergie	
				[Wh.kg ⁻¹]	[Wh.L ⁻¹]
Plomb-acide	2,1	Pb	PbO ₂	25-35	75-110
Nickel-cadmium	1,2	Cd	Ni(OH) ₂	40-50	90-150
Nickel-hydrure métallique	1,2	MH	Ni(OH) ₂	60-70	175-330
Lithium-ion	3,9	Graphite	LiCoO ₂	140-160	300-400

Ci-dessous un bref rappel sur le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion avec ses différents constituants qui sont les électrodes positive et négative, sièges de l'insertion réversible du Li⁺ et l'électrolyte.

II.2.3 Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique, au travers de deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Dans une batterie lithium ion, l'électrode positive et l'électrode négative sont des matériaux d'intercalation du lithium. Typiquement, il s'agit de carbone graphite à l'électrode négative et d'un oxyde mixte de lithium et de cobalt (LiCoO₂) à l'électrode positive. Le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion [3,6] est illustré sur la figure II.2.

Au cours de la décharge (utilisation), l'électrode négative va céder des électrons au circuit extérieur via une réaction d'oxydation électrochimique qui, outre le transfert d'électrons, s'accompagne de la désintercalation des ions lithiums des plans graphitiques de la structure hôte selon la réaction électrochimique suivante:



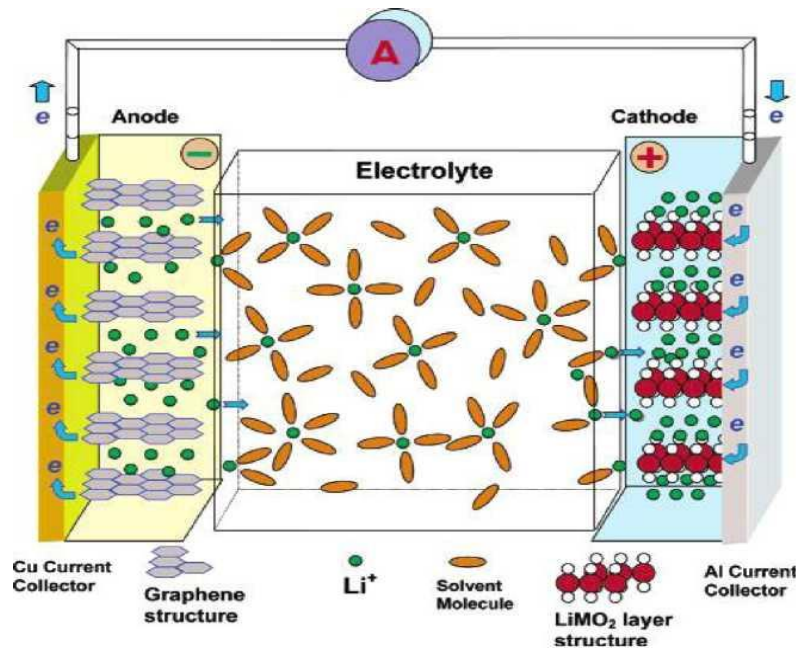
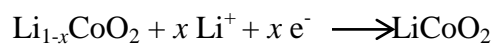


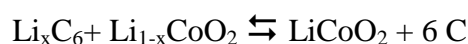
Figure II.2: Principe de fonctionnement de l'accumulateur lithium-ion en décharge [6].

A l'électrode positive, la réaction de réduction électrochimique suivante a lieu :



Pendant le processus de décharge, les ions Li^+ sont donc produits à l'électrode négative, transportés par migration d'une électrode à l'autre à travers l'électrolyte conducteur ionique et consommés à l'électrode positive via une réaction d'insertion.

Au cours de la charge, un courant de sens opposé est imposé grâce à un générateur extérieur, et ce sont les phénomènes inverses qui auront lieu: oxydation à l'électrode positive (extraction de lithium) et réduction à l'électrode négative (insertion de lithium). La caractéristique essentielle de ce système est son fonctionnement qui est assuré par un transfert réversible du lithium ionique entre les deux électrodes positive et négative grâce à l'utilisation d'un électrolyte conducteur ionique, c'est le principe des batteries dites "rocking-chair" ou "lithium-ion". L'équation globale correspondant à ce système est la suivante:



L'énergie délivrée par une telle batterie correspond à la variation d'enthalpie libre ΔG de cette réaction. La tension de fonctionnement du système le plus répandu $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ avec un électrolyte organique est proche de 3,8 V.

II.3 Choix des matériaux d'électrodes et d'électrolyte

Dans une batterie lithium-ion, le choix des matériaux d'électrode positive et négative est déterminant sur la base des caractéristiques de densité et d'énergie-puissance. Les principaux critères définissant un bon matériau d'électrode sont:

- Une bonne réversibilité électrochimique.
- Une capacité massique et volumique élevée.
- Une conductivité mixte électronique et ionique.
- Une bonne durée de vie.
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

Par ailleurs, pour être intégrés dans des systèmes commercialisables, les matériaux d'électrodes doivent répondre au cahier des charges suivant : faible coût, facile à mettre en œuvre industriellement et enfin non toxique.

L'enjeu actuel est de disposer de matériaux d'électrodes performants en termes d'énergie et de densité de puissance. Cette quête permanente a stimulé une recherche centrée sur l'étude des changements structuraux induits par la réaction d'insertion et de désinsertion des ions lithium, dont la nature et l'amplitude conditionnent les performances électrochimiques.

II.3.1 L'électrode négative

Le premier concept d'accumulateur au lithium était fondé sur l'utilisation du lithium métal comme électrode négative. Un des avantages du lithium est sa faible masse molaire, conduisant à une capacité massique théorique très élevée (3883 mAh g⁻¹), mais aussi à son pouvoir fortement réducteur ($E^0 = -3,034$ V/ENH) qui après couplage à une électrode positive, engendre une tension élevée. Cependant, le lithium présente des inconvénients majeurs qui sont liés à sa réactivité dans la plupart des électrolytes due à une rechargeabilité insuffisante. Dans certains cas ultimes, la formation de dendrites à leurs surfaces peut mener à des courts circuits mettant en jeu la sécurité du système [7].

C'est en 1980 que le concept d'intercalation de l'électrode positive a été transposé à l'électrode négative, et l'utilisation du carbone graphitique comme matériau d'intercalation du lithium a ainsi été proposé pour la première fois par R.Yazami [8,9]. Le graphite, une des formes allotropiques du carbone, de structure hexagonale qui est la phase thermodynamiquement la plus stable.

En effet, les surtensions engendrées lors du passage des forts courants, entraînent le dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode négative lors de la charge. Cette couche de lithium peut être responsable des courts-circuits internes néfastes à la batterie. Ainsi, d'autres matériaux font l'objet de recherches approfondies afin de remplacer le graphite à l'électrode négative et d'améliorer la sécurité des accumulateurs.

II.3.2 L'électrolyte

L'électrolyte assure par migration, le transport des ions lithiums entre les pôles négatifs et positifs de la batterie, il peut s'agir d'un liquide, d'un polymère ou d'un solide. En général, un électrolyte doit être un bon conducteur ionique (10^{-2} - 10^{-3} S/cm à température ambiante) et un mauvais conducteur électronique (10^{-10} S/cm), afin de limiter l'autodécharge de la batterie hors utilisation. Il doit aussi être stable électrochimiquement et thermiquement (20 à 70°C) sur un large intervalle de potentiel (0 à 4,5-5,0 V vs. Li/Li⁺) et de température, et soit compatible avec les matériaux d'électrodes d'où la nécessité qu'il ne doit pas être aqueux en raison de la réactivité du lithium avec l'eau.

La majorité des électrolytes utilisés à l'heure actuelle dans les batteries Li-ion sont sous forme liquide, ils sont composés essentiellement d'une solution constituée d'un ou de plusieurs sels de lithium [6] dissous dans un ou plusieurs solvants organiques.

Le sel de lithium doit être stable et très soluble dans le solvant utilisé cela sur une large plage de température, il doit être également non toxique et à faible coût. Il existe de nombreux sels de lithiums [6] tels que l'hexafluoroarsenic de lithium (LiAsF₆), le perchlorate de lithium (LiClO₄), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄), et plus particulièrement, l'hexafluoro-phosphate de lithium (LiPF₆) [10]. LiPF₆ est le sel le plus utilisé à l'échelle industrielle, car il offre par rapport aux autres sels, un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité et coût.

Les solvants les plus employés sont: le carbonate de propylène (PC) et le carbonate d'éthylène (EC). Parmi les co-solvants utilisés, on peut citer le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC). La composition la plus utilisée est basée sur LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC) et carbonate de diméthyl (DMC) connue sous la dénomination "LP30".

Le séparateur est un élément clef des batteries, permettant d'assurer une bonne sécurité. La première fonction du séparateur est d'isoler physiquement les deux électrodes et d'éviter ainsi les courts-circuits, tout en ménageant un passage pour le transfert des ions formant le sel de lithium. Ainsi, les séparateurs utilisés sont constitués par des polymères microporeux [11]. Le polyéthylène (PE) est le plus répandu dans le domaine des batteries Li-ion, après avoir été initialement utilisé dans les batteries plomb-acide, le polypropylène (PP) est également utilisé.

II.3.3 L'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 occupant la bande de conduction du solide. Le matériau d'électrode positive idéal est donc un conducteur mixte avec une bonne conductivité ionique et électronique, capable d'insérer réversiblement un ou plusieurs ions lithium par un élément de transition, ce qui nécessite une bonne stabilité du réseau hôte. Le matériau d'électrode positive doit également être stable chimiquement vis-à-vis l'électrolyte durant tous les stades de la réaction d'insertion.

Le choix du matériau d'électrode positive dépend de l'utilisation de celui-ci, soit dans une batterie Li-métal ou dans une batterie Li-ion. Pour les batteries au lithium métal, en raison de l'utilisation du lithium métallique à l'anode, le matériau d'électrode ne contient pas de lithium. Par contre pour les batteries Li-ion, le matériau de l'électrode positive doit contenir du lithium, car l'électrode négative, qui est constituée de graphite, n'en contient pas. Les recherches sont concentrées sur l'amélioration des matériaux d'électrode positive qui doivent répondre à certains critères :

- La structure du matériau hôte doit être capable d'accueillir les ions Li^+ et être stable après leurs restitutions. La variation des paramètres de structure doivent être minimales pour maintenir une longue tenue de cyclage.
- Un potentiel élevé par rapport à l'électrode négative pour conduire à une densité d'énergie importante.
- Une grande conductivité électronique et un grand coefficient de diffusion chimique des ions lithium sont nécessaires pour diminuer la résistance interne de la batterie, ainsi qu'une stabilité chimique de la cathode et de l'électrolyte pour une durée de cyclage plus longue.

- Le matériau d'électrode positive doit être de faible coût, non toxique et facile à préparer.

Les matériaux d'électrodes positives sont divisés en 3 principales catégories, les plus étudiés sont: les oxydes de structure spinelle, les oxydes de métaux de transition lamellaires et les structures polyanioniques.

II.4 Les principaux matériaux d'électrode positive

II.4.1 Matériaux à structure de type spinelles

Les matériaux possédant une structure spinelle sont des matériaux d'électrode positive prometteurs. Contrairement aux oxydes lamellaires, la structure spinelle est constituée de tunnels qui confèrent une diffusion tridimensionnelle des ions Li^+ . Cette structure est cubique à face centrée appartenant au groupe d'espace $Fd3m$ avec un paramètre de maille $a = 8,247 \text{ \AA}$. Dans LiMn_2O_4 , les atomes de lithium occupent les sites tétraonaux 8a, tandis que les atomes de manganèse occupent les sites octaédriques 16d et enfin les n atomes d'oxygène se localisent sur des sites 32e (figure II.3).

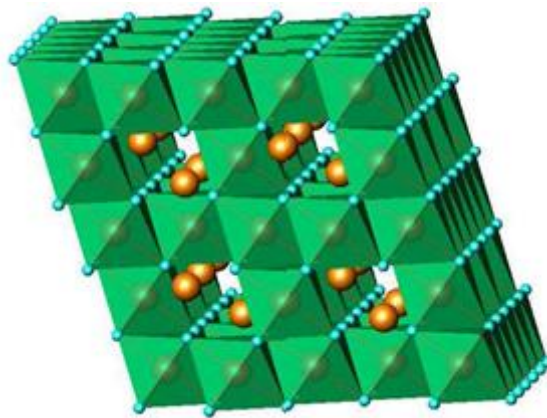


Figure II.3 : Structure cristallographique de LiMn_2O_4 .

Ce matériau est peu cher, non toxique, facile à produire par rapport à d'autres matériaux tels que LiCoO_2 ou LiNiO_2 [12]. Cette structure spinelle permet aux ions lithium de s'insérer et se désinsérer à la matrice avec un minimum d'expansion volumique, grâce aux tunnels en 3D que forment la structure hôte [13,14]. Ce matériau présente une capacité plus faible qui diminue au cours du cyclage, due aux changements de phase et à la dissolution des ions manganèses dans l'électrolyte. Pour pallier à la perte de capacité observée de LiMn_2O_4 ,

des substitutions des ions manganèse $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al}, \dots$) ont été effectuées [15].

Lors de la charge-décharge, l'équation de réaction de LiMn_2O_4 est la suivante:



II.4.2 Les oxydes de métaux de transition lamellaires

Le LiCoO_2 est le matériau d'électrode positive le plus communément utilisé dans les batteries au lithium rechargeable et commerciale. Son utilisation en tant qu'électrode positive à 4 V vs Li/Li^+ a été rapportée pour la première fois en 1980 par Mizushima et al. [16].

Ce matériau possède une structure lamellaire, la maille cristalline est rhomboédrique (groupe d'espace $R3m$), avec des paramètres de maille: $a = 2,816 \text{ \AA}$ et $c = 14,051 \text{ \AA}$. La maille est formée par un empilement ABC d'atomes d'oxygène avec en alternance des couches d'ions lithium et cobalt occupant des sites interstitiels octaédriques [17]. Cette structure permet aux ions lithium de s'insérer facilement dans la matrice (figure II.4).

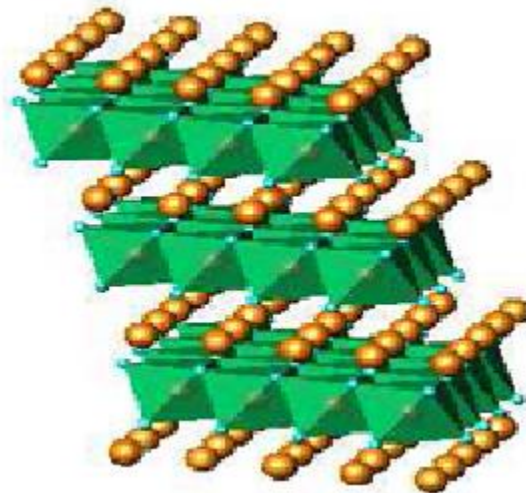


Figure II.4 : Structure cristallographique de LiCoO_2 .

Lors de la charge-décharge, l'équation de réaction de LiCoO_2 est la suivante :



La capacité spécifique de LiCoO_2 utilisée est seulement d'environ 135 mAh g^{-1} . Bien que présent dans la majorité des batteries commerciales, ce matériau n'est pas le matériau parfait candidat d'électrode positive, puisqu'il présente des inconvénients liés à la sécurité de la batterie, à la pollution et au coût du cobalt. Par conséquent, des alternatives à ce composé sont en cours d'étude afin d'améliorer à ces trois inconvénient.

Le matériau d'électrode LiNiO_2 présente une structure lamellaire identique à celle du LiCoO_2 ; les atomes de cobalt sont remplacés par des atomes de nickel. Ce matériau a un potentiel de fonctionnement situé à 4 V vs Li/Li^+ , il est très prometteur lorsqu'il est utilisé en milieu organique face à une électrode en carbone [18]. Cependant lorsqu'il est utilisé en milieu aqueux, il n'insère pas les ions lithium dans sa structure.

II.4.3 Matériaux de structures polyanioniques

Les matériaux à charpente polyanionique de forme $(\text{XO}_4)^{y-}$ ($\text{X} = \text{S, P, Si, As, Mo, W}$) présentent une nouvelle classe de matériaux d'électrode positive offrant des perspectives intéressantes en fonction des autres matériaux utilisés, comme une meilleure stabilité thermique, un coût moins élevé et une moindre toxicité.

Les structures polyanioniques possèdent souvent des liaisons M-O-X , l'effet inductif des groupements $(\text{XO}_4)^{y-}$ avec de fortes liaisons covalentes X-O , augmente les potentiels d'oxydoréduction grâce à la forte polarisation entre les ions oxygènes et le cation M , qui ainsi va diminuer la covalence de la liaison M-O [19]. A titre exemple, il a été démontré que le potentiel de travail du couple redox Fe(III)/Fe(II) dans les composés $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X}: \text{As, P}$) est respectivement de $3,6$ et $2,8 \text{ V vs. Li/Li}^+$ [19-21]. Le potentiel de travail du couple redox Fe(III)/Fe(II) dépend également de la structure cristalline comme par exemple pour les composés $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, le pyrophosphate LiFeP_2O_7 et $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [22], LiFePO_4 [23], où le potentiel est égal à $2,8, 2,9, 3,1$ et $3,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ respectivement.

Parmi une large variété de structures polyanioniques; les composés à base de fer possédant une structure Nasicon ou olivine sont les plus étudiés. La structure Nasicon est tridimensionnelle elle offre une grande mobilité des ions lithium ou sodium, constituée d'octaèdres MO_6 (avec $\text{M} = \text{Fe, Nb, Ti et V}$) reliés par les sommets à des tétraèdres XO_4 (avec $\text{X} = \text{S, P, As, W et Mo}$) (figure II.5). Delmas et ses collaborateurs ont été les premiers à

montrer l'intercalation réversible des ions lithium dans la structure Nasicon trigonale de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ avec une capacité réversible de 130 mAh g^{-1} à $2,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ [24,25].

Ensuite Goodenough et al. [19] ont étudié les propriétés électrochimiques de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Ils ont montré que 2 moles de lithium par mole de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ peuvent être intercalées, délivrant ainsi un potentiel de $2,8 \text{ V vs. Li/Li}^+$ et une capacité de 128 mAh g^{-1} comparable à celle de LiCoO_2 . Par contre ces matériaux présentent une faible conductivité électronique, due à la connexion des octaèdres de fer via des tétraèdres de phosphore, ce qui limite leurs performances électrochimiques. Des substitutions partielles du fer par du manganèse et/ou du titane ainsi qu'une optimisation de la synthèse ont permis d'améliorer leur conductivité électronique, mais le potentiel de fonctionnement reste faible de l'ordre de $2,7 \text{ V}$ [26].

II.4.3.1 Matériaux à structure de type olivine

En 1997 les travaux de Goodenough et al. ont démontré que la phase LiFePO_4 utilisée comme matériau de cathode présente d'intéressantes performances électrochimiques [23]. Ce matériau naturel (connu sous le nom de minéral triphylite), possède une structure de type olivine constituée de couches d'octaèdres FeO_6 reliés entre eux par les sommets et de chaînes d'octaèdres LiO_6 reliés entre eux par les arêtes. Ces chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres PO_4^{3-} créant ainsi une structure tridimensionnelle stable. Les ions lithium s'insèrent dans les espaces laissés vacants par les tétraèdres PO_4^{3-} qui sont liés par les couches octaédriques Fe-O (figure II.5) [27].

LiFePO_4 est le phosphate de fer le plus étudié en tant qu'électrode positive parce qu'il possède en effet de nombreux avantages:

- Une capacité spécifique théorique élevée de 170 mAh g^{-1} .
- Un potentiel moyen de $3,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$.
- Une bonne stabilité au cours du cyclage grâce à la bonne stabilité du matériau dans les électrolytes organiques courants.
- Une absence de toxicité et un prix de revient réduit grâce à l'abondance de l'élément fer comparé au cobalt.

Cette structure présente des "tunnels" qui permettent aux ions lithium de s'insérer facilement dans la matrice du matériau, les paramètres de maille sont $a=10,32 \text{ \AA}$, $b = 6,007 \text{ \AA}$ et $c = 4,695 \text{ \AA}$.

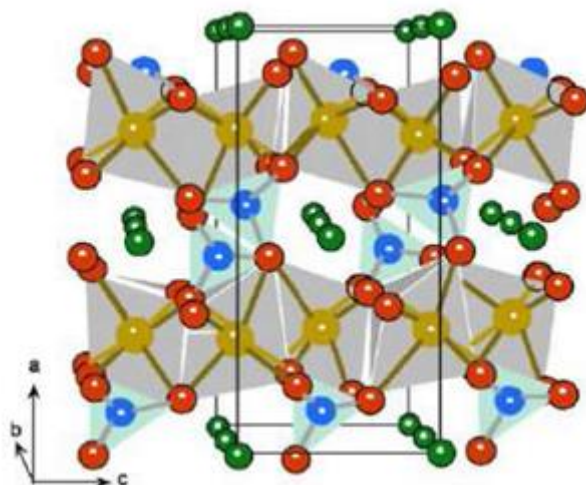


Figure II.5 : Représentation de la structure olivine du LiFePO_4 , en vert les atomes de lithium, en rouge les atomes d'oxygène, en jaune les atomes de fer et en bleu les atomes de phosphore [27].

Lors de la charge-décharge, l'équation de la réaction d'insertion/désinsertion de LiFePO_4 est la suivante [28]:



Ce matériau étant peu conducteur électronique, de nombreuses études ont été menées afin d'augmenter ses performances. Actuellement, ce composé fonctionne pratiquement à plus de 160 mAh g^{-1} [27]. Ceci montre l'intérêt croissant que trouve ce matériau dans la communauté des scientifiques et des industriels.

D'autres matériaux de la famille des olivines ont été étudiés tels que LiMnPO_4 [29] et LiCoPO_4 [30]. Bien qu'ils présentent des potentiels de travail plus élevés que LiFePO_4 (respectivement 4,1 et 4,8 V vs Li/Li^+), ces matériaux restent cependant instables à l'état de chargé [31,32]. Plusieurs études ont démontré que des substitutions partielles des métaux de transition pouvaient améliorer les performances de ces matériaux [33,34].

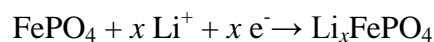
Dans la structure olivine de LiFePO_4 , la désintercalation des ions lithium suit un processus biphasé avec deux petits domaines de solution solide au début et à la fin de charge (décharge), ce qui se traduit sur la courbe de cyclage galvanostatique par un plateau de potentiel du couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ (*i.e.* le potentiel reste relativement constant et ne dépend plus de la composition chimique). L'extraction complète des ions lithium (et donc l'oxydation des ions Fe(II) en ions Fe(III)) entraîne la formation de FePO_4 (isostructural de LiFePO_4), cette

similarité entre les deux structures est à l'origine de la très bonne réversibilité du processus de cyclage. Deux approches ont été adoptées afin d'expliquer l'origine de ce biphasage: une approche macroscopique avec le modèle "cœur/écorce" et une autre à l'échelle microscopique avec le mécanisme "domino-cascade" [35-37].

II.4.3.2 Les phosphates de fer

Les phosphates de fer sont largement utilisés dans l'industrie des aciers et des verres. Récemment, ils ont été suggérés comme matériaux d'électrodes pour batterie au lithium, ils peuvent être utilisés autant que cathode [23,38] ou anode [39]. D'autres matériaux de la famille des FePO_4 ont été étudiés tels que $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [39], $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [40].

Le comportement de l'électrode à base de FePO_4 a été également étudié en fonction de son état de décharge qui correspond au taux de lithium x dans le matériau actif de l'électrode positive selon la réaction:



Actuellement les recherches sont concentrées sur l'obtention de phases à porosités régulières (figure II.6), où quelques matériaux ont pu être synthétisés sous différentes formes: mono, bi-dimensionnels et tri-dimensionnels [41].

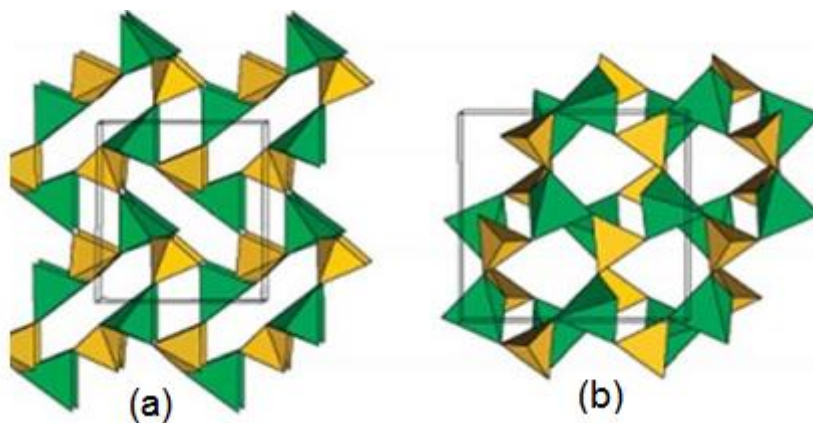


Figure II.6: Représentation de la structure de FePO_4 (a) monoclinique et (b) orthorhombique

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude, les composés visés par cette approche sont des matériaux à porosités régulières de type FePO_4 mésoporeux synthétisés par l'utilisation de deux surfactants le SDS et le CTAB.

II.5 Références

- [1] D. Lenden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York (2002)
- [2] J. Robert, J. Alzieu, Accumulateurs au lithium. Techniques de l'ingénieur, 1 D3354 (2005)
1.
- [3] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359.
- [4] A. de Guibert, Stockage électrochimique de l'énergie, Lettre des Sciences Chimiques n°65, l'Actualité Chimique, 1998, 15.
- [5] G. Caillon, « Accumulateurs portables », Techniques de l'Ingénieur, E 2 140, mai 2001, 1.
- [6] K. Xu, Chem. Rev., 104 (2004) 4303.
- [7] M. Armand, Solid State Ionics, 69 (1994) 309.
- [8] R. Yazami, Ph. Touzain, J. Power Sources, 9 (1983) 365.
- [9] R. Yazami, D. Guerard, J. Power Sources, 43 (1993) 39.
- [10] K. Xu, Electrolytes: Overview. In Encyclopedia of Electrochemical Power Sources; J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, Eds.; Elsevier: Amsterdam; The Netherlands, 5, 2009, 51.
- [11] S. Zhang, J. Power Sources, 164 (2007) 35.
- [12] L. Tian, A.B. Yuan, J. Power Sources, 192 (2009) 693.
- [13] G.X. Wang, S. Zhong, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, J. Power Sources, 74 (1998) 198.
- [14] K. Abou-El-Sherbini, M. Askar, J. Solid State Electrochem., 7 (2007) 435.
- [15] Y. Shao-Horn, S.A. Hackney, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, E. Skinner, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, J. Power Sources, 81-82 (1999) 496.
- [16] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull., 15 (1980) 783.
- [17] G.J. Wang, N.H. Zhao, L.C. Yang, Y.P. Wu, H.Q. Wu, R. Holze, Electrochim. Acta, 52 (2007) 4911.
- [18] J.R. Dahn, U. Von Sacken, M.W. Juzkow, H. Al-Janaby, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2207.
- [19] K.S. Nanjundaswamy, A.K. Padhi, J.B. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, J. Yamaki, Solid State Ionics 92 (1996) 1.
- [20] A. Manthiram, J.B. Goodenough, J. Power Sources, 26 (1989) 403.
- [21] C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Solid State Chem., 135 (1998) 228.

- [22] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1609.
- [23] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1188.
- [24] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull., 22 (1987) 631.
- [25] C. Delmas, A. Nadiri, J. Soubeyroux, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 419.
- [26] J.K. Sun, F.-Q. Huang, Y.M. Wang, Z.C. Shan, Z.Q. Liu, M.L. Liu, Y.J. Xia, K.Q. Li, J. Alloys Compd., 469 (2009) 327.
- [27] C.V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, J. Power Sources, 187 (2009) 555.
- [28] M. Manickam, P. Singh, S. Thurgate, K. Prince, J. Power Sources, 158 (2006) 646.
- [29] G. Li, H. Azuma, M. Tohda, Electrochem. Solid-State Lett., 5 (2002) A135.
- [30] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, Electrochem. Solid-State Lett., 3 (2000) 178.
- [31] N.N. Bramnik, K. Nikolowski, D.M. Trots, H. Ehrenberg, Electrochem. Solid-State Lett., 11 (2008) A89.
- [32] S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A635.
- [33] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A224.
- [34] X. Wang, X. Yu, H. Li, X. Yang, J. McBreen, X. Huang, Electrochem. Commun. 10 (2008) 1347.
- [35] A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, Kanno, R. Electrochem. Solid State Lett., 8 (2005) A55.
- [36] V. Srinivasan, J. Newman, Electrochem. Solid-State Lett., 9 (2006) A110.
- [37] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, Nat. Mater., 7 (2008) 665.
- [38] Y. Song, S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, Mater. Res. Bull., 37 (2002) 1249.
- [39] V. Zima, K. H. Lii, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998) 4109.
- [40] Z.A.D. Lethbridge, P. Lightfool, R.E. Morris, D.S. Wragg, P.A. Wright, A. Kwick, G. Vaughan, J. Solid State Chem., 142 (1999) 455.
- [41] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein Ely, H. Cohen, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3809.

Chapitre III

Méthodes expérimentales

La première partie de ce chapitre est consacrée à la préparation des différents matériaux mésoporeux et les techniques de caractérisations utilisées, dans la deuxième partie nous développerons les techniques de caractérisations électrochimiques ainsi que les étapes de réalisation du générateur électrochimique en utilisant des pièces de type Swagelock®.

III.1 Préparation des échantillons

Dans cette partie du travail, nous décrivons la préparation des matériaux mésoporeux, de type phosphate de fer, on utilisant deux surfactants le SDS et le CTAB.

III.1.1 Synthèse de matériau mésoporeux en utilisant le surfactant SDS

Pour la synthèse de cette phase mésoporeuse nous avons suivi le protocole de Guo et al [1] comme le schématise la figure III.1. Dans 80 g d'eau distillée, on dissout 8,08 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (99%). Dans la même quantité d'eau distillée, on dissout 7,16 g de Na_2HPO_4 (99%), les deux solutions sont ensuite mélangées sous agitation. Le précipité résultant (FePO_4) a été récupéré par centrifugation et lavé à l'eau distillée, puis dispersé dans 20 g d'eau distillée, enfin 1,32 g d' HF (40%) a été ajouté sous agitation rigoureuse. Après l'obtention d'une solution transparente, 2,88 g de SDS (99%) a été dissout dans 10 g d'eau distillée puis ajouté à la solution précédente sous agitation, l'ensemble est soumis à l'agitation pendant 30 min à température ambiante, l'hydrogel formé est porté à 60°C pendant 2 h et 30 min dans une étuve.

Après refroidissement à température ambiante, un précipité jaune clair a été récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau et l'acétone. Le solide récupéré a été séché à température ambiante, ce produit brut de synthèse est noté SDS-B, il constitue la première série de nos échantillons.

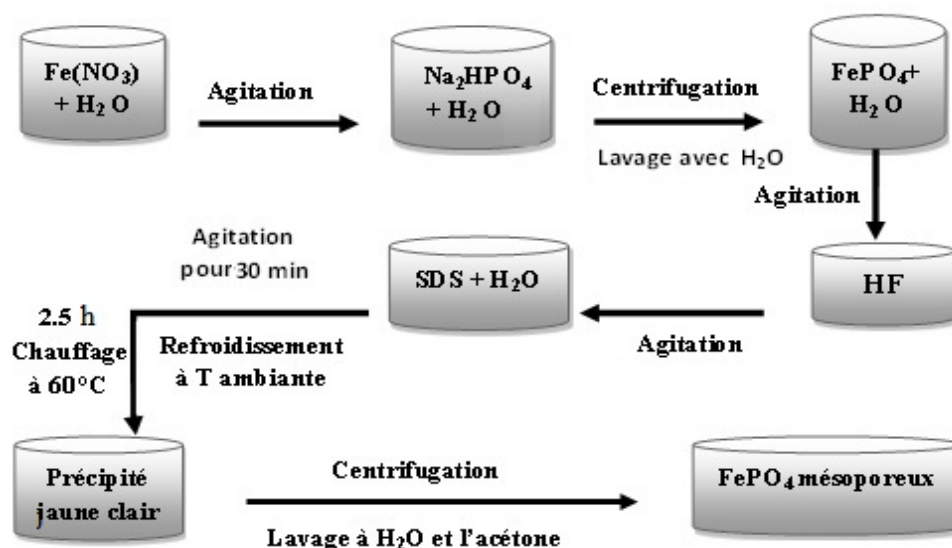


Figure III.1: Protocole de synthèse de $FePO_4$ mésoporeu SDS-B.

III.1.2 Synthèse de matériau mésoporeu en utilisant le surfactant CTAB

La deuxième série des échantillons a été préparée selon la même procédure décrite précédemment, mais en utilisant comme tensioactif le CTAB au lieu du SDS [2]. Après l'étape de refroidissement à température ambiante, aucun précipité n'a été observé. De ce fait, nous avons procédé à une augmentation du pH de la solution de 2 à 10, par l'addition d'une solution 1M Tétréthylammonium hydroxyde (TEAOH), ce qui a conduit à un précipité jaune. Ce produit a été récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée et l'acétone puis séché à l'air libre (figure III.2). Ce matériau est noté CTAB-B.

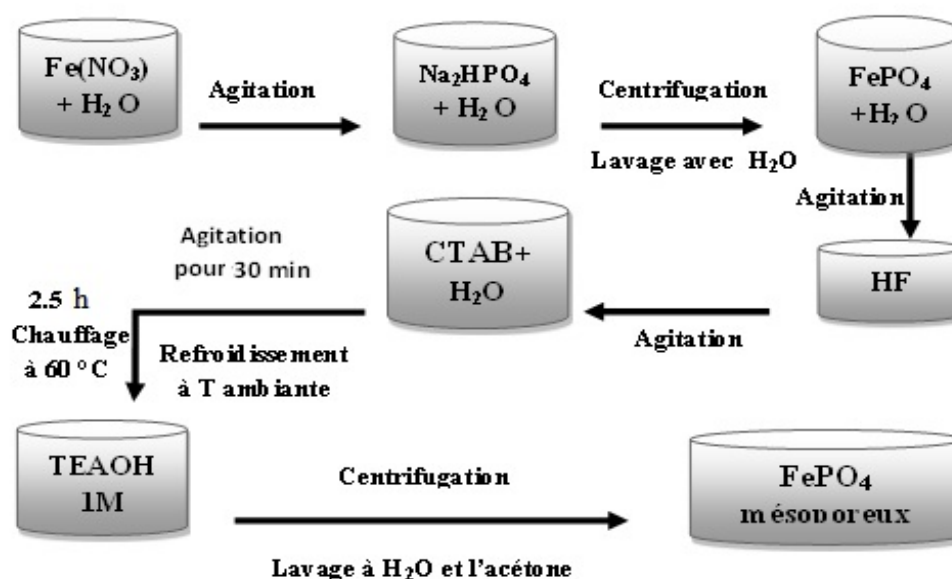


Figure III.2: Protocole de synthèse de $FePO_4$ mésoporeux CTAB-B.

III.1.3 Élimination de l'espèce tensioactive

Afin d'extraire les surfactants, les solides bruts de synthèse SDS-B et CTAB-B ont été soumis à un échange ionique selon le protocole proposé par Holland et al [3]. Typiquement, 0,7 g de chaque échantillon a été mélangé avec 50 ml d'une solution 0,05 M d'acétate de sodium dans éthanol sous agitation pendant 40 min à température ambiante. Les solides récupérés par centrifugation ont été lavés à l'éthanol et séchés à température ambiante, ils sont notés respectivement: SDS-E et CTAB-E. Les échantillons bruts de synthèse ont également été soumis à un traitement thermique pendant 4 h sous argon à 450°C (noté SDS-B-450 et CTAB-B-450) et à 600 °C (SDS-B-600 et CTAB-B-600). Ces traitements thermique ont été réalisé pour évaluer leurs effets sur les performances électrochimiques de ces matériaux mésoporeux.

III.2 Les techniques de caractérisation physico-chimique

Dans cette partie sont présentées les méthodes de caractérisations utilisées pour la détermination des propriétés structurales et analytiques des différents matériaux synthétisés.

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode s'applique à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, ...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses, désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Cette méthode permet de distinguer les produits amorphes (verres,...) des produits cristallisés.

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes, formant des mailles qui ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leurs sont propres. On peut donc identifier les éléments selon leurs mailles, et associer une famille de plans (appelés réticulaires) à différents cristaux. Ces plans sont caractérisés par leurs orientations, leurs distances inter réticulaires (d), la densité de chaque plan et le nombre de plans équivalents [4].

En effet, chaque réseau mésostructuré possède une régularité propre, déterminée par la structure et un diffractogramme des rayons X unique. Sur un spectre, ces régularités se manifestent généralement aux bas angles ($2\theta < 3^\circ$), qui constitue une particularité des matériaux mésostructurés, liée au fait que les distances qui se répètent régulièrement sont supérieures aux distances inter planaires d'un réseau cristallin [5].

La diffraction des rayons X est basée sur la formule de Bragg [6]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{III.1}$$

d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

n : L'ordre de diffraction

Elle consiste à l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

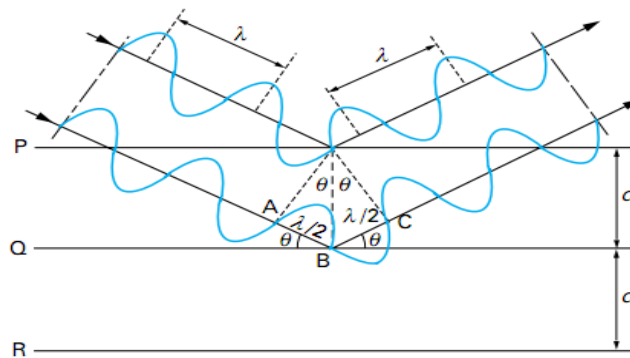


Figure III.3: Illustration de la loi de Bragg.

Les diffractogrammes des rayons X ont été réalisés à l'aide d'un système de diffraction sur poudre de type Rigaku D-Max-Ultima III. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle de 2θ entre $0,6$ et 10° avec un pas de $0,02^\circ$, en utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le principe de diffraction des rayons X est illustré dans la figure III.3.

III.2.2 Mesures texturales

La volumétrie d'azote est une technique très utilisée pour caractériser les matériaux poreux en raison de la grande quantité d'informations qu'elle apporte, cette technique se base sur le principe d'adsorption et de désorption. Grâce aux isothermes d'adsorption et de désorption ainsi obtenues, il est possible de calculer entre autres la surface spécifique, la taille des pores et le volume des micropores, cela en faisant intervenir une variété de théories et méthodes de calcul telles que la BET (Brunauer-Emmett-Teller) et la DFT (Density-Functional-Theory), la distribution de la taille des pores a été calculée par le procédé de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Les analyses texturales sont réalisées en utilisant un appareil QUANTACHROME NOVA 2000 (figure III.4). Cet appareil se divise en deux compartiments, le premier sert à effectuer le dégazage de l'échantillon afin d'éliminer toutes les impuretés, le second englobe le système d'adsorption et de désorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption sont mesurées à 77 K entre les pressions relatives 0,005 et 0,995.



Figure III.4: Dispositif de mesure BET (QUANTACHROME NOVA 2000).

Avant chaque expérience, les nacelles vides sont pesées, puis remplies chacune par environ 35 mg de l'échantillon à analyser. Cette mesure de référence servira à calculer la masse de l'échantillon pure après l'analyse et qui est nécessaire pour l'exploitation des résultats. Les nacelles contenant les échantillons sont initialement placées dans le premier compartiment, un dégazage sous vide est alors effectué pendant 5 heures à 250°C. Ensuite,

les nacelles sont transférées vers le deuxième compartiment où elles sont plongées dans l'azote liquide, de ce fait l'appareil commence à calculer le volume d'azote adsorbé et désorbé par l'échantillon correspondant à chaque pression relative.

III.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière, utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis l'échantillon sous vide. Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon; qui seront diffusés de manière élastique et inélastique, la zone influencée prenant la forme d'une poire. Certains électrons sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique; ce sont les électrons dits "rétroréfléchis". Au cours de la rencontre avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit "secondaire". L'énergie des électrons secondaires étant faible (quelques électron-volts), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière.

L'atome ainsi ionisé se désexcite, un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger.

Nous nous intéressons aux électrons rétroréfléchis (figure III.5). Ils proviennent d'un volume plus important: sa résolution spatiale est d'environ 100 nm. Ils traversent une importante épaisseur de la matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés, et donc la quantité d'électrons rétroréfléchis qui ressortent, dépend de la nature chimique des couches traversées.

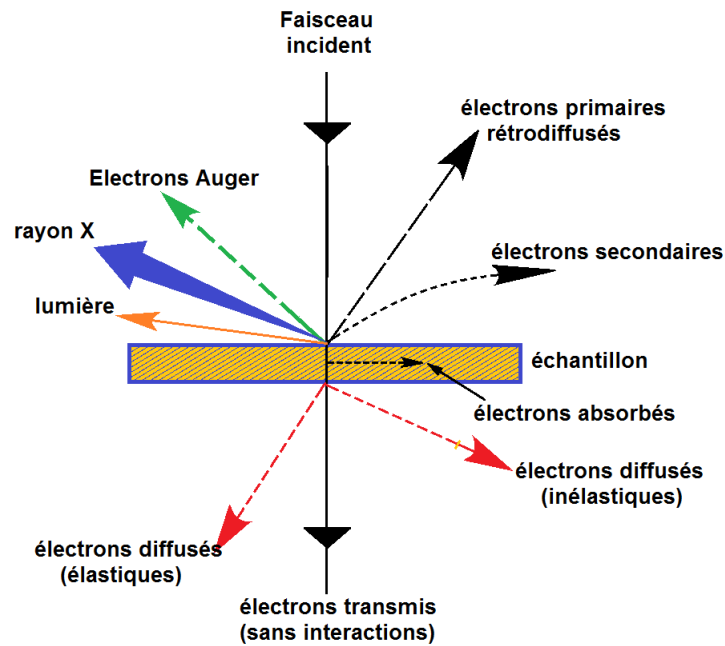


Figure III.5: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

Le taux d'émission électronique sortant augmente avec le numéro atomique, on obtient alors, un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent plus sombre [7,8]. Par contre, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc "plate". Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal [4]. Lors de ce travail, les analyses ont été effectuées en utilisant un microscope à balayage de type Hitachi S-3500N.

III.2.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

Un faisceau d'électrons est condensé sur une partie de l'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). En traversant les atomes qui le constituent l'échantillon, ce faisceau d'électrons produit différents rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par un détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Afin que les électrons puissent traverser les matériaux, l'épaisseur de l'échantillon à observer en MET doit être la plus petite possible. Pour cela, avant d'être analysés, les échantillons sont traités aux ultra-sons dans une solution de méthanol, afin d'être dispersés en très petites particules. Ces dernières sont déposées en faible quantité sur une grille de nickel

de 3 mm de diamètre recouverte d'une membrane transparente. Lors de ce travail, les analyses ont été effectuées avec un JEOL JEM 1230 (figure III.6).

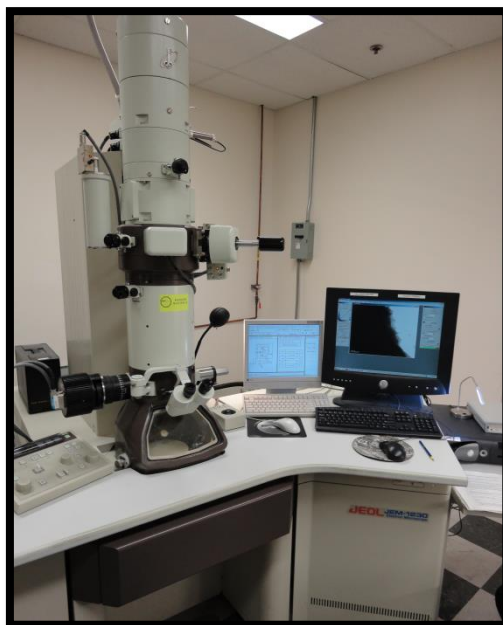


Figure III.6: Microscope électronique à transmission (JEOL JEM 1230).

III.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IR est la méthode spectrale la plus utilisée par le chimiste organicien. Elle a comme buts la caractérisation ou l'identification d'un composé inconnue, le suivi d'une purification ou l'évolution d'une réaction et éventuellement, le dosage d'un composé. Cette technique est parfaitement indiquée pour l'analyse de nos échantillons.

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibrations et de rotations. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption, enregistrées sur le spectre infrarouge.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transmission de Fourier (FTIR) a été effectuée avec un spectromètre Shimadzu 8400S, utilisé en mode de transmission. Les spectres ont été enregistrés dans l'intervalle $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sur des pastilles à base de KBr avec une résolution de 4 cm^{-1} .

III.2.6 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette analyse permet d'estimer la quantité d'eau physisorbée et celle des composés organiques présents dans le matériau.

Dans notre étude, nous ne tiendrons pas compte de cette déshydroxylation de la surface, car il est difficile de séparer ce phénomène de l'élimination du tensioactif. Deux pertes seront donc différenciées: la perte d'eau jusqu'au point d'inflexion de la perte de masse, puis la perte de composés organiques. La perte de masse liée à l'élimination du tensioactif permet de connaître la composition du matériau synthétisé.

En effet, la décomposition ou l'oxydation des molécules organiques présentes dans l'échantillon, donnent lieu à une variation d'enthalpie. Ces variations dépendent de la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et de la molécule éliminée se traduisent par des effets thermiques qui modifient la température de l'échantillon par rapport à la référence. $\Delta T = 0$ en absence de phénomène, $\Delta T > 0$ pour une réaction exothermique comme pour la décomposition de la matière organique sous atmosphère oxydante et $\Delta T < 0$ pour une réaction endothermique telle que l'élimination de l'eau physisorbée.

Au cours de cette étude, ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA/DSC 1 HT (Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland). Une masse de 2 à 8 mg d'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine polycristallins ayant un volume de 70 μl . Les analyses ont été effectuées sous atmosphère d'air coulant (50 ml/min), l'échantillon subit une montée de la température ambiante à 750°C avec un débit de chauffe de 10°C min⁻¹.

III.2.7 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou les absorptions de la lumière par l'atome libre. Cette technique quantitative a été utilisée pour déterminer la teneur en fer par absorption dans les matériaux préparés.

Environ 20 mg de chaque échantillon, contenant du fer, est dissous dans 25 ml d'acide chlorhydrique (10%). La digestion de la solution est effectuée dans une étuve à 60°C pendant une nuit, le volume de la solution est ajusté ensuite à 100 ml par l'eau distillée, les solutions ainsi préparées sont diluées 10 fois, l'analyse quantitative du fer s'effectue en utilisant une lampe à cathode creuse au fer, à la longueur d'onde de 248,3 nm.

Des dilutions ultérieures sont faites lorsque la solution à analyser s'avère très concentrée en éléments à doser, la solution standard utilisée est une solution de 5 ppm dont on dispose au niveau du laboratoire.

III.3 Les techniques de caractérisation électrochimique

Lors de l'étude électrochimique des différents matériaux mésoporeux cités précédemment, nous avons utilisé les méthodes d'analyses électrochimiques suivantes: la voltampérométrie cyclique, la chronopotensiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.3.1 Voltampérométrie cyclique (CV)

En électrochimie, la voltampérométrie (ou voltammétrie) cyclique est une technique d'analyse largement utilisée dans l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Celle-ci est basée sur la mesure d'un courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents à l'interface électrode/électrolyte, sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence, dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Il suffit d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel variant linéairement avec le temps, afin d'obtenir une réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel), responsable de la réaction électrochimique et en enregistrant directement la courbe du courant en fonction du potentiel appliqué correspondant [9].

Cette méthode permet également la détermination de certains paramètres électrochimiques telle que le coefficient de diffusion ou la surface spécifique du matériau conducteur. Lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, cette technique est adéquate pour mesurer les paramètres cinétiques électrochimiques.

Cette technique consiste à faire varier le potentiel (pris par rapport à une référence) entre deux valeurs avec une certaine vitesse de balayage (en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour soit un cycle (figure III.7), et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié.

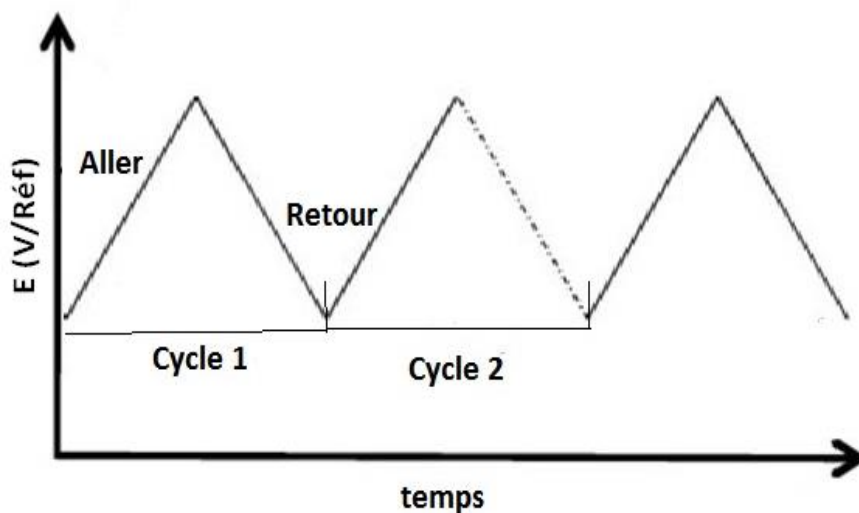


Figure III.7: Variation du potentiel en fonction du temps entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure III.8. Ces grandeurs sont:

i_p^a, i_p^c : Courants de pic anodique et cathodique.

E_p^a, E_p^c : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{p/2}^a, E_{p/2}^c$: Les potentiels à mi-hauteur du pic anodique et cathodique.

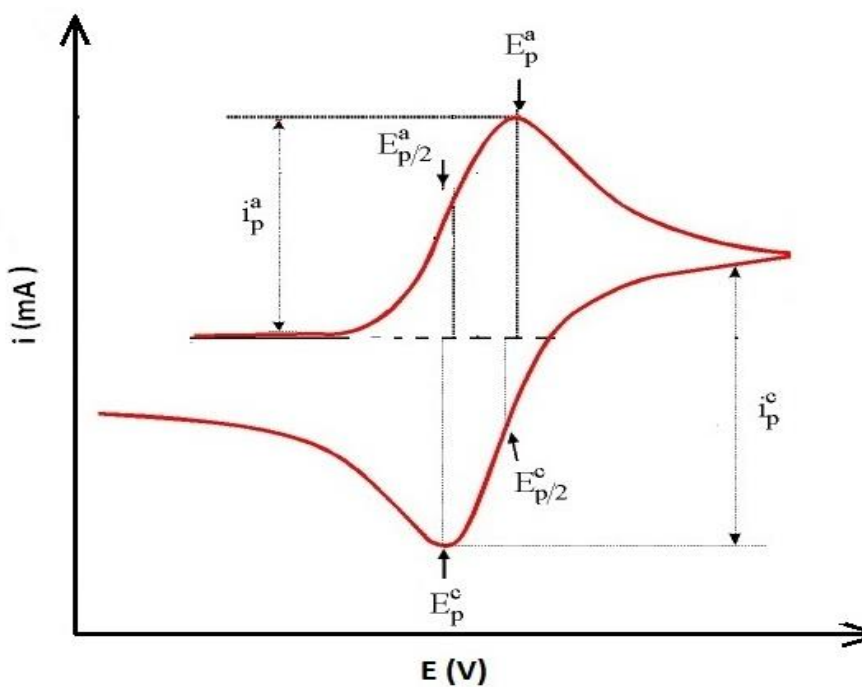


Figure III.8: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Les voltampérogrammes ont été enregistrés en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail, autour du potentiel d'équilibre, dans l'intervalle de 2,0 à 4,5 V. Le balayage du potentiel est effectué à partir du potentiel d'abandon vers les potentiels cathodiques, tout d'abord, puis vers les potentiels anodiques. Les vitesses de balayages de potentiel utilisées ont pour valeurs: 0,3, 0,5, 1,0, 3,0, et 5,0 mV s⁻¹.

III.3.2 Chronopotentiométrie

La méthode de chronopotentiométrie à courant constant est classique pour l'étude des systèmes électrochimiques. Le cyclage galvanostatique consiste en une charge de l'électrode ou du générateur considéré à une intensité constante, suivie d'une décharge à courant constant et de signe opposé, ou bien à une séquence inverse décharge-charge, ces cycles pouvant être répétés un certain nombre de fois. Selon les conditions opératoires, la décharge comme la charge peuvent être complètes ou partielles, et dans ce dernier cas on parle de profondeur de décharge du générateur électrochimique.

Les performances d'une batterie sont définies par plusieurs grandeurs caractéristiques notamment la capacité Q exprimée en A.h qui est donnée par la formule:

$$Q = I \cdot t = \frac{F \cdot x \cdot m}{3600 \cdot M} \quad \text{III.2}$$

Avec I : Courant traversant le générateur (A)

t : Durée de passage du courant (h)

F : Constante de Faraday (96500 C)

x : Nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif (= nombre de Li⁺ échangé)

m : Masse du matériau électrochimiquement actif (g)

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

Le régime de charge-décharge, défini par la notation C/n , correspond à un courant dont l'intensité est égale au n^{ième} de la capacité théorique de l'électrode ou du générateur. Le cyclage galvanostatique offre alors une évaluation rapide des performances d'une électrode dans un électrolyte donné et sous un régime donné [10].

Dans ce travail, les courbes de décharges présentent les variations du potentiel aux bornes de la cellule en fonction de la capacité de décharge et le taux du lithium dans le Li_xFePO₄ (avec 0 < x < 1) au cours de la première décharge comme est illustré sur la figure III.9. Ces courbes sont réalisées entre 2,0 et 4,5 V (vs. Li/Li⁺) à différents régimes. Les

batteries ont été testées dans un premier temps en décharge, afin d'essayer d'intercaler le lithium dans le matériau actif, à travers la réduction du Fe(III) en Fe(II), la capacité est exprimée par rapport à la masse du matériau actif en mAh g^{-1} .

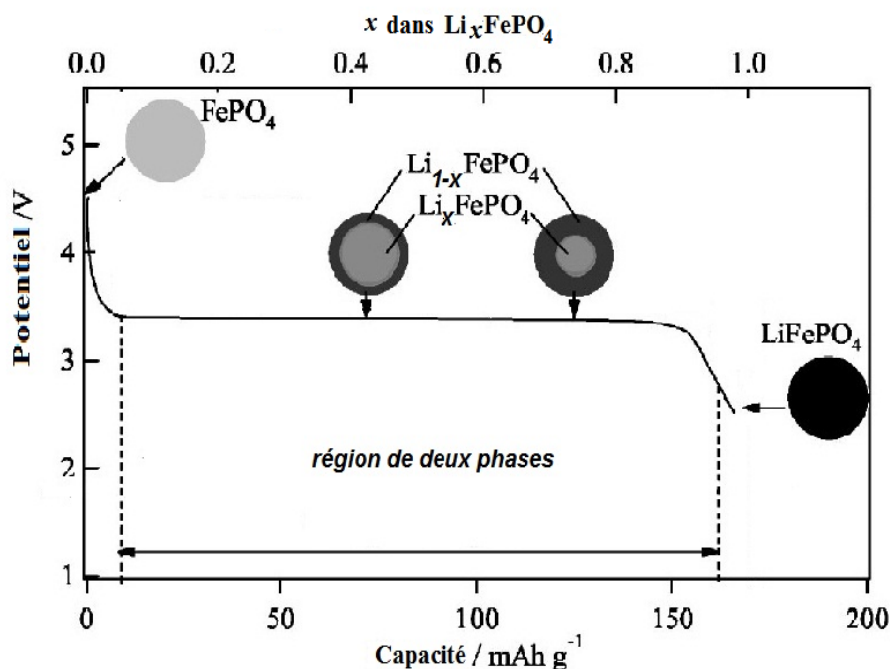


Figure III.9: Représentation d'une courbe typique de décharge de FePO_4 accompagnée de lithiation du FePO_4 .

III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de la conductivité électrique exige la présence d'une cellule de mesure. Cependant, ces cellules sont différenciées de diverses façons, elles peuvent comporter 2 ou 4 électrodes [11,12]. Pour deux surfaces en vis-à-vis, une tension sinusoïdale est appliquée et l'intensité du courant entre les deux pôles est inversement proportionnelle à la résistance. Pour les systèmes à quatre électrodes annulaires, un courant alternatif est appliqué sur les 2 anneaux extérieurs, ce courant induit un potentiel dans les deux anneaux internes dont la valeur est proportionnelle à la conductivité.

Le paramètre caractéristique qui nous intéresse dans cette étude est la résistance R . À partir de ce paramètre, il est possible de calculer la conductivité électrique en utilisant l'équation III.3:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad \text{III.3}$$

Avec σ la conductivité électrique (S.cm^{-1}), e épaisseur de l'électrode sans le collecteur de courant (cm), S surface de contact (cm^2) et R résistance mesurée (Ω). La mesure de l'épaisseur de l'échantillon est effectuée à l'aide d'un micromètre MI2X de marque Lhomargy®. Les échantillons étudiés sont préparés dans un moule métallique cylindrique à l'aide d'une presse hydraulique sous pression de 7 tons cm^{-2} pendant 10 min. Les échantillons ainsi obtenus présentent une forme cylindrique de 13 mm de diamètre et d'épaisseur entre 0,1 et 0,2 mm.

Avant de procéder à la mesure de la conductivité de nos échantillons nous avons mesuré au préalable l'impédance de la cellule à blanc, les spectres d'impédance d'une telle cellule sont obtenus directement par le système d'exploitation. Ainsi, tous les spectres d'impédance obtenus sont corrigés par imputation de la partie due au système et à la cellule (spectre à blanc).

Les conductivités électriques des échantillons de phosphate de fer ont été déterminées en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'aide d'un impédance-mètre de type Solatron 1260 reliés à une interface Solatron 1287 et piloté par micro-ordinateur muni de logiciels d'exploitation : Zplot et Zview, dans la gamme de fréquence est située entre 1 et 10^6 Hz, en utilisant un potentiel (ac) d'amplitude varie entre 10 mV pour les systèmes de conductivité élevée et 100 mV pour les systèmes moins conducteurs.

Principe

En mode potentiostatique, la méthode consiste à appliquer au système une tension sinusoïdale $E(\omega)$ de faible amplitude et à mesurer le courant qui en résulte. La tension appliquée doit être faible (typiquement entre 10 et 100 mV), afin de rester dans le domaine de linéarité du système. Ainsi, la réponse à la perturbation est un courant $I(\omega)$ sinusoïdal qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée [13,14].

Cette technique permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes. L'impédance électrique $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension appliquée et le courant mesuré.

L'impédance est représentée par le nombre complexe suivant:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} = \text{Re}(Z)(\omega) + j \text{Im}(Z)(\omega) \quad \text{III.4}$$

où $|Z|$ est le module, φ est le déphasage et $j^2 = -1$.

Plusieurs types de représentations peuvent être utilisées, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist (partie imaginaire $(-ImZ(\omega))$ en fonction de sa partie réelle $(ReZ(\omega))$) et le diagramme de Bode ($\log |Z|$ et φ en fonction de ω). Dans ce travail, le type de représentation utilisé fut le diagramme de Nyquist (figure III.10).

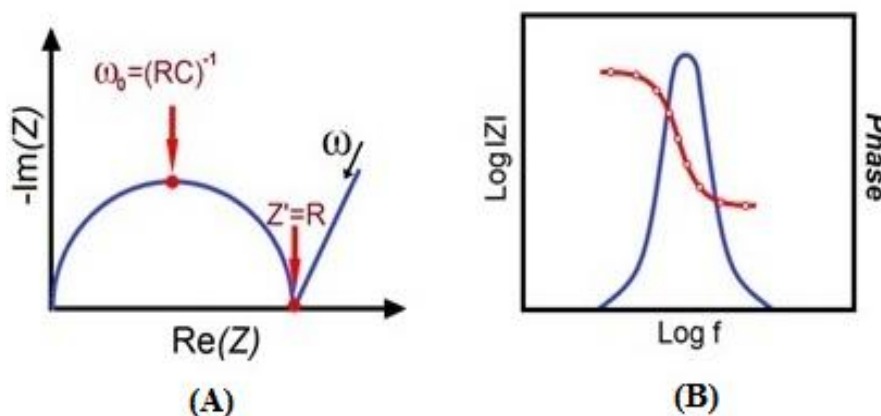


Figure III. 10: Représentation de l'impédance électrochimique dans les plans: de Nyquist (A) et de Bode (B).

III.4 Réalisation des cellules électrochimiques

Les mesures électrochimiques (voltammétrie cyclique et chronopotentiométrie) ont été effectuées sur des cellules à deux électrodes. Ces cellules sont constituées par la chaîne électrochimique suivante: lithium métal / électrolyte liquide ($LiPF_6$:1M) dans un mélange de (éthylène carbonate: diméthyle carbonate (1 : 1)) / électrode positive (les phosphates de fer mésoporeux synthétisés). Cette dernière est composée du matériau actif (85 wt.%), de noir de carbone (10 wt.%) pour améliorer la conductivité électronique de l'électrode et de polyvinylidène difluorure solide (PVDF, 5 wt.%) pour assurer la tenue mécanique de l'électrode. L'ensemble est dispersé dans le solvant 1-méthyl-2-pyrrolidinone (Sigma-Aldrich, 99%) pendant 5h sous agitation. La suspension a été appliquée sur un collecteur de courant en aluminium, après séchage sous vide à 80 °C pendant 12 h, les électrodes de travail ont été découpées sous forme de disques d'environ 1 cm de diamètre, puis pesées et pressés à l'aide d'une presse (7 Tons pendant 1 min). La masse des électrodes généralement obtenue est d'environ 8,5 à 9,5 mg. Le lithium métal est utilisé comme électrode négative et sert également d'électrode de référence (figure III.11). Une membrane de type Celgard® 3501 imbibé d'électrolyte sépare les électrodes afin d'éviter d'éventuels courts-circuits internes.

La chaîne galvanique de notre générateur à électrolyte liquide ainsi monté correspond au schéma suivant: $(^-)\text{Li} / \text{LiPF}_6 / \text{FePO}_4 (^+)$.

Les cellules électrochimiques ont été montées dans des pièces de type Swagelock® en boîte à gants sous argon et l'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'un potentiostat EC-Lab (BioLogic).



Figure III.11: Schéma d'assemblage du générateur électrochimique au lithium $(^-)\text{Li} / \text{LiPF}_6 / \text{FePO}_4 (^+)$.

Montage de la cellule électrochimique type Swagelock

Les cellules utilisées sont de type Swagelock (figure III.12 a), communément appelées cellules à deux électrodes. Il s'agit en quelque sorte d'une miniaturisation de l'accumulateur lithium-ion. Les composants de cette cellule sont illustrés sur la figure III.12 b.

Vu la réaction violente du lithium avec l'eau, les cellules doivent être réalisées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon.

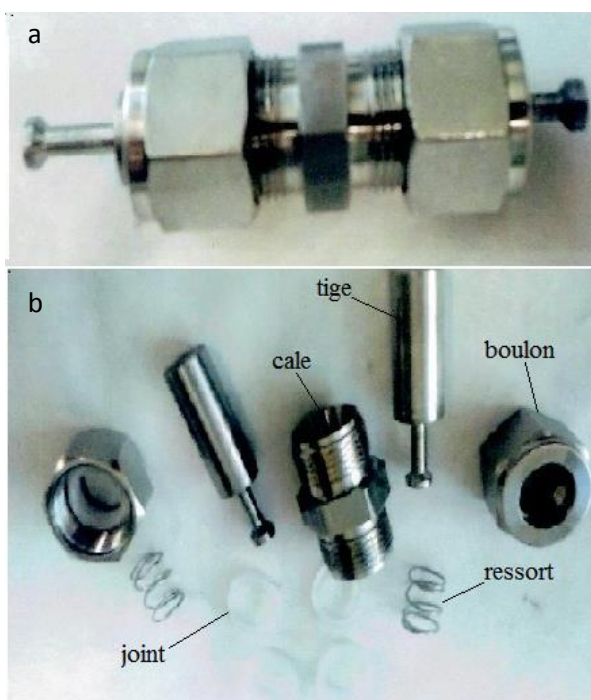


Figure III.12: Cellule à deux électrodes type Swagelock.

III.5 Références

- [1] X. Guo, W. Ding, X. Wang, Q. Yan, Chem. Commun., 8 (2001) 709.
- [2] J. Santos-Peña, P. Soudan, C.O. Areán, G.T. Palomino, J. Solid State Electrochem., 10 (2006) 1.
- [3] B.T. Holland, P.K. Isbester, C.F. Balanford, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 6796.
- [4] J.L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux II. PPUR, Lausanne, Suis, 2000, 374,
- [5] H. Yen, Y. Seo, R. Guillet-Nicolas, S. Kaliaguine, F. Kleitz, Chem. Commun., 47 (2011) 10473.
- [6] J.P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod, Paris, France, 1989.
- [7] D.P. Bentz, P.E. Stutzman, Eds Petrography of cementitious materials. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1215 (1994) 60.
- [8] P. Stutzman, Cem. Concr. Compos., 26 (2004) 957.
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, 2^{ème} ed. New York, 2001.
- [10] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck., nature, 359 (1992) 710.
- [11] D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck. J. Power Sources, 118 (2003) 205.
- [12] Y. Yin, J. Fang, Y. Cui, K. Tanaka, H. Kita, K.I. Okamoto, Polym., 44 (2003) 4509.
- [13] S. Guillot, Thèse de doctorat, université de Lille (France) 2009.
- [14] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR, Lausanne, 2012, 441.

Chapitre IV

Caractérisation physico-chimique

Des phosphates de fer mésoporeux ont été synthétisés en utilisant deux surfactants, le SDS et le CTAB sous différentes conditions expérimentales (§III.1). Tous les produits synthétisés dans ce travail sont systématiquement caractérisés par différentes techniques physico-chimique. Nous présenterons dans cette partie l'essentiel des résultats de cette étude.

IV.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X typique des phases mésoporeuses est tout à fait particulier, car il présente peu de pics, situés aux bas angles 2θ , les raies observées sont relativement larges. Les figures IV.1 et IV.2 représentent les diffractogrammes obtenus, de structure hexagonale comparable à celle déterminée par Gue et al. [1].

On observe sur le diffractogramme de l'échantillon SDS-B (figure IV.1a) un seul pic de diffraction à $2\theta = 1,2^\circ$, caractéristique d'un ferrophosphate mésoporeux [1-4] avec un arrangement désordonné des canaux [5,6]. Par contre, le diffractogramme de l'échantillon SDS-E présente deux réflexions à $1,18^\circ$ et $1,48^\circ$ (figure IV.1b) et celui de SDS-B-450 à $0,9^\circ$ et $1,5^\circ$ (figure IV.1c) respectivement. Ceci montre que la structure mésoporeuse est conservée après l'élimination du surfactant ou la calcination à 450°C . L'apparition d'une seconde raie est due vraisemblablement à une meilleure organisation des pores suite à l'élimination du surfactant par voie chimique ou thermique [5].

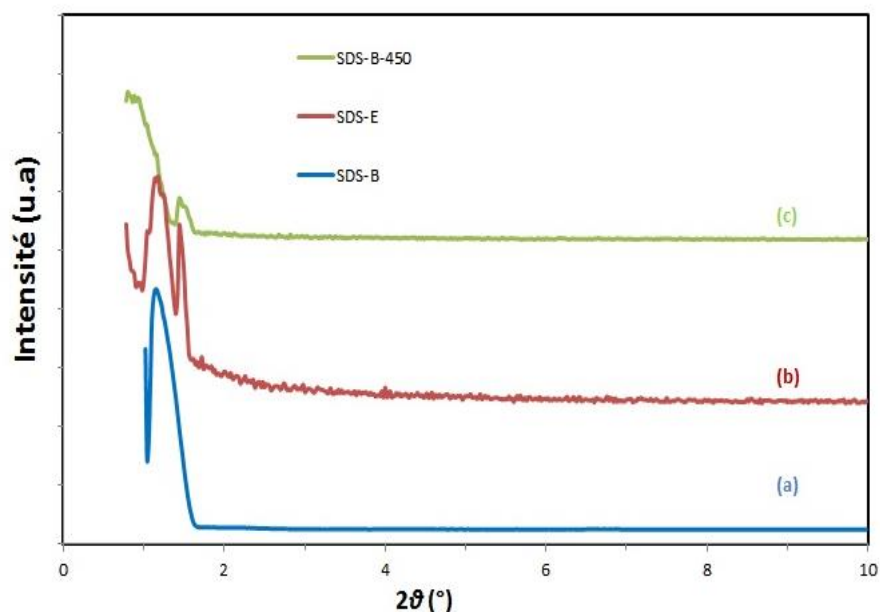


Figure IV.1: Diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés en utilisant le SDS
(a) brut, (b) éliminé et (c) calciné à 450°C .

Les diffractogrammes des échantillons synthétisés en utilisant le CTAB (CTAB-B, CTAB-E et CTAB-B-450) sont portés sur la figure IV.2. Les trois diffractogrammes sont similaires présentant un seul pic de diffraction situé à environ $0,8^\circ$. Ces résultats sont en accord avec celles de la littérature [1,2,5,7]. L'existence d'une seule raie sur les diffractogrammes des mésophases CTAB-E et CTAB-B-450 indique qu'elles sont moins ordonnées que celles de SDS-E et SDS-B-450 [2].

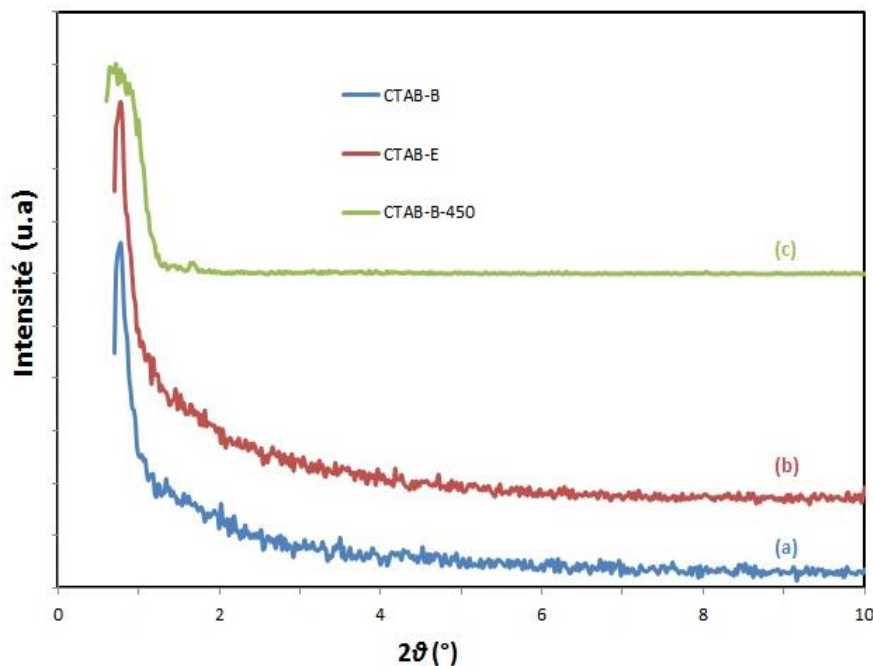


Figure IV.2: Diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés en utilisant le CTAB
(a) brut, (b) éliminé et (c) calciné à 450°C .

IV.2 Caractérisation par volumétrie d'azote

Les isothermes représentées sur les figures. IV.3 et IV.4 montrent une allure typique des phases mésoporeuses ce qui est en accord avec la littérature [8-10]. En effet, un palier de saturation se développe aux hautes pressions relatives, cette saturation correspond à un matériau mésoporeux. Ainsi, on observe une hystérésis entre la courbe d'adsorption et celle de désorption correspondant à un phénomène d'adsorption-désorption irréversible. Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes obtenues sont de type IV (H2).

Dans le cas de SDS-E (figure IV.3) et CTAB-E (figure IV.4), la boucle d'hystérésis apparaît pour des valeurs de pression relative P/P_0 supérieures à 0,8. Ceci est vraisemblablement dû au gonflement de l'échantillon au cours de l'adsorption (gonflement

intergranulaire), un effet similaire a été déjà observé pour différents matériaux mésoporeux parmi eux la phase MCM-41 [11-12].

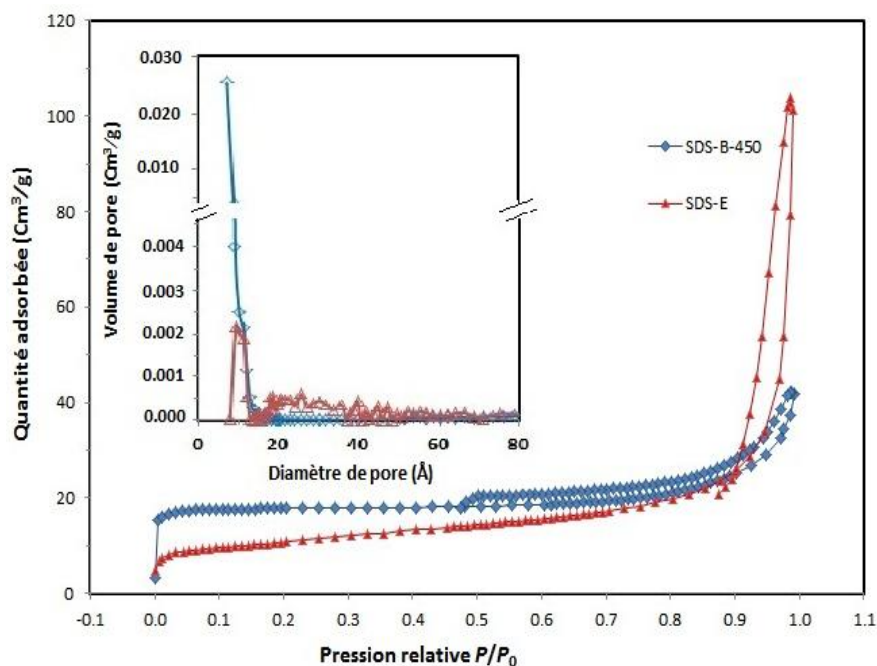


Figure IV.3: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons: SDS-E et SDS-B-450, la distribution des diamètres des pores correspondant est présentée dans l'insert.

Les isothermes relatives aux échantillons SDS-B-450 et CTAB-B-450 calcinés à 450°C sous argon, sont également de type IV avec un point de coupure inférieur de l'hystérésis à $P/P_0 \approx 0,4$. Le même phénomène a été mentionné dans la littérature [5,13-15]. Cependant, pour les échantillons bruts de synthèse (SDS-B et CTAB-B), la mésoporosité ne semble pas accessible lors de l'adsorption. Ceci est vraisemblablement dû à l'occupation des pores par les surfactants.

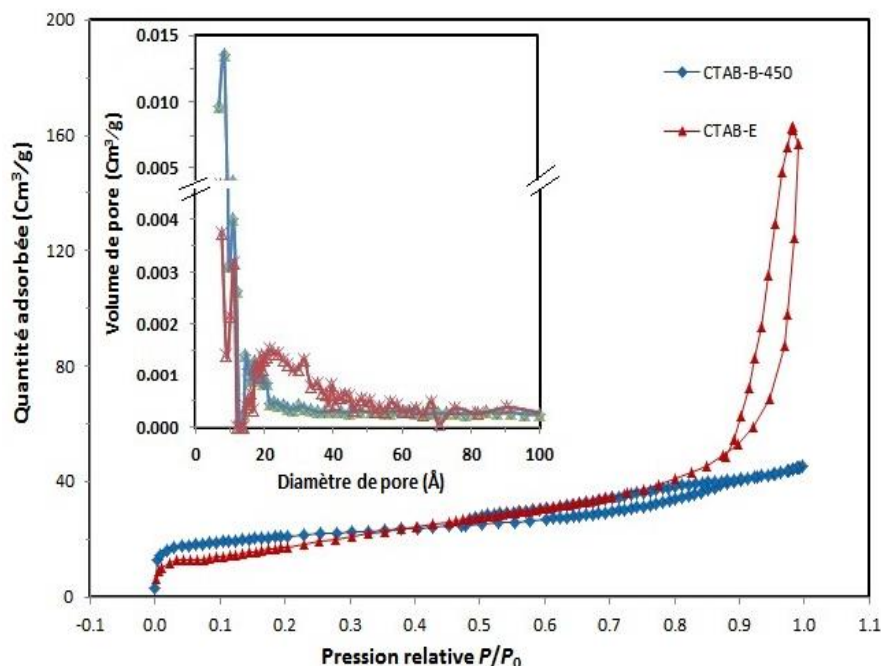


Figure IV.4: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons: CTAB-E et CTAB-B-450, la distribution des diamètres des pores correspondant est présentée dans l'insert.

Les courbes de distribution de la taille des pores (les insérés des figures IV.3 et IV.4) montrent que les échantillons, dont on a éliminés les surfactants, présentent des pores de diamètres situés entre 1,5 et 4,0 nm, ce qui est en accord avec les tailles des pores de FePO_4 mésoporeux [16-17]. La distribution des tailles des pores est hétérogène avec la présence d'un large pic centré à 3,0 nm, le nano- FePO_4 obtenu est de structure mésoporeuse avec une porosité intraparticulaire plutôt que interparticulaire [16-17]. Toutefois, des micropores existent à côté des mésopores, dont le diamètre est situé vers 1,0 nm. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [17].

Par ailleurs, suite à la calcination à 450°C des échantillons, les diamètres des pores semblent rétrécir engendrant l'uniformité de la structure. Les insérés des figures IV.3 et IV.4 montrent que les diamètres des pores des échantillons SDS-B-450 et CTAB-B-450 sont situés entre 1,0 et 2,0 nm. Ceci est dû probablement à une contraction de la structure mésoporeuse [5,15,18] et à la formation de carbone résiduel dans les pores [7]. Ces résultats sont soutenus par ceux des isothermes et de DRX.

Les caractéristiques physiques déduites à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons de synthèse (tableau IV.1) montrent que parmi les échantillons étudiés, SDS-E et CTAB-E présentent des volumes poreux et des diamètres de

pores les plus importants en raison de l'élimination de la matière organique. Cependant, la calcination des échantillons bruts à 450°C engendre l'augmentation de la surface spécifique et la diminution du volume total et du diamètre moyen des mésopores. Ceci peut être expliqué par le fait que le surfactant existant, dans les pores et entre les particules, peut se transformer en carbone poreux après le traitement thermique [7]. Par ailleurs, les échantillons préparés en présence du CTAB présentent des surfaces spécifiques et des volumes de pores plus élevés, comparés aux échantillons obtenus en utilisant du SDS, ce qui peut être dû à la différence entre les longueurs des chaînes des deux surfactants.

Tableau IV.1:Caractéristiques physiques déduites des isothermes d'adsorption-désorption d'azote.

Échantillon	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$V_{\text{t,BET}}(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	W (nm)
SDS-E	37,3	0,156	2,54
SDS-B-450	57,1	0,064	1,01
CTAB-E	66,6	0,243	2,14
CTAB-B-450	72,4	0,070	1,45

S_{BET} : surface spécifique calculée par BET.

$V_{\text{t,BET}}$: volume total calculé par BET.

W: diamètre moyen des mésopores.

IV.3Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

La morphologie et la taille des particules ont été observées par Microscopie Électronique à Balayage. Les clichés MEB (figure IV.5a et b) obtenus pour les matériaux bruts, SDS-B et CTAB-B respectivement, montrent la présence de petites particules nanométriques de formes sphérique et agglomérées. Ces nanoparticules sont formées par l'agglomération de nanocristaux FePO_4 , dont la taille estimée à environ 50nm. Ces résultats sont en accord avec les images MEB des matériaux mésoporeux présentées par autres chercheurs [1,2,16]. Ces particules semblent être de même nature et aucune impureté n'a pu être observée, ce qui a été confirmé par la DRX.

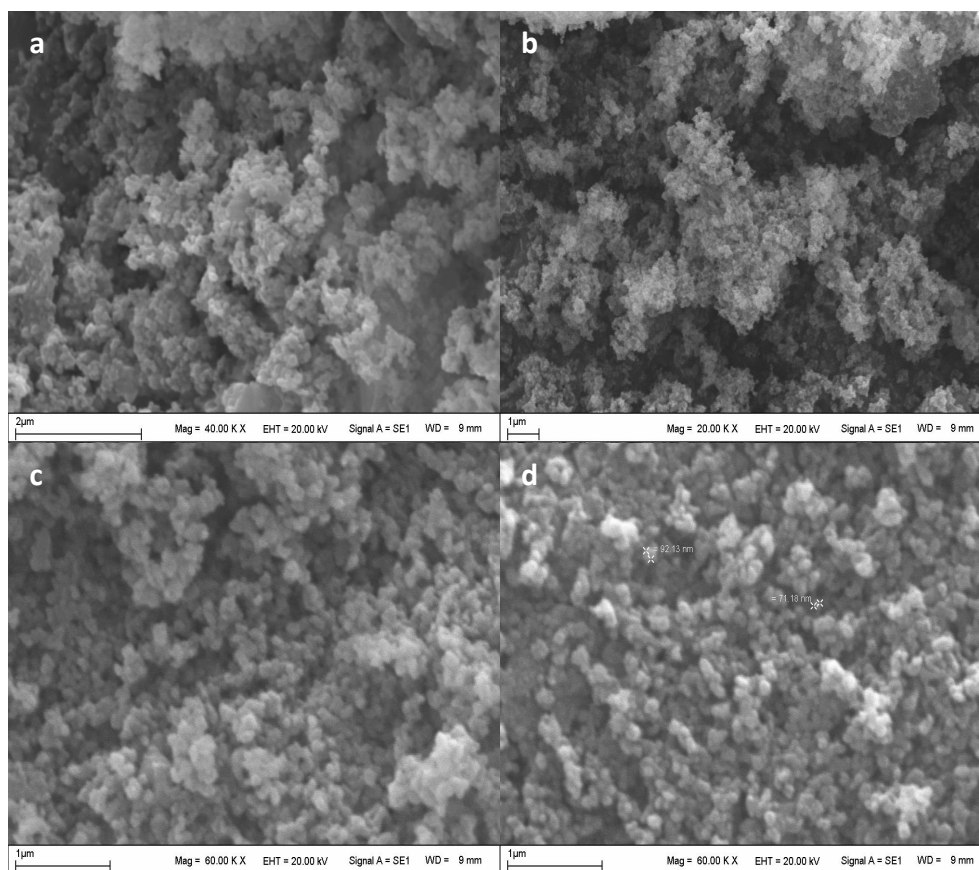


Figure IV.5: Images MEB des échantillons FePO₄ mésoporeux: (a) SDS-B, (b) CTAB-B, (c) SDS-E et (d) CTAB-E.

La figure IV.5c et d représente les images MEB relatives aux échantillons SDS-E et CTAB-E respectivement. Ces photos montrent clairement que les échantillons, après élimination de surfactants, présentent la même morphologie du précurseur FePO₄ mésoporeux, en se regroupant en agglomérations de nanoparticules sensiblement plus grande (entre 60 et 100 nm).

Les images MEB de la figure IV.6 relatives aux matériaux calcinés montrent clairement que la taille des grains des particules initiaux de ces échantillons est plus petite que ceux calcinés. Ceci indique que les nanoparticules de FePO₄ fusionnent en grandes particules suite au traitement thermique.

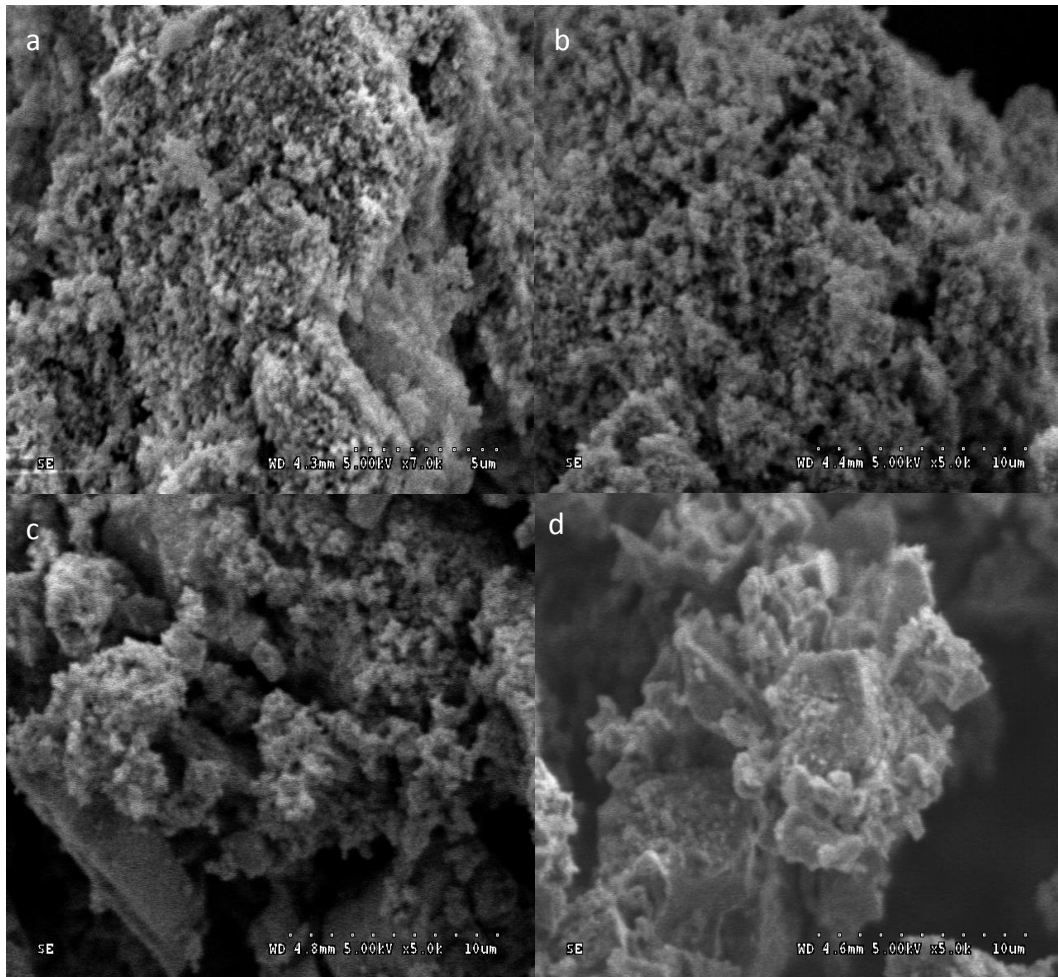


Figure IV.6: Images MEB des échantillons $FePO_4$ mésoporeux: (a) SDS-B-450, (b) CTAB-B-450, (c) SDS-E-600 et (d) CTAB-E-600.

Les images MEB de la figure IV.6 a et b montrent que la taille des nanoparticules des matériaux calcinés à 450°C se situent entre 300 à 600 nm, d'après ces clichés aucune autre phase n'est observée. En outre, les images MEB de la figure IV.6 c et d correspondant aux échantillons SDS-E-600 et CTAB-E-600 montrent des grandes agglomérations des nanoparticules dont la taille est entre 300 et 600 nm. La majorité de ces nanoparticules sont de forme sphérique, avec la présence d'autre forme plus grande et plate correspondant vraisemblablement à une impureté dont la taille de l'ordre de 10 μm . Les clichés MEB montrent également que l'augmentation de la température de calcination entraîne une augmentation de la taille des grains.

IV.4 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à transmission

La figure IV.7 représente des images MET des échantillons SDS-E, CTAB-E, SDS-B-450 et CTAB-B-450. Ces images montrent que les échantillons (figure IV.7 a et b) possèdent des particules nanométriques, légèrement agglomérées; chaque agglomération est constituée de plusieurs particules primaires. Ces images reflètent la même mésostructure typique des FePO_4 mésoporeux décrite par d'autres chercheurs [5,7,16,18]. Ces images indiquent que les tailles des particules sont en moyenne autour de 30 nm.

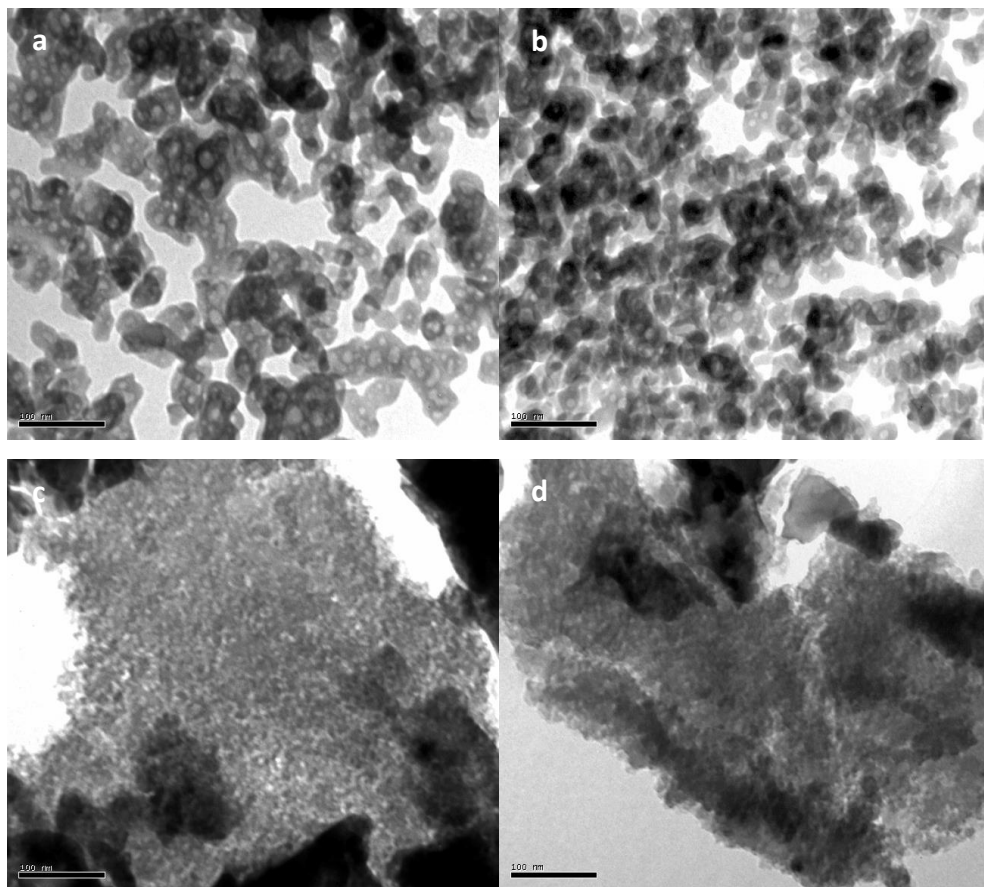


Figure IV.7: Images MET des échantillons FePO_4 mésoporeux: (a) SDS-E, (b) CTAB-E, (c) SDS-B-450 et (d) CTAB-B-450.

Les images présentées dans la figure IV.7c et d permettent de confirmer que des particules de faibles tailles (quelques dizaines de nm), sont assemblées pour former des agrégats poreux. Toutefois, le traitement thermique engendre des modifications dans la mésostructure et une réduction importante des tailles des pores interparticulaires. Ceci est vraisemblablement dû à la pyrolyse du structurant au niveau de la surface des particules de FePO_4 .

IV.5 Caractérisation optique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Dans le but de confirmer l'élimination du tensioactif des pores de la structure mésoporeuse, nous avons étudié par spectroscopie FTIR le composé FePO_4 brute de synthèse et celui qui a subi l'élimination du structurant par voies chimique ou thermique (figures IV.8 et IV.9). Les spectres obtenus sont pratiquement similaires à celui des phosphates de fer mésoporeux [2,7,18,19]. Les spectres relatifs aux échantillons éliminés SDS-E et CTAB-E (figures IV.8 a et IV.9 a) et brutes SDS-B et CTAB-B (figures IV.8b et IV.9b), montrent une large bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} et un pic de forte intensité d'absorption centré à 1640 cm^{-1} attribuables à la liaison O-H de l'eau de composition. De plus, on observe une large bande avec un maximum vers 1050 cm^{-1} qui peut être liés aux vibrations P-O du polyanion PO_4^{3-} [19].

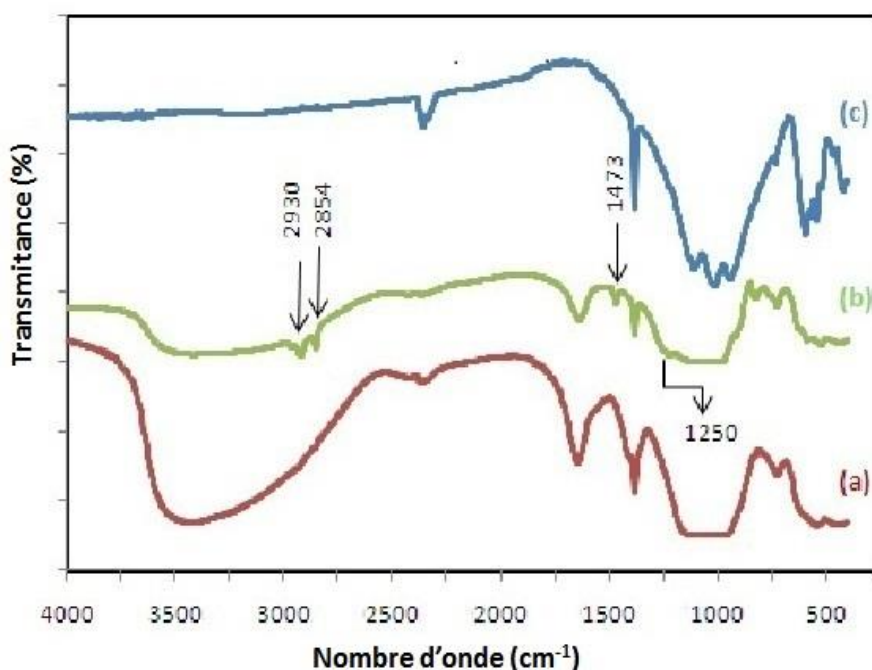


Figure IV.8: Spectre FTIR des échantillons FePO_4 mésoporeux : (a) SDS-E, (b) SDS-B et (c) SDS-B-450.

Sur le spectre (figure IV.8b), des bandes d'absorptions caractéristiques à 2930, 2854, 1473 et 1250 cm^{-1} ont été observées. Tandis que sur le spectre de l'échantillon éliminé (figure IV.8a), ces bandes ont disparues. Ce résultat confirme l'élimination totale du surfactant SDS.

La figure IV.9 montre les spectres infrarouges des échantillons CTAB-B, CTAB-E et CTAB-B-450. L'existence des bandes de vibrations à 2928 et 2847 cm^{-1} indique que l'agent

tensioactif est présent sous forme de micelles dans le phosphate de fer mésostructuré [2]. Ainsi, les deux bandes à 1465 et 1388 cm^{-1} sont attribuables à la déformation de $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ du tensioactif incorporé (figure IV.9b) [20]. Cependant, les pics correspondants au CTAB n'apparaissent pas sur le spectre de l'échantillon éliminé par échange ionique (figure IV.9a).

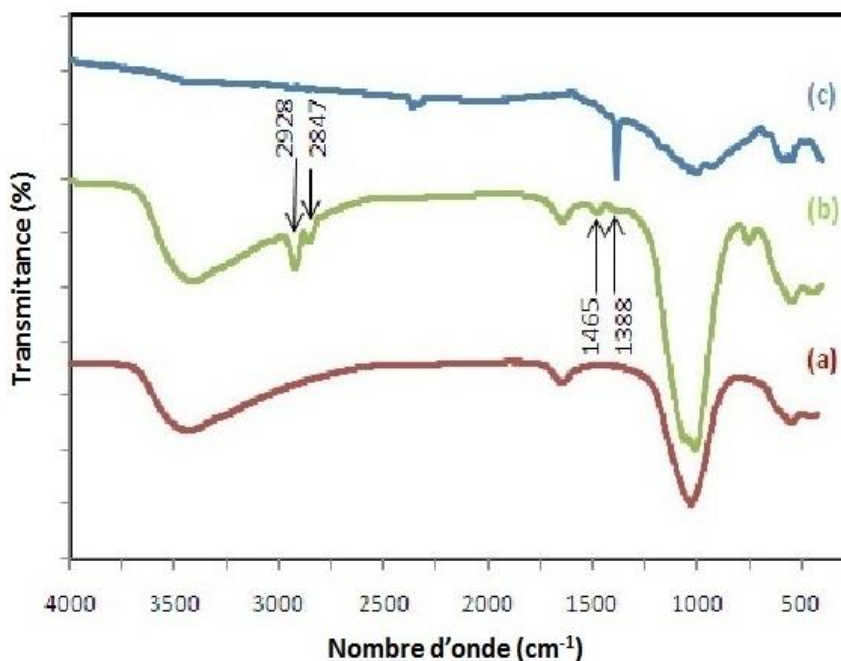


Figure IV.9: Spectre FTIR des échantillons FePO_4 mésoporeux : (a) CTAB-E, (b) CTAB-B et (c) CTAB-B-450.

Après calcination à 450°C (figures IV.8c et IV.9c), plusieurs bandes de faibles intensités ont été observées dans les régions 500-650 cm^{-1} et 900-1200 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations asymétriques de liaisons O-P-O de polyanion PO_4^{-3} [7,18,21]. En plus, une bande à 432 cm^{-1} attribuable à des vibrations symétriques de liaison O-P-O a été observée. D'autre part, une bande à 1030 cm^{-1} caractéristique de la liaison Fe-O-P est observée qui peut servir pour identifier le FePO_4 cristallin [7]. Ces spectres montrent bien que les pics caractéristiques du tensioactif ainsi que ceux du groupement OH ont disparus après la calcination.

L'ensemble de ces résultats constitue une preuve formelle de l'élimination du surfactant par les deux procédés utilisés.

IV.6 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle ont été effectuées grâce à un TGA/DSC 1 HT (Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland) sous atmosphère d'air coulant (50 ml/min). La température a été programmée pour passer de la température ambiante à 750°C avec une vitesse de chauffage de 10°C min⁻¹. Toutes les mesures du TG ont été corrigées par soustraction de la courbe du blanc relative à des creusets en alumine polycristallins de capacité de 70 µl, la masse des échantillons et prise entre 2 à 8 mg.

La figure IV.10 montre les thermogrammes des échantillons synthétisés en présence de SDS. La courbe TG de SDS-B montre une perte de masse de 31,2%wt, cette perte en poids se produit en trois étapes correspondant à l'élimination des molécules d'eau (11,70%wt, au-dessous de 200°C), la désorption et la décomposition du tensioactif (18%wt, 200-470°C) et la déshydroxylation de la surface et l'élimination du tensioactif résiduel (1,5%wt, au-dessus de 470°C). Les trois étapes ont été identifiées pour des phases FePO₄ mésoporeuses obtenues en utilisant le CTAB comme agent tensioactif [2,22].

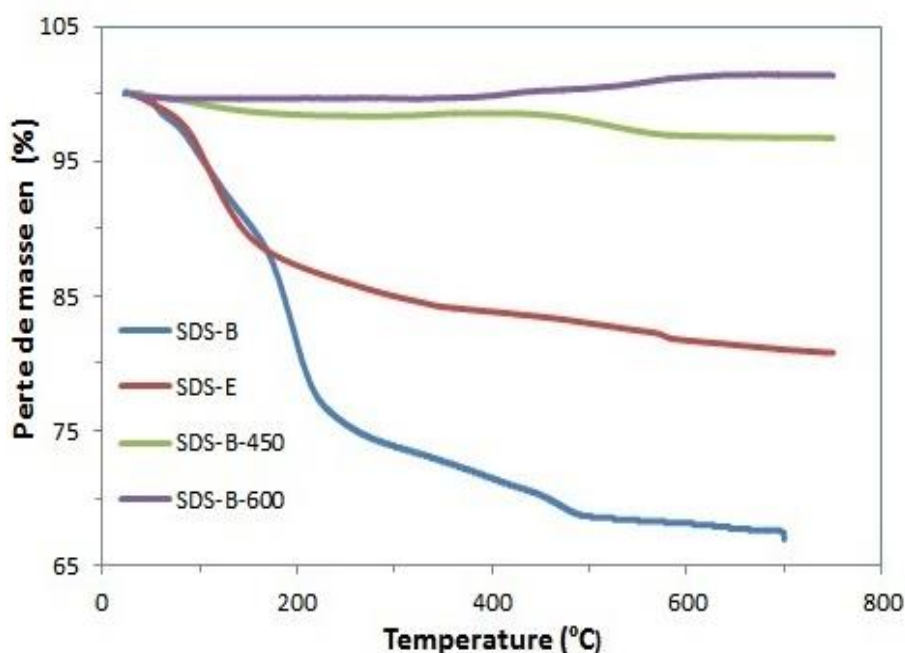


Figure IV.10: Analyses thermogravimétriques sous un flux d'air des échantillons FePO₄ mésoporeux synthétisés en utilisant le SDS à 10°C min⁻¹.

Cette perte de masse correspond à 1,5 moles d'eau pour chaque mole de FePO_4 . Ainsi, la mésophase brute de synthèse, présente la composition suivante: $\text{FePO}_4 \cdot (\text{SDS})_{0,15} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, calculée sur la base des résultats de la thermogravimétrie.

L'élimination du surfactant est confirmée par le thermogramme correspondant à SDS-E (figure IV.10). La perte en poids dans l'intervalle 200-470°C, de l'ordre de 5% wt, est moins importante que celle observée pour l'échantillon SDS-B où on distingue une faible perte correspondant à la décomposition des groupes acétate dans cette intervalle de température. En effet, on peut remarquer qu'après l'échange chimique, le solide mésoporeux semble contenir une certaine quantité d'eau à caractère hygroscopique, cette remarque a été signalée également pour certains phosphates de fer synthétisés et échangés dans des conditions similaires [23,24].

Pour les échantillons SDS-B-450, une quantité d'eau, de l'ordre de 1,63% wt, est libérée à des températures inférieure à 260°C ce qui correspond à un comportement hygroscopique de ce type de solides [23,24]. Cependant, l'analyse TG (figure IV.10) montre pour l'échantillon SDS-B-600 un gain de poids de (1,8% wt) dans l'intervalle entre 325 et 684°C, ce qui peut être expliqué par l'oxydation d'une partie de Fe(II) à Fe(III), soit la fixation d'une quantité correspondante d'oxygène.

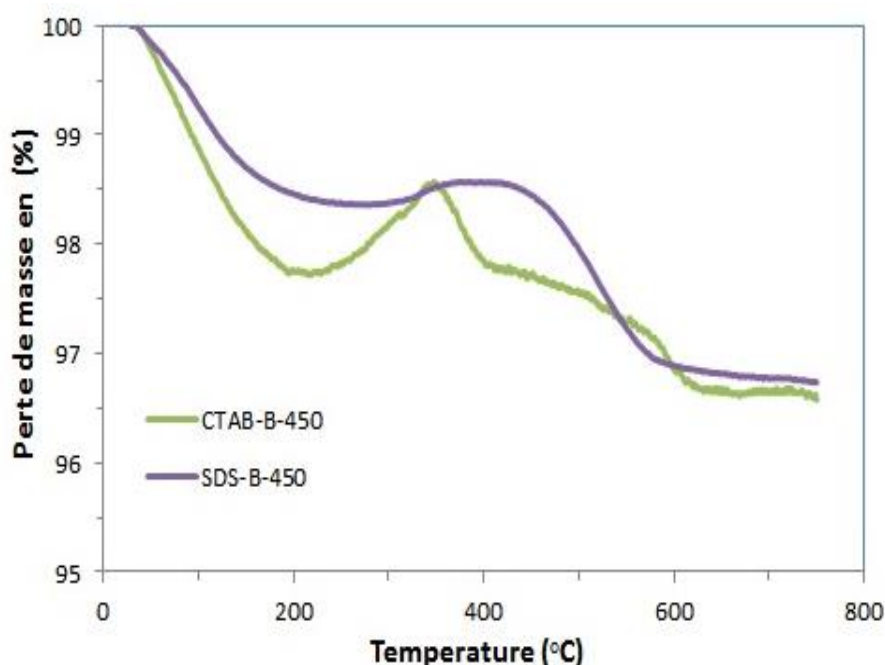


Figure IV.11: Analyses thermogravimétriques sous un flux d'air des échantillons FePO_4 mésoporeux: SDS-B-450 et CTAB-B-450 à $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

En effet, le même phénomène est observé (figure IV.11) pour les échantillons calcinés à 450°C. Dans l'intervalle de température entre 325-684°C, le fer(II) de la phase FePO_4 est oxydé en fer (III). La neutralité électrique exige la fixation de l'oxygène de l'air sous différente forme, exemple la formation de Fe_2O_3 au lieu de FeO pour les fer terminaux des charpentes, ce qui correspond à un gain de poids théorique de 1,79% [25,26], Le gain du poids peut également provenir de l'oxydation de carbone résiduel résultant de la pyrolyse du surfactant, en CO_2 . La faible teneur en carbone résiduel dans les échantillons calcinés, fait que cette contribution est relativement faible.

Finalement, le taux de carbone déterminé par analyse thermogravimétrique sous air, dans les deux échantillons SDS-B-450 et CTAB-B-450 est d'environ: 1,8% wt.

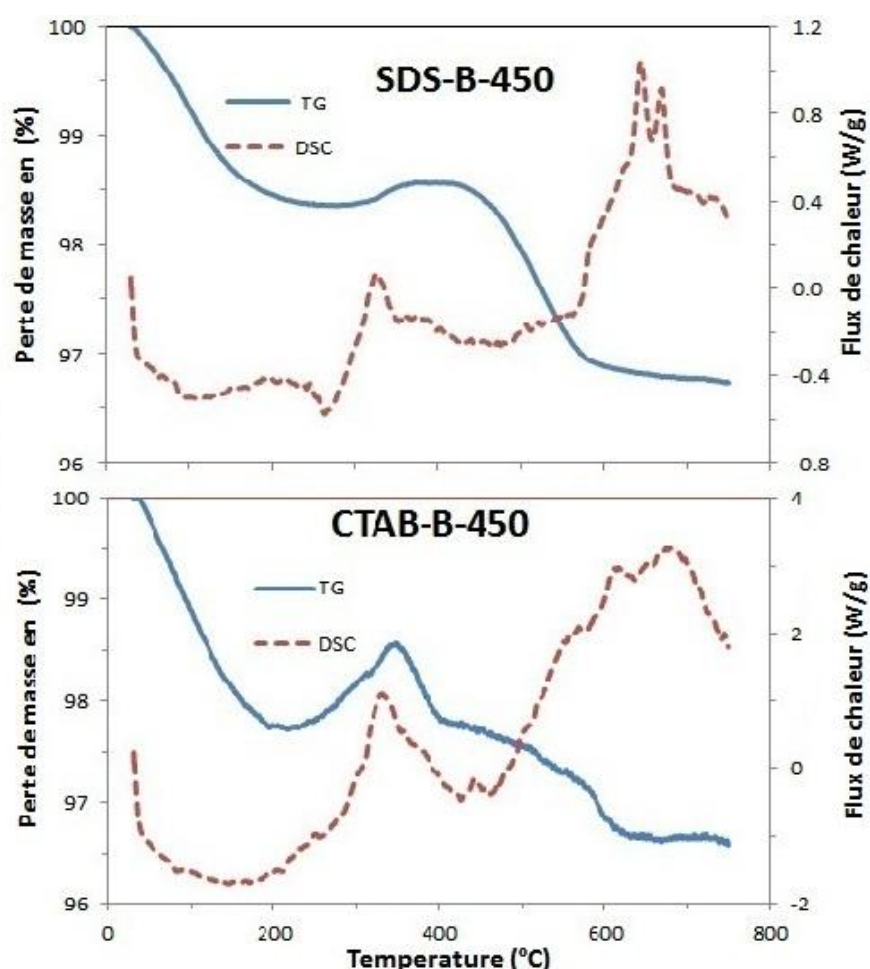


Figure IV.12: Analyse thermique différentielle des échantillons FePO_4 mésoporeux: SDS-B-450 et CTAB-B-450.

Dans le cadre de l'étude de l'effet thermique sur les matériaux mésoporeux synthétisés. Des analyses par DSC ont été réalisées afin de déceler les différentes transformations

survenues lors du traitement thermique. Les courbes DSC des échantillons SDS-B-450 et CTAB-B-450 montrent un pic endothermique à 265°C (figure IV.12), correspondant à l'élimination des molécules d'eau, suivi d'un faible pic exothermique à 327°C attribuable à la pyrolyse du surfactant. Le pic exothermique à 644°C, n'est pas accompagné de perte évidente de poids dans la courbe TG, ceux-ci peut être assigné à une transformation structurale du FePO₄. En effet, suite à l'élimination du surfactants et l'eau contenue dans les mésopores, cela engendre un vide considérable, et sous l'effet de la chaleur, une contraction du volume est possible. Ce qui va conduire à une amorphisation ou une restructuration d'une partie de la charpente du matériau mésoporeux. Le pic exothermique à 665°C, sans perte de poids peut être attribué à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ signalé pour les matériaux quartz du type MXO₄ (M = B, Al, Ga, Fe, Mn et X = P, As) [16,27].

IV.7 Analyse par la spectroscopie d'absorption atomique

Les résultats de l'absorption atomique sont répertoriés dans le tableau IV.2. Comme mentionné précédemment (§ III.2.7). Le pourcentage en fer obtenus varie entre 21 et 25% pour les échantillons bruts de synthèse et éliminés et entre 33 et 36% pour les échantillons bruts puis calcinés, donc la teneur en fer des échantillons calcinés à 450°C est la plus élevée. Théoriquement, le pourcentage du fer dans le FePO₄ est de l'ordre de 37% wt, donc les résultats de l'analyse par absorption atomique sont acceptables.

Tableau IV.2: Les pourcentages massiques du fer dans les échantillons synthétisés déterminés par absorption atomique.

Échantillon	% Fe
SDS-B	24,4
CTAB-B	21,1
SDS-E	23,75
CTAB-E	25,18
SDS-B-450	35,8
CTAB-B-450	33

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé et caractérisé différents phosphates de fer. Les résultats de DRX ont montré que les matériaux obtenus sont mésoporeux, la structure mésoporeuse est conservée après l'élimination du surfactant ou après calcination. Les mesures texturales montrent que ces matériaux possédant des porosités dominantes entre 1,5 et 4 nm et

les matériaux calcinés à 450°C, présentent les surfaces spécifiques les plus élevées. La spectroscopie FTIR confirme l'élimination du surfactant à l'intérieur des mésopores, des particules homogènes, de mêmes dimensions ont été obtenues avec une régularité de la taille des pores. L'analyse thermogravimétrique montre une stabilité thermique des matériaux avec une plus grande perte de masse pour les échantillons bruts de synthèse, ce qui confirme encore une fois que les surfactants jouent le rôle de structurant lors de la synthèse des matériaux FePO₄ mésoporeux.

Tenant compte de ces résultats et leurs propriétés de ces matériaux, ces derniers sont utilisés comme matériaux actifs d'électrode positive de batterie au lithium.

IV.9 Références

- [1] X. Guo, W. Ding, X. Wang, Q. Yan, *Chem. Commun.*, 8 (2001) 709.
- [2] J. Santos-Peña, P. Soudan, C.O. Areán, G.T. Palomino, *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 1.
- [3] D. Yu, C. Wu, Y. Kong, N. Xue, X. Guo, *J. Phys. Chem., C* 111 (2007) 14394.
- [4] D. Yu, J. Qian, N. Xue, D. Zhang, C. Wang, *Langmuir*, 23 (2007) 382.
- [5] R. Trócoli, J. Morales, J. Santos-Peña, *Solid State Ionics*, 255 (2014) 30.
- [6] C.Y. Chen, S.Q. Xiao, M.E. Davis, *Microporous Mater.*, 4 (1995) 1.
- [7] W. Zhou, W. He, X. Zhang, H. Zhao, Z. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 116 (2009) 319.
- [8] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & CO, KGaA, Weinheim, 2013.
- [9] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 125 (2009) 170.
- [10] H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, *Appl. Catal. A: Gen.*, 390 (2010) 26.
- [11] J. Rathousky, A. Zukal, O. Franke, G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 2821.
- [12] R. Schmidt, M. Stöcker, E.W. Hansen, D. Akporiaye, O.H. Ellestad, *Microporous Mater.*, 3 (1995) 443.
- [13] Y.-J. Lv, Y.-F. Longa, J. Su, X.-Y. Lv, Y.-W. Wen, *Electrochim. Acta*, 119 (2014) 155.
- [14] C. Gerbaldi, G. Meligrana, S. Bodoardo, A. Tuel, *J. Power Sources*, 174 (2007) 501.
- [15] Y. Du, Y. Yang, S. Liu, N. Xiao, Y. Zhang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 114 (2008) 250.
- [16] L. Qian, Y. Xia, W. Zhang, H. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 152 (2012) 128.
- [17] L.J. Michot, C. Mathieu, É. Bouquet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 1, Serie II c (1998) 167.
- [18] Z.C. Shi, A. Attia, W.L. Ye, Q. Wang, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2665.
- [19] Z. Jiang, Z.j. Jiang, *J. Alloys Compd.*, 537 (2012) 308.
- [20] R A, Nyquist, *Infrared spectra of inorganic compounds*, Academic. Kagel RO, New York, 1971.
- [21] N.K. Mal, A. Bhaumik, M. Matsukata, M. Fujiwara, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 7748.
- [22] Y-D. Wang, C-L. Ma, X-H. Wu, X-D. Sun, H-D. Li, *Talanta*, 57 (2002) 875.
- [23] C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. Dupont, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1037.

- [24] P. Reale, B. Scrosati, C. Delacourt, C. Wurm, M. Morcrette, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 5051.
- [25] I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 983.
- [26] Y. L. Cao, L. H. Yu, T. Li, X. P. Ai, H. X. Yang, *J. Power Sources*, 172 (2007) 913.
- [27] E. Philippot, A. Goiffon, A. Ibanez, M. Pintard, *J. Solid State Chem.*, 110 (1994) 356.

Chapitre V

Caractérisation électrochimique

Dans la première partie de ce chapitre, des échantillons de FePO_4 synthétisés sont utilisés comme matériau actif de l'électrode positive d'une cellule galvanique au lithium. Ces cellules doivent être assemblées en boîte à gants sous argon. L'étude électrochimique a été réalisée sur une cellule $\text{Li/LiPF}_6/\text{FePO}_4$ montées dans des pièces de type Swagelock®. Juste après l'assemblage de la cellule, elle est étudiée par voltammétrie cyclique et chronopotentiométrie. L'étude du comportement électrochimique de l'échantillon SDS-B-450, qui montre une meilleure capacité et une haute réactivité est réalisée dans la seconde partie. Ainsi, le coefficient de diffusion des ions lithiums dans le matériau hôte a été déterminé par voltammétrie cyclique.

V.1 Mesure de la conductivité électrique

Le tableau V.1 illustre l'évolution de la conductivité électrique, déterminée par spectroscopie d'impédance, des échantillons FePO_4 bruts de synthèse, éliminés et calcinés.

L'élimination du surfactant engendre une légère augmentation de la conductivité électrique. Cependant, les échantillons calcinés sous argon à 450°C ont des conductivités les plus élevées atteignant $5,31 \times 10^{-4}$ et $7,04 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour les échantillons CTAB-B-450 et SDS-B-450 respectivement. En effet, le carbone résiduel dans les pores, issu du processus de pyrolyse du surfactant, améliore la conductivité de ces échantillons.

L'échantillon préparé avec le CTAB, puis calciné à 450°C , présente la meilleure conductivité, ce qui peut être expliqué par le fait que les molécules de CTAB renferment plus d'atomes de carbone que le SDS. De plus, ce dernier contient de l'oxygène susceptible de transformer une partie du carbone en oxyde de carbone. Pour les échantillons bruts de synthèse calcinés à 600°C , la conductivité enregistre des valeurs plus faibles, ceci peut être interprété par l'effet de la température de calcination sur la structure du matériau en conduisant à la formation d'une phase de surface vitreuse [1,2].

Tableau V.1: Les conductivités électriques des échantillons.

Échantillon	SDS-B	SDS-E	SDS-B-450	SDS-B-600
Conductivité électrique (S.cm^{-1})	$1,95 \times 10^{-6}$	$2,61 \times 10^{-6}$	$7,04 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-7}$
Échantillon	CTAB-B	CTAB-E	CTAB-B-450	CTAB-B-600
Conductivité électrique (S.cm^{-1})	$2,60 \times 10^{-7}$	$9,47 \times 10^{-7}$	$5,31 \times 10^{-4}$	$8,91 \times 10^{-8}$

V.2 Caractérisation par voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique des matériaux FePO_4 mésoporeux synthétisés en présence de SDS et CTAB, utilisés comme électrode positive pour des batteries au Li, a été étudié par voltammétrie cyclique (CV), réalisée à température ambiante dans des cellules à deux électrodes avec du lithium métallique en tant qu'électrode négative, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li^+ à vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (figures V.1 et V.2). Les pics de réduction et d'oxydation sont bien définis dans l'intervalle de tension entre 2,5 et 3,5 V, attribués à la réaction du couple redox $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ correspondant à l'insertion et l'extraction du lithium dans la structure cristalline de FePO_4 [3-7]. Ce processus semble être réversible comme le montre les voltammogrammes.

Ces voltammogrammes, à l'exception de celui de l'échantillon CTAB-B-600, présentent un seul couple de pics de réduction-oxydation; indiquant qu'il n'y a pas d'autres espèces électrochimiquement actives dans la gamme du potentiel choisie [6]. La différence entre les potentiels de pic d'oxydation et de réduction est d'environ 0,3 V comparable à celle mentionnée dans la littérature [8-15].

Le voltammogramme de CTAB-B-600 met en évidence que la réaction d'oxydo-réduction s'effectue en deux étapes successives (figure V.2). Ceci indique que le traitement thermique à 600°C engendre la formation d'une seconde phase (FePO_4) fermée ou d'autres espèces (Fe_xO_y) en impureté [7,15-17].

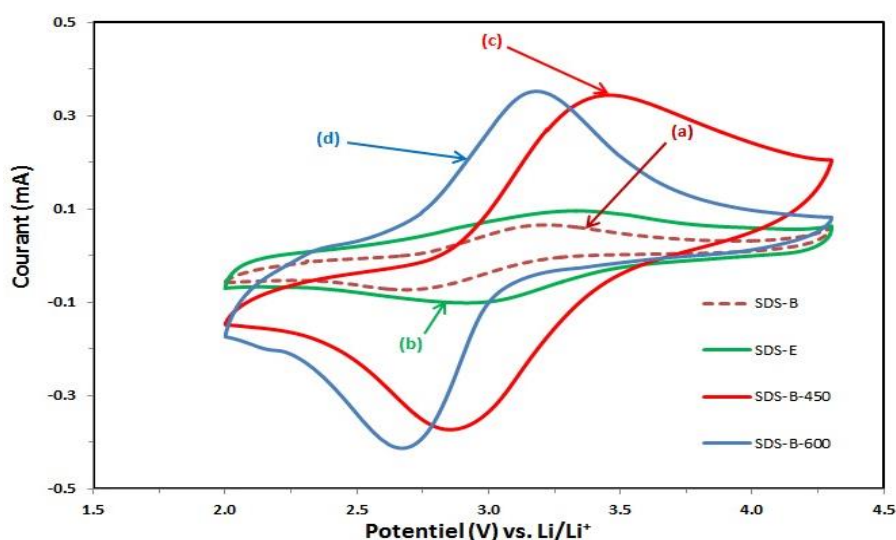


Figure V.1: Voltammogrammes de l'électrode positive à base de:(a) SDS-B, (b) SDS-E, (c) SDS-B-450 et (d) SDS-B-600, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li^+ à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les figures V.1 et V.2 indiquent que les intensités des pics cathodiques et anodiques de l'échantillon brut sont faibles. Le rapport entre les intensités de courants des pics relatifs à l'échantillon éliminé et ceux de l'échantillon brut sont entre 1,0 et 1,5. Toutefois, ce rapport atteint une valeur entre 6 à 7 pour les échantillons bruts calcinés à 450°C. Les résultats expérimentaux de la CV indiquent que parmi les échantillons étudiés, le FePO_4 calciné à 450°C est le plus actif électrochimiquement vis à vis l'insertion/extraction de l'ion Li^+ .

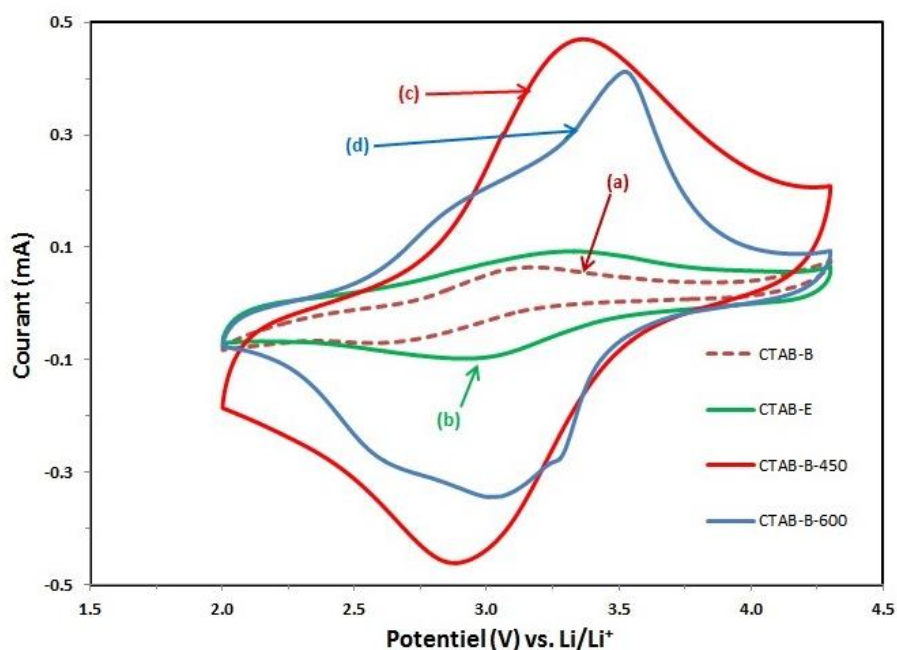


Figure V.2: Voltammogrammes de l'électrode positive à base de: (a) CTAB-B, (b) CTAB-E, (c) CTAB-B-450 et (d) CTAB-B-600, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li / Li^+ à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

V.3 Caractérisation par chronopotentiométrie

Des tests de décharge sont été réalisés en mode galvanostatique entre 2,0 et 4,5 V vs. Li / Li^+ à un régime de $C/20$. Les batteries ont été testées dans un premier temps en décharge, afin d'essayer d'intercaler le lithium dans le matériau actif, suite à la réduction du Fe(III) en Fe(II) .

Les figures V.3 et V.4 présentent l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de la capacité recueillie et le taux du lithium dans Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$) au cours de la première décharge. Le matériau actif de l'électrode positive de la cellule est un ferrophosphate mésoporeux synthétisé en présence de SDS ou de CTAB. Les courbes de décharge ont pratiquement la même allure. Elles présentent dans la première partie une diminution brusque de tension suivie d'un pseudo-plateau de décharge dont la tension

moyenne d'insertion est de l'ordre de 3 V vs. Li/Li^+ puis une diminution plus rapide de la tension en fin de décharge.

Les courbes de décharges des matériaux synthétisés en présence de SDS sont représentées sur la figure V.3. La figure V.3 c montre un plateau de tension nettement plus étendu que celui des autres matériaux avec une capacité, rapportée à la masse de FePO_4 , de 135 mAh g^{-1} correspondant à l'insertion d'environ $0,78 \text{ Li}^+$ dans le matériau hôte. L'évolution de la tension aux bornes de la batterie au Li utilisant comme électrode positive les échantillons synthétisés en présence de CTAB, est représentée sur la figure V.4.

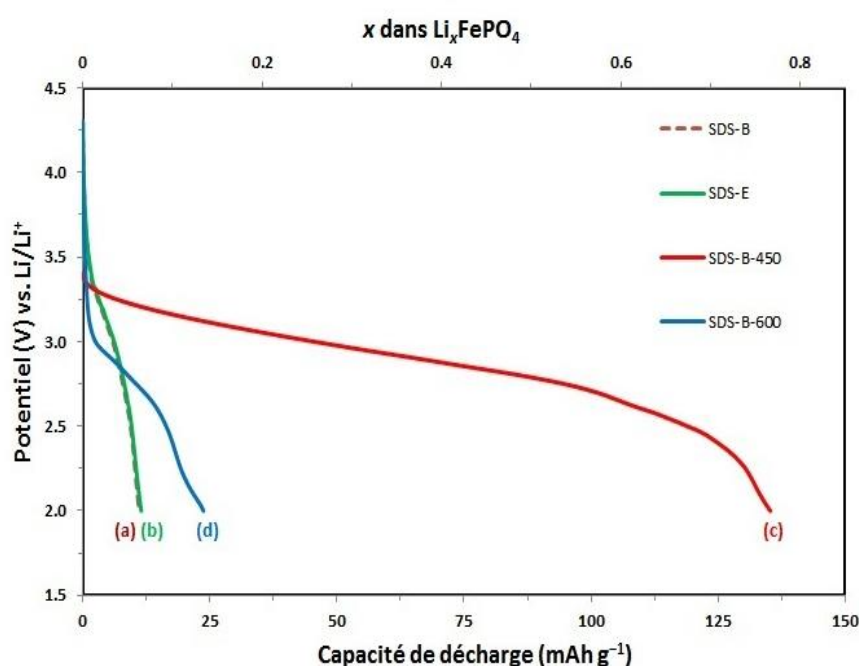


Figure V.3: Courbes de décharges obtenues pour des batteries au lithium dont l'électrode positive est à base de: (a) SDS-B, (b) SDS-E, (c) SDS-B-450 et (d) SDS-B-600, cyclées entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li^+ à régime C/20.

La courbe de décharge de la phase CTAB-B-450 présente également un plateau de tension vers 3 V le plus large par rapport à ceux des autres phases. En effet, une capacité de 122 mAh g^{-1} a été obtenue lors de la première décharge, correspondant à l'insertion d'environ $0,70 \text{ Li}^+$ par FePO_4 . Ce résultat est comparable avec celui obtenu en utilisant le SDS. Les performances électrochimiques des électrodes à base de SDS et CTAB, sont satisfaisantes et de même ordre que les meilleurs résultats rapportés dans la littérature pour les phosphates de fer [7,18].

En revanche, pour les phases brutes calcinées à 600°C, la capacité à la fin de la première décharge ne dépasse pas 25 mAh g⁻¹; soit 13% de la capacité théorique. De même, la capacité recueillie expérimentalement est de l'ordre de 10 mAh g⁻¹ pour les phases brutes et éliminées du surfactant; soit de 5,2 à 5,8% de la capacité théorique. Les cellules électrochimiques utilisant ces échantillons comme électrode positive, présentent des performances électrochimiques très faibles comparées à celles des cellules utilisant les échantillons calcinés à 450°C.

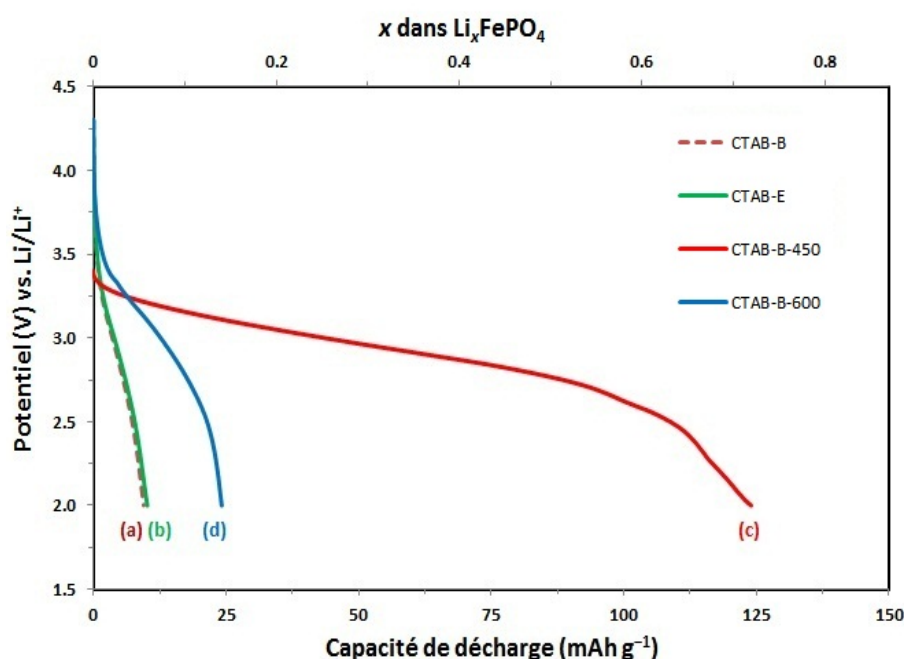


Figure V.4: Courbes de décharges obtenues pour des batteries au lithium dont l'électrode positive est à base de: (a) CTAB-B, (b) CTAB-E, (c) CTAB-B-450 et (d) CTAB-B-600, cyclées entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li⁺ à régime C/20.

L'étude électrochimique montre que les meilleures performances des batteries au lithium sont obtenues avec les matériaux bruts de synthèse puis calcinés à 450°C pour les deux surfactants utilisés. Ainsi, il semble que la température de calcination optimale pour ce type de matériaux est vers 450°C. En effet, le traitement thermique à des températures supérieures à 450°C engendre un abaissement des performances de l'électrode positive généralement attribuées à la formation d'une phase de surface vitreuse [1,2,7,17].

Les résultats expérimentaux montrent que l'échantillon SDS-B-450 présente les meilleures performances électrochimiques. De ce fait, le comportement électrochimique d'une électrode à base de cet échantillon sera étudié en détail dans le paragraphe suivant.

V.4 Comportement électrochimique du SDS-B-450

Afin de fournir plus d'informations sur les propriétés électrochimiques de l'échantillon SDS-B-450, le taux de performances et le cyclage ont été effectués.

V.4.1 Cyclages continus à régime constant

La figure V.5 montre les courbes de charge-décharge au 1^{er}, 10^{ème}, 20^{ème}, 30^{ème}, 40^{ème} et 50^{ème} cycle, à un régime de C/20. Au cours de ces cycles, le matériau a délivré des capacités de décharge de 135,0, 134,5, 133,4, 132,3, 131,0 et 129,6 mAh g⁻¹, respectivement, en présentant une bonne stabilité lors de cyclage et fournissant une grande capacité réversible. En outre, la différence de potentiel entre les pseudoplateaux de charge-décharge n'a pas augmenté de manière significative avec l'accroissement du nombre de cycles, ce qui implique que ce matériau possède une bonne conductivité électronique et une réversibilité de réaction élevée.

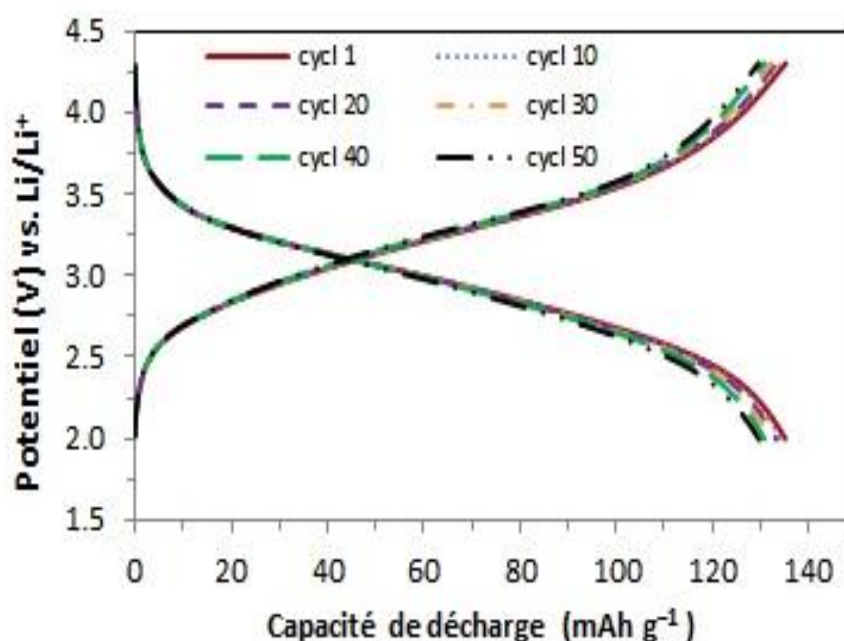


Figure V.5: Courbes sélectionnées des cycles charge-décharge galvanostatique, à un régime de C/20, dans la région de potentiel 2,0 à 4,5 V de l'échantillon SDS-B-450.

La figure V.6 montre les performances de cyclage de l'échantillon SDS-B-450 à un régime de C/20, dont la capacité de la première décharge est de 135,0 mAh g⁻¹. Après 50 cycles, le taux de rétention de la capacité est de 96%. Ceci montre que le matériau actif présente une excellente stabilité lors du cyclage.

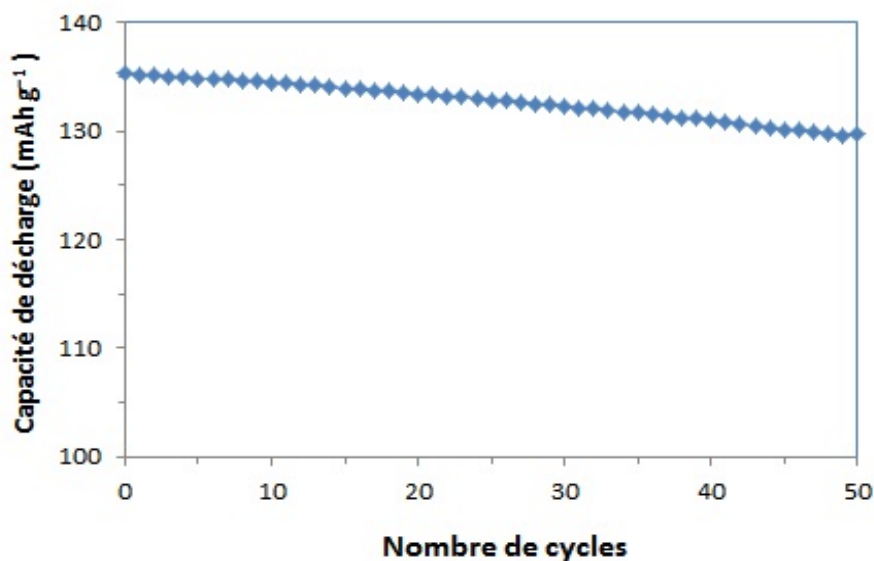


Figure V.6: Évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de l'échantillon SDS-B-450, à un régime de C/20.

V.4.2 Effet du régime de décharge

La figure V.7 présente les capacités de la première décharge recueillies des cellules dont le matériau actif dans l'électrode positive est le SDS-B-450 en fonction du régime de décharge. La capacité de décharge diminue régulièrement avec l'augmentation du taux de décharge, même à des densités de courant élevées de 10C, la valeur reste acceptable et comparable à celles obtenues pour des cathodes en FePO₄ rapportées dans la littérature [7,19].

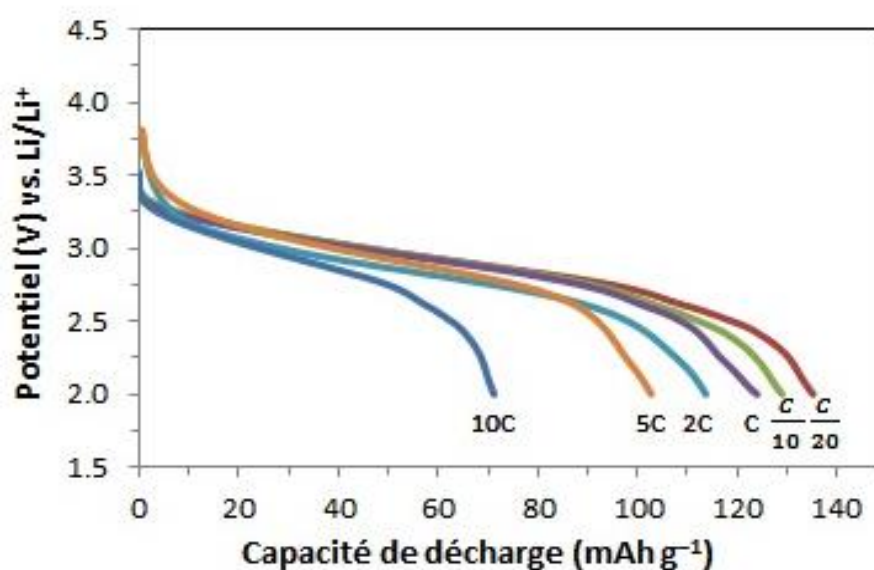


Figure V.7: Courbes de la première décharge de l'échantillon SDS-B-450 obtenues à différents régimes cyclé entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li⁺.

V.5 Coefficient de diffusion de Li^+ dans les matériaux synthétisés

V.5.1 Principe de détermination du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion des ions lithium (D_{Li}) est l'un des paramètres les plus importants, utilisés pour évaluer les matériaux des électrodes. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer les processus de diffusion; dont la plupart sont basés sur l'énergie vibrationnelle des atomes dans un solide. Les mécanismes communs de diffusion comprennent les échanges directs, cycliques, interstitiels et lacunaire. Cependant, le mécanisme de diffusion le plus probable est celui dans lequel l'amplitude de la barrière énergétique (énergie d'activation), à surmonter en déplaçant des atomes, est la plus faible.

Plusieurs techniques électrochimiques ont été développées pour déterminer le coefficient de diffusion de l'ion lithium selon la deuxième loi de Fick, comme la technique de titrage potentiostatique intermittent (PITT) [20], la relaxation d'impulsion du courant (CPR) [21], la chronoampérométrie d'étape de potentiel (PSCA) [22], la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) [23] et la voltammétrie cyclique (CV) [24].

La voltammétrie cyclique est une technique électroanalytique fréquemment utilisée, vue sa relative simplicité et son contenu élevé d'informations. Elle est utilisée comme outil de diagnostic pour élucider les mécanismes des électrodes. En général, le courant de pic de la réaction électrochimique réversible ou quasi-réversible contrôlée par diffusion, suit l'équation de Randles-Sevcik. Ainsi, les coefficients de diffusion dans FePO_4 sont calculés à partir de la pente de la courbe du courant de pic (i_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

Cependant, peu de travaux rapportent la valeur D_{Li} relative à FePO_4 . Les premières études ont estimé un coefficient de diffusion de Li^+ dans LiFePO_4 entre 10^{-14} à $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et dans FePO_4 à $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [25,26]. Une diffusion lente peut être attribuée à la coexistence des deux phases FePO_4 et Li_xFePO_4 pendant la charge-décharge. D'autre part, Yu et *al.* [27] ont obtenu des valeurs de D_{Li} dans LiFePO_4 entre $1,4 \times 10^{-14}$ et $2,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en utilisant la voltampérométrie cyclique.

Diverses études expérimentales rapportent que la variation de la diffusivité provient de l'état de charge, la taille des particules, la qualité du revêtement de carbone, les procédures de synthèses et d'autres détails expérimentaux [25,26,28,29].

Dans ce chapitre, les coefficients de diffusion des ions lithium ont été mesurés en utilisant la voltammétrie cyclique.

V.5.2 Détermination du coefficient de diffusion des ions lithium

La voltammétrie cyclique a été utilisée pour étudier la cinétique de l'intercalation et de désintercalation du lithium. Généralement les pics redox peuvent refléter la cinétique de la réaction électrochimique de l'insertion et de l'extraction des ions Li.

Le coefficient de diffusion des ions lithium (D_{Li}) dans l'électrode $FePO_4$ peut être calculé à partir d'une relation linéaire entre les courants de pic (i_p) et la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) des CVs, selon l'équation de Randles-Sevcik [30]:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{Li}^{1/2} C_{Li} v^{1/2} \quad V.1$$

Où i_p est le courant de pic, A est la surface de l'électrode, n est le nombre d'électrons par molécule participant à la réaction de transfert électronique, C est la concentration des ions lithium dans l'électrode, v est la vitesse de balayage et D_{Li} est le coefficient de diffusion. La relation entre les courants de pic et les vitesses de balayage peut indiquer les caractéristiques de la réaction électrochimique.

Les figures V.8 et V.9 représentent les courbes CV de l'échantillon synthétisé en présence de SDS et CTAB à une vitesse de balayage croissante de 0,3 à 5,0 $mV s^{-1}$. Un couple symétrique de pics redox a été observé entre 2,0 et 4,5 V, indiquant un mécanisme de réaction à un seul électron en processus de charge et de décharge.

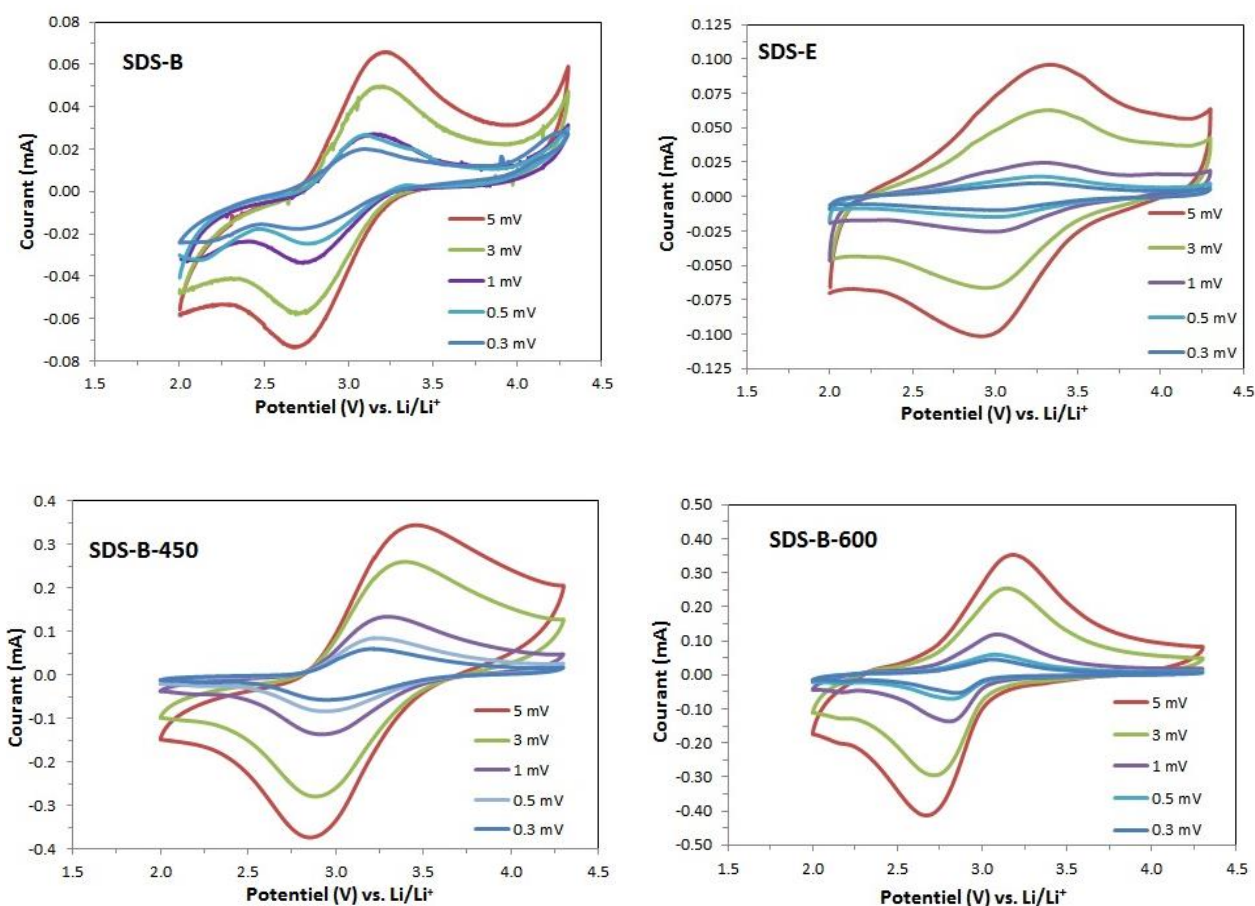


Figure V.8: Voltammogrammes cycliques des échantillons de FePO₄ synthétisés en présence de SDS, à différentes vitesses de balayage, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li⁺.

Il est évident que l'intensité et la surface des pics redox augmente avec la vitesse de balayage, de même que la faible différence de potentiel des pics redox révèle une bonne réversibilité de la plupart des composés, même à une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹.

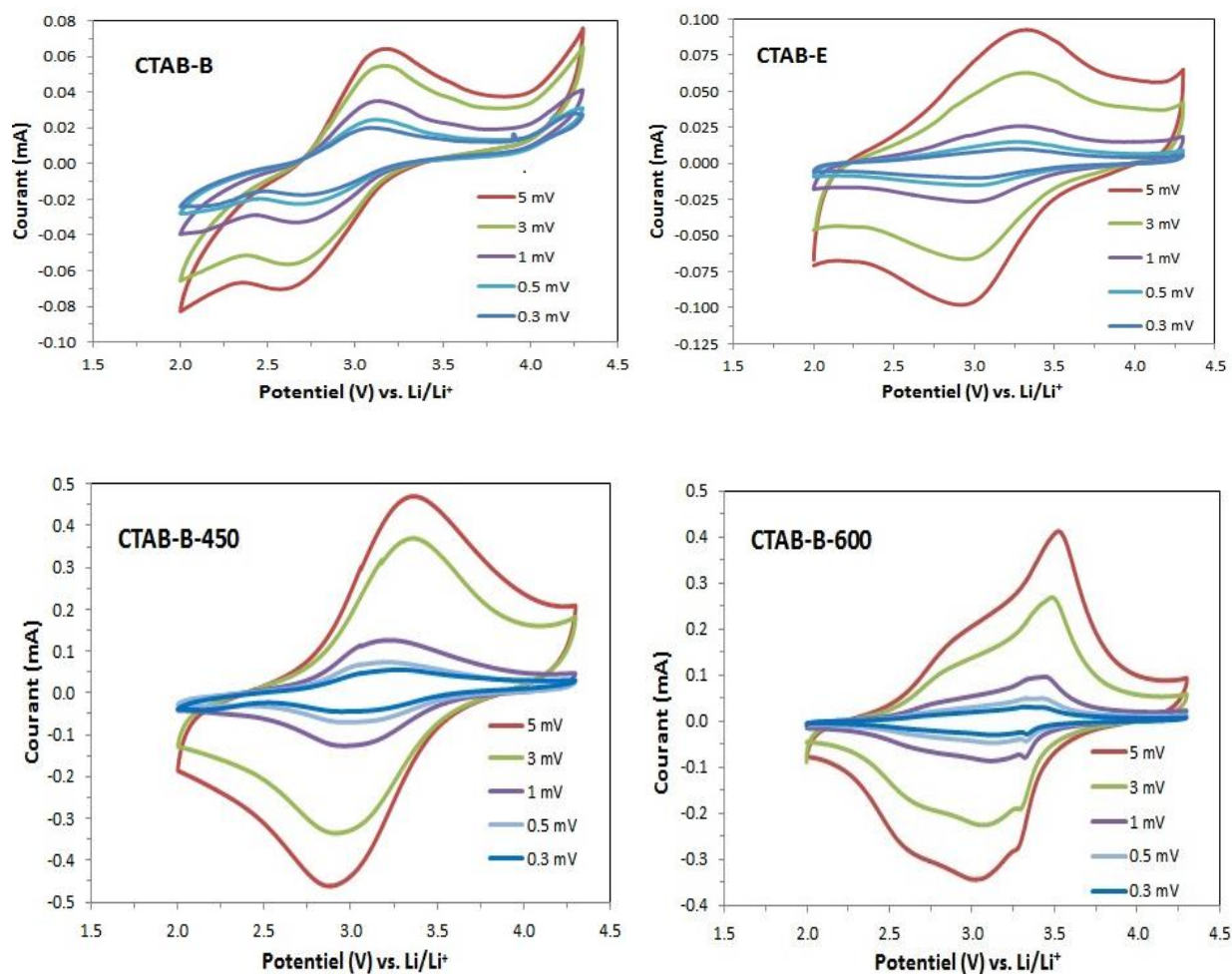


Figure V.9: Voltammogrammes cycliques des échantillons de FePO₄ synthétisés en présence de CTAB, à différentes vitesses de balayage, enregistrés entre 2,0 et 4,5 V vs. Li/Li⁺.

Les figures V.10 et V.11 représentent l'évolution du courant de pic (i_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) relatives aux FePO₄ synthétisés en présence de SDS et CTAB respectivement, qui sont: le brut de synthèse, l'éliminé et les calcinés à des températures de 450 et 600°C. Une relation linéaire indique clairement un caractère de diffusion, la pente de l'ajustement a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion.

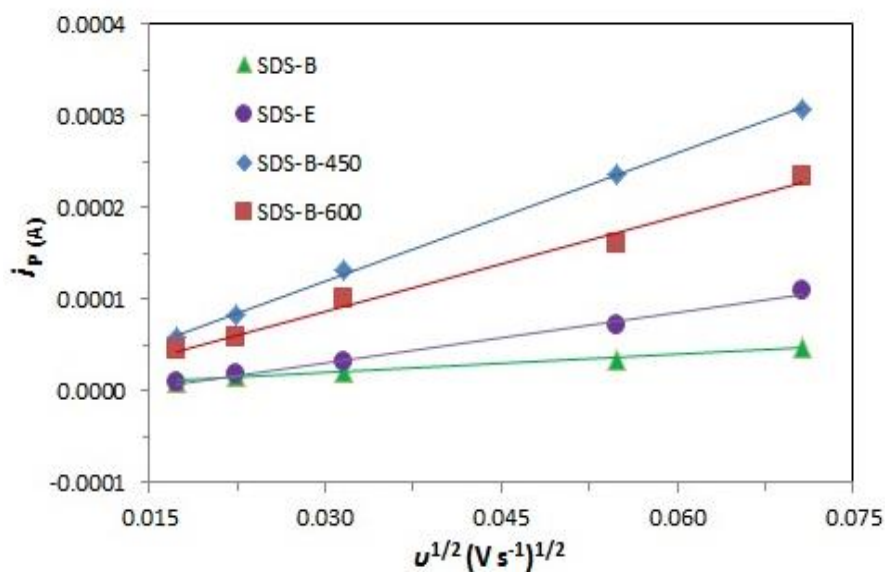


Figure V.10: Évolution du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage avec ajustement linéaire pour les échantillons de FePO_4 synthétisés en présence de SDS.

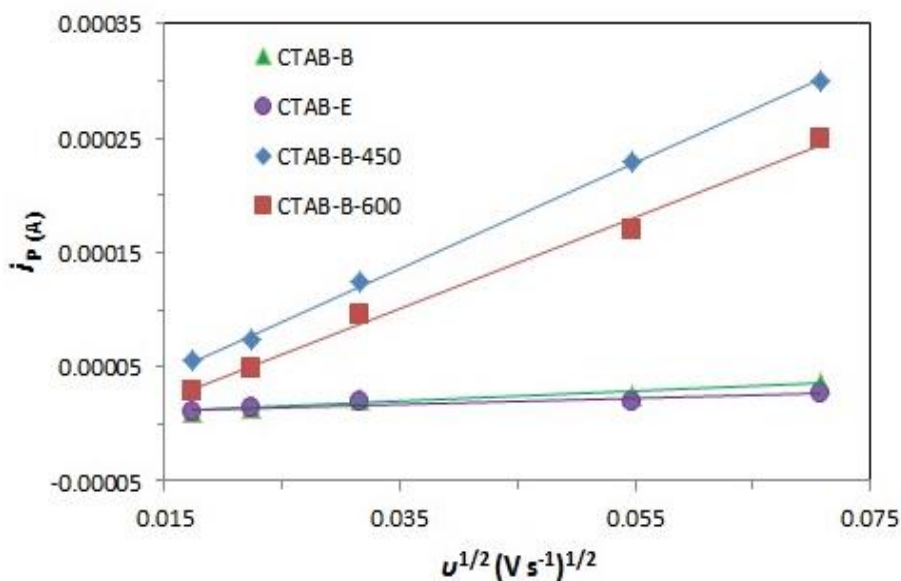


Figure V.11: Évolution du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage avec ajustement linéaire pour les échantillons de FePO_4 synthétisés en présence de CTAB.

Les coefficients de diffusion des ions lithium calculés par l'équation (V.1) pour les différents échantillons sont présentés dans le tableau V.2. Les coefficients de diffusion des ions lithium des échantillons FePO_4 calcinés à 450°C (SDS-B-450 et CTAB-B-450) sont

respectivement de $7,23 \times 10^{-12}$ et de $1,40 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de D_{Li} obtenues à partir de CV sont relativement élevées et meilleures à celles rapportées dans la littérature pour des matériaux similaires [2,18,26,27]. Ceci révèle que la structure mésoporeuse de FePO_4 facilite la diffusion des ions lithium dans l'électrode FePO_4 .

Tableau V.2: Coefficients de diffusion des ions lithium, obtenus à partir de CV, dans différents échantillons de FePO_4 synthétisé en présence de SDS et CTAB.

Échantillon	SDS-B	SDS-E	SDS-B-600	SDS-B-450
La pente ($\text{A V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$)	$0,7 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$
$D_{\text{Li}^+} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$2,98 \times 10^{-14}$	$2,18 \times 10^{-13}$	$4,43 \times 10^{-12}$	$7,23 \times 10^{-12}$
Échantillon	CTAB-B	CTAB-E	CTAB-B-600	CTAB-B 450
La pente ($\text{A V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$)	$0,4 \times 10^{-3}$	$0,3 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$
$D_{\text{Li}^+} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$1,10 \times 10^{-13}$	$6,20 \times 10^{-14}$	$1,05 \times 10^{-11}$	$1,40 \times 10^{-11}$

Les résultats obtenus à partir de CV montrent que les valeurs du coefficient de diffusion des ions lithium des échantillons FePO_4 calcinés à 450 et 600°C sont supérieures à celles des autres échantillons. Ceci est dû vraisemblablement à la présence du carbone résiduelle poreux dans ces échantillons. D'autre part, ces résultats montrent clairement que les nanoparticules de FePO_4 calcinés peuvent améliorer efficacement la cinétique de la réaction électrochimique de ces matériaux.

V.6 Conclusion

Les propriétés électriques et électrochimiques des échantillons FePO_4 ont été étudiées et utilisés en tant que matériaux actifs de l'électrode positive dans une batterie au lithium d'une cellule galvanique Li-ion. Les résultats de la première partie de ce chapitre indiquent que les FePO_4 calcinés à 450°C sont les plus actifs électrochimiquement, présentant les meilleures performances et qui délivrent une capacité de décharge maximale de $135,0 \text{ mAh g}^{-1}$, ils peuvent supporter des régimes forts de charge-décharge et présentent une grande stabilité au cyclage. Ce phosphate de fer montre une meilleure performance au cyclage et des capacités de décharges stables d'environ $129,6 \text{ mAh g}^{-1}$ à un régime de C/20 après 50 cycles.

Les valeurs du coefficient de diffusion des ions lithium dans FePO_4 calciné à 450°C sont supérieures à celles des autres échantillons. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules de FePO_4 calcinés à 450°C facilitent la diffusion des ions lithium pendant les cycles charge-décharge.

V.7 Références

- [1] Y. Song, P.Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 5778.
- [2] S.M. Zhang, J.X. Zhang, S.J. Xu, *Electrochim. Acta*, 88 (2013) 287.
- [3] P.P. Prosini, M. Lisi, S. Scaccia, M. Carewska, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A297.
- [4] K. Zaghib, C.M. Julien, *J. Power Sources*, 142 (2005) 279.
- [5] S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J.-I. Yamaki, M. Tokunaga, *J. Power Sources*, 146 (2005) 570.
- [6] C. Gerbaldi, G. Meligrana, S. Bodoardo, A. Tuel, *J. Power Sources*, 174 (2007) 501.
- [7] Z.C. Shi, A. Attia, W.L. Ye, Q. Wang, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2665.
- [8] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan, in: S.G. Pandalai (Eds), *Recent Research Development in electrochemistry*, Transworld Research Net-Work Ed., Kerala, 2005, pp. 225-256.
- [9] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. hanzel, J. Jamnik, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1801.
- [10] D. Choi, P.N. Kumta, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1064.
- [11] J.K. Kim, J.W. Choi, G.S. Chauhan, J.H. Ahn, G.C. Hwang, J.B. Choi, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 8258.
- [12] F. Yu, J. Zhang, Y. Yang, G. Song, *J. Power Sources*, 189 (2009) 794.
- [13] P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 4205.
- [14] L. Chen, P. Wu, K. Xie, *Electrochim. Acta*, 92 (2013) 433.
- [15] R. Trócoli, J. Morales, J. Santos-Peña, *Solid State Ionics*, 255 (2014) 30.
- [16] G.T.K. Fey, Y.G. Chen, H.M. Kao, *J. Power Sources*, 189 (2009) 169.
- [17] L. Qian, Y. Xia, W. Zhang, H. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 152 (2012) 128.
- [18] J. Santos-Peña, P. Soudan, C.O. Areán, G.T. Palomino, *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 1.
- [19] Z. Jiang, Z.j. Jiang, *J. Alloys Compd*, 537 (2012) 308.
- [20] X.C. Tang, X.W. Song, P.Z. Shen, D.Z. Jia, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5581.
- [21] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, *J. Power Sources*, 195 (2010) 7904.
- [22] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A422.

- [23] A. Tang, X. Wang, G. Xu, Z. Zhou, H. Nie, *Mater.Lett.*, 63 (2009) 1439.
- [24] C.K. Park, S.B. Park, S.H. Oh, H. Jang, W.I. Cho, *Bull. KoreanChem. Soc.*, 32 (2011) 836.
- [25] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A231.
- [26] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 45.
- [27] Y. Denis, W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, *J.Electrochem.Soc.*, 154 (2007) A253.
- [28] N. Meethong, H.Y. S. Huang, W. C. Carter, Y.M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (2007) A134.
- [29] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, X. Huang, *Electrochim.Acta*, 56 (2011) 4869.
- [30] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1980.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche des matériaux de type ferrophosphate, et leurs applications en tant qu'électrode positive pour les batteries au lithium. L'étude des caractérisations physico-chimiques de ces matériaux révèle que le surfactant et le type de traitement influe directement sur les performances électrochimiques de ces matériaux.

Des phosphates de fer mésoporeux synthétisés en utilisant le SDS et le CTAB en tant que structurants, sont étudiés par différentes techniques. Les résultats de DRX, adsorption d'azote, MEB et MET ont montré que ces phosphates de fer ont des mésostructures ordonnées, avec un diamètre des pores dominant entre 1.0 et 4.0 nm et une surface spécifique de l'ordre de $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'information structurelle de ces phases mésoporeuses, décrite par les spectres de vibrations FTIR, montre que l'agent tensioactif est présent dans les pores de phosphate de fer mésostructuré bruts de synthèses. Elle a également confirmé la décomposition du surfactant par élimination chimique du surfactant ou par calcination. Ces résultats ont été ensuite confirmés par la TG. D'autre part, la structure mésoporeuse de départ est conservée après l'élimination des surfactants par les deux procédés utilisés.

En effet, l'analyse thermogravimétrique a indiqué que la décomposition du tensioactif s'effectue dès 200°C . Les espèces carbonées résiduelles sont éliminées de la charpente à des températures supérieures à 450°C , ce qui confirme encore une fois la présence des surfactants à l'intérieur des pores.

Toutefois, l'étude du comportement électrochimique de ces matériaux montre le rôle de la structure mésoporeuse dans l'amélioration de la cinétique d'intercalation des ions lithium dans les matériaux FePO_4 synthétisés. Les mesures de la conductivité électrique montrent que les échantillons bruts de synthèse en présence de SDS et de CTAB, puis calcinés à 450°C sous argon présentent les valeurs de la conductivité les plus élevées atteignant 5.310^{-4} et $7.010^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement. L'étude électrochimique montre que ces deux échantillons, présentent des performances électrochimiques remarquables, comparés aux autres échantillons utilisés comme matériaux actifs d'électrode positive des batteries au lithium. Des capacités de 135 et 122 mAh g^{-1} pour le SDS-B-450 et CTAB-B-450 respectivement ont été recueillies, correspondant à l'insertion dans le matériau hôte d'environ 0.78 et 0.70 Li^+ par FePO_4 . Cependant, les performances électrochimiques des échantillons éliminées

chimiquement et brutes calcinées à 600°C ce sont avérées très faibles, avec des capacités ne dépassant pas 25 et 10 mAh g⁻¹ respectivement. La calcination à une température de 600°C engendre un abaissement des performances de l'électrode positive ce qui est attribuée vraisemblablement à l'obstruction d'une partie des pores ou leurs fermeture, limitant ainsi l'intercalation des ions Li⁺ en profondeur dans cette phase mésoporeuse. Par ailleurs la présence d'une couche conductrice de carbone à l'intérieur des pores des matériaux mésoporeux améliore la conductivité électrique de cette électrode. Néanmoins, pour les échantillons dont le surfactant est éliminé chimiquement, une obstruction des pores semble être due aux résidus de la décomposition du structurant qui colmate une partie des pores.

D'après les résultats de l'étude électrochimique, la température de calcination optimale, pour éliminer le surfactant est de l'ordre de 450°C.

Du fait que l'échantillon SDS-B-450 présente les meilleures caractéristiques électrochimiques, il a été étudié plus en détail. En effet, une capacité de décharge maximale de 135 mAh g⁻¹ a été recueillie à un régime de C/20 et 129,6 mAh g⁻¹ après 50 cycles, avec un taux de rétention de la capacité de 96%. Cette étude électrochimique indique que ce matériau possède une bonne conductivité électrique, une bonne réversibilité des réactions de charge/décharge et une excellente stabilité au cyclage.

Enfin, nous avons calculé le coefficient de diffusion des ions lithium par la voltammétrie cyclique selon l'équation de Randles-Sevcik. Les valeurs obtenues sont satisfaisantes ($1,40 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) pour les échantillons FePO₄ calcinés à 450°C. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules de FePO₄ calcinés à 450°C facilitent la diffusion des ions lithium pendant les cycles charge/décharge, ce qui est attribuable à la fois à la structure mésoporeuse et à la présence du carbone résiduel dans les pores.

Suite à cette étude, nous avons observé que malgré la similitude des matériaux actifs, leurs performances électrochimiques étaient très différentes. Il serait intéressant d'utiliser des techniques complémentaires pour confirmer ces résultats et expliquer les différences observées (RAMAN, spectroscopie Mössbauer.....).

Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation de matériaux mésoporeux de type phosphate de fer, pour électrode positive des batteries au lithium. La structure mésoporeuse a été confirmée par différentes techniques physico-chimiques ensuite, les produits bruts de synthèse ont été soumis à différents traitement chimique et thermique afin d'évaluer leurs effets sur les performances électrochimiques de ces matériaux. La calcination à 450°C, sous argon, engendre les meilleures performances électrochimiques: 130 mAh g⁻¹ à un régime de C/20 après 50 cycles. Les valeurs du coefficient de diffusion de Li⁺ obtenus, montrent que ces matériaux facilitent la diffusion des ions lithium dans le matériau hôte.

Mots clés: Matériaux mésoporeux, phosphate de fer, batterie au lithium, électrode positive, tests électrochimiques.

Abstract

The present work deals with the synthesis and characterization of mesoporous materials of the iron phosphate type, for positive electrode of lithium batteries. The mesoporous structure has been confirmed by different physicochemical techniques then, the as synthesized products have been submitted to different chemical and thermal treatment to evaluate their effects on the electrochemical performance of these materials. The calcination at 450°C, under argon, engenders the best electrochemical performances: 130 mAh g⁻¹ at C/20 regime after 50 cycles. The values of the diffusion coefficient of Li⁺ obtained, show that these materials facilitate the diffusion of lithium ions into the host material.

Keywords: Mesoporous materials, iron phosphate, lithium batteries, positive electrode, electrochemical tests.

ملخص

يرتكز هذا العمل على تحضير و تشخيص مواد ميزو مسامية من نوع فوسفات الحديد، لاستخدامه كقطب موجب لبطاريات الليثيوم. تم التأكد من البنية الميزومسامية بواسطة تقنيات فيزيوكيميائية مختلفة بعد ذلك، المواد المحضرة خضعت لمعالجات كيميائية وحرارية مختلفة لتقييم أثارها على الخصائص الكهروكيميائية لهذه المواد. إن المعالجة الحرارية عند 450°C مع وجود غاز Ar يؤدي لأفضل النتائج: 130 mAh g⁻¹ تحت شدة تيار $\frac{C}{20}$ بعد 50 دورة. كما أن قيم معامل الانتشار لـ Li⁺ المحصل عليها تبين سهولة انتشار شوارد الليثيوم داخل هذه المواد.

الكلمات المفتاحية: المواد المسامية، فوسفات الحديد، بطاريات الليثيوم، القطب الموجب، الاختبارات الكهروكيميائية.