

Sommaire

Introduction générale	6
Synthèse bibliographique : Généralités sur les batteries Li-ION, et principaux matériaux d'électrodes.....	8
I.Généralités sur les accumulateurs Li-ion.....	9
1.Contexte et marché actuel.....	9
2.L'accumulateur Li-ION	10
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et techniques d'analyses.	25
I.Caractérisation par diffraction aux rayons X	26
II.Calcul de la taille moyenne des cristallites	26
III.Affinement structural par la méthode de Rietveld	27
1. Full pattern matching (ou méthode de Le Bail)	27
2. Affinement complet 'Rietveld'	27
IV.Caractérisation microstructurale par Microscopie électronique à balayage (MEB) ...	28
Chapitre 3 :Résultats et discussions	29
I.Introduction	30
II.Synthèse du composé LiCoPO_4	30
1.Synthèse de la phase olivine LiCoPO_4 par voie solide	30
2.Synthèse de la phase olivine LiCoPO_4 par précipitation.....	31
3. Caractérisation par diffraction aux rayons X	32
4.Résultats d'analyses chimiques.....	36
5.Effet de la méthode de synthèse sur la densité apparente	36
6.Analyse granulométrique de la phase LiCoPO_4	36
7.Affinement structural par la méthode de Rietveld	37
8.Caractérisation microstructurale par Microscopie électronique à balayage (MEB) .	40
III.Synthèse des phases $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)	40
1.Caractérisation par diffraction aux rayons X	41
2.Affinement des paramètres de la maille des compositions dopées	41
3.variation des paramètres de maille, et de volume en fonction du taux de dopage.	42
IV.Synthèse de la phase spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par voie solide.....	44
1.Caractérisation par diffraction aux rayons X	44
2.Résultats d'analyses chimiques.....	45
3.Analyse granulométrique et mesure de la densité apparente du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$..	46
4.Affinement Rietveld de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	46

5.Caractérisation microstructurale par Microscopie électronique à balayage (MEB) .	47
Conclusion et perspectives.....	49
Références bibliographiques	50
Résumé.	52

Liste des figures

Figure 1 investissement dans les énergies propres dans le monde entre 2004 et 2014.....	09
Figure 2 technologies d'accumulateurs rechargeables	10
Figure 3 image MEB et schéma d'une électrode.....	11
Figure 4 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion LiMPO_4 // Graphite.....	13
Figure 5 Représentation schématique de la répartition atomique de LiMn_2O_4	16
Figure 6 représentation schématique de la répartition cationique de LiMO_2	16
Figure 7 vue en perspective de la structure olivine des matériaux LiMPO_4 dans le plan ac....	19
Figure 8 Maille cristalline des composés LiMPO_4	20
Figure 9 schéma de la pile MnO_2/Li	21
Figure 10 principe de technologie lithium	22
Figure 11 structure cristalline (3D) du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	23
Figure 12 étapes de la synthèse de LiCoPO_4 par voie solide.....	31
Figure 13 LiCoPO_4 préparé par voie solide.....	31
Figure 14 Précipité $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	32
Figure 15 Précipité Li_3PO_4	32
Figure 16 étapes de préparation de LiCoPO_4 par précipitation.	32
Figure 17 LiCoPO_4 préparé par précipitation.....	32
Figure 18 diagramme de diffraction des rayons x de la phase	33
Figure 19 DRX du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	34
Figure 20 DRX du composé Li_3PO_4	34
Figure 21 concentration de NaOH en fonction du volume de lavage.....	35
Figure 22 conductivité en fonction du volume de lavage.....	35
Figure 23 Granulométrie des phases LiCoPO_4	37
Figure 24: diffractogrammes aux rayons X observés et calculés pour la phase LiCoPO_4	38
Figure 25 Image MEB prise à un grossissement de 10 μm pour la poudre LiCoPO_4	39
Figure 26 diagrammes de diffraction des rayons x des composés $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$	41
Figure 27 paramètre de maille « a » en fonction du taux de dopage x de $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$	42
Figure 28 paramètre de maille « b » en fonction du taux de dopage x de $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$	42
Figure 29 paramètre de maille « c » en fonction du taux de dopage x de $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$	42
Figure 30: volume de maille en fonction du taux de dopage x de $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$	43
Figure 31 l'évolution de la taille des cristallites en fonction du taux de dopage par le nickel.....	43
Figure 32 Etapes de synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	44
Figure 33 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préparée par voie solide.....	44
Figure 34 Diffractogramme des rayons x de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	44
Figure 35 granulométrie de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	46
Figure 36 Diagramme de diffraction des rayons X observés et calculés pour la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	46
Figure 37 Images MEB prises à différents grossissements pour la poudre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	47

Liste des tableaux

Tableau 1 : principales caractéristiques de différentes technologies d'accumulateurs	11
Tableau 2 : les propriétés des cathodes : LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 ; et LiNiPO_4	20
Tableau 3: valeurs de 2θ utilisées dans le calcul de la taille moyenne des cristallites	37
Tableau 4 :pourcentages pratiques et théoriques des éléments Li, Co et P présentent dans LiCoPO_4 .	39
Tableau 5 : densité apparente du composé LiCoPO_4 relative à chaque méthode de synthèse .	39
Tableau 6 : paramètres de maille affinés de LiCoPO_4 synthétisé par voie solide et par précipitation.	41
Tableau 7 : resultats de l'affinement Rietveld et les fateurs de réabilité.....	42
Tableau 8: paramètres de maille et volumes pour chaque pourcentage x	44
Tableau 9 : valeurs de 2θ utilisée dans le calcul de la taille moyenne des cristallites	47
Tableau 10 : résultats des analyses chimiques pour la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	48
Tableau 11 : résultats d'analyse granulométrique et mesure de la densité apparente du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.	48
Tableau 12 : paramètre de maille de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ affiné comparé à celui de la littérature	50
Tableau 13 : résultats de l'affinement Rietveld de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	51

Introduction générale

L'augmentation des problèmes environnementaux durant ces dernières années tels que l'élévation des émissions de CO₂, le réchauffement de la terre, la consommation du pétrole ainsi que les grandes consommations de l'énergie à cause du développement technologique rapide, nécessitent la recherche et l'amélioration de nouveaux équipements afin de promouvoir des systèmes sécuritaires, respectueux de l'environnement, performants et à coût réduit pour le stockage et la conversion de l'énergie.

Une des voies pour répondre à ce besoin consiste à stocker de l'énergie. Les batteries lithium-ion sont considérées comme un excellent choix pour le stockage de l'énergie pour les applications de haute puissance. En effet, ces batteries présentent des opportunités prometteuses pour le développement des véhicules électriques, du à leur faible coût, à leur stabilité et à leur haute densité d'énergie ...

Afin d'améliorer les batteries lithium-ion, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de nouveaux matériaux pour la fabrication d'électrodes. Les recherches actuelles sur les électrodes pour les batteries lithium-ion suivent principalement deux orientations :

- Amélioration des caractéristiques électrochimiques des électrodes utilisées dans le commerce en utilisant des moyens physico-chimiques.
- Recherche des nouveaux matériaux pour substituer les électrodes composites à base d'électrodes commerciales.

Parmi les divers matériaux de cathode, le lithium-métal de transition-phosphates (LiMPO₄, M = Co, Ni, Fe, Mn) avec une structure olivine ont attiré une attention extraordinaire en raison de la forte liaison P-O [1], de leur stabilité thermodynamique à haute température et de leur état de charge. Les facteurs cruciaux pour le succès de nouveaux matériaux de cathode dépendent initialement de la méthode de synthèse, de matériaux de départ, de la taille des particules, ainsi que d'autres paramètres expérimentaux. Depuis la démonstration des propriétés électrochimiques du matériau de cathode LiFePO₄ par Padhi [2]. Les matériaux de structure olivine LiMPO₄ (M= Co, Ni, Fe, Mn) ont attiré un grand intérêt en raison de leur faible coût, de leur haute capacité et de la bonne stabilité du potentiel du couples redox M³⁺/ M²⁺ par rapport Li/Li⁺ de LiMPO₄ : 4,8 V pour LiCoPO₄ [3]. 5,2-5,4 V pour LiNiPO₄, 3,5 V pour LiFePO₄ [4]. et 4.1 V pour LiMnPO₄ [5]. Dupuis, les cathodes LiCoPO₄ et le LiNiPO₄ sont très demandés, car ils offrent à la fois un fort potentiel (4,8 V par rapport à Li⁺/ Li pour LiCoPO₄, et 5.1V pour LiNiPO₄) et une bonne capacité théorique [6].

D'autre part, le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ semble être un des matériaux les plus prometteurs pour remplacer le graphite à l'électrode négative, car il peut supporter de forts courants de charges sans risque de court-circuit interne comme c'est le cas du graphite. Il peut être considéré comme une anode idéale qui présente un faible changement de volume lors de l'insertion et la desinsertion du lithium, une faible toxicité, un faible coût, et une simplicité pour la préparation. L'anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a une capacité spécifique théorique de 170 mA.h/g et un potentiel de décharge de 1.55 V par rapport Li^+/Li . [7].

Dans cette perspective, les travaux présentés dans ce manuscrit visent à synthétiser et évaluer les performances des matériaux d'électrode négative et positive alternatives aux électrodes commerciales. Durant ce travail, la première approche vise à synthétiser le matériau d'électrode positive LiCoPO_4 , d'étudier sa morphologie. Ce matériau sera dopé par le nickel dans le but d'améliorer sa stabilité structurale et thermique de l'électrode au cours de cyclage, et par conséquent l'amélioration de ses performances électrochimiques, ainsi que la réduction du coût et la toxicité du matériau de cathode sachant que le cobalt est un métal toxique et relativement cher.

La deuxième approche consiste à synthétiser une électrode pour l'anode « $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ », permettant de remplacer les électrodes commerciales, dans le but de proposer des électrodes permettant de présenter des caractéristiques meilleures que celles du carbone graphite.

Deux méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation de la cathode LiCoPO_4 : méthode solide-solide, et par précipitation. Pour la préparation de l'anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ la méthode utilisée pour sa synthèse est la voie solide-solide.

Ce manuscrit est subdivisé en trois parties :

- Une synthèse bibliographique sur des généralités concernant les batteries lithium-ION, leur principe de fonctionnement, et leurs grandeurs caractéristiques, en tenant compte des structures des matériaux actifs dans les accumulateurs, plus particulièrement le composé LiCoPO_4 pour la cathode et le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour l'anode.
- Une présentation des différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les matériaux d'électrodes.
- Une présentation des méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des phases LiCoPO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et ensuite l'étude du matériau d'électrode positive LiCoPO_4 et négative $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Nous avons d'abord étudié l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés structurales, et morphologiques. Voir la méthode de synthèse qui permet de préparer des électrodes de haute pureté, avec de meilleures caractéristiques morphologique.

Synthèse bibliographique :
*Généralités sur les batteries
Li-ION, et principaux
matériaux d'électrodes*

I. Généralités sur les accumulateurs Li-ion

La technologie Li-ion a été commercialisée pour la première fois par Sony au début des années 1990[8]. Elle repose sur l'insertion réversible des cations Li^+ dans des structures hôtes (matériaux d'électrodes) au sein de cellules électrochimiques appelées accumulateurs Li-ion. Plusieurs accumulateurs connectés en série ou en parallèle et commandés par un dispositif électronique constituent une batterie.

1. Contexte et marché actuel

1.1. Différentes technologies d'accumulateur

De nombreuses applications nécessitent l'utilisation de systèmes de stockage de l'énergie sous forme électrochimique. Ce stockage peut être assuré par des systèmes irréversibles non rechargeable (les piles), ou réversibles rechargeables (les accumulateurs). Le Tableau 1 récapitule les technologies d'accumulateurs qui se trouvent actuellement sur le marché avec quelques-unes de leurs spécificités.

Technologie	Tension nominale (V)	Electrode négative	Electrode positive	Energie spécifique (Wh.kg^{-1})	Densité d'énergie (Wh.l^{-1})
Plomb-acide	2.1	Pb	PbO_2	25-35	75-100
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

Tableau 1 : principales caractéristiques de différentes technologies d'accumulateurs commerciaux [9].

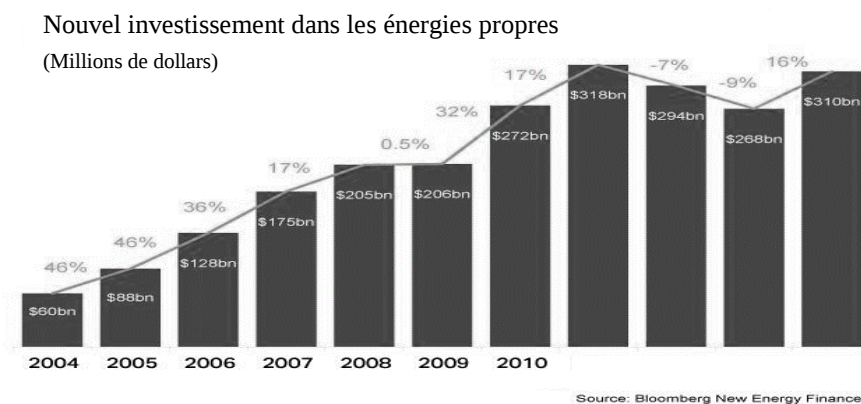


Figure 1 : investissement dans les énergies propres dans le monde entre 2004 et 2014

Les investissements dans les énergies propres dans le monde ont augmenté d'une façon très rapide entre 2004 et 2014, confirmant ainsi l'intérêt concret que peut offrir les projets solaires pour les investisseurs.

1.2. Différents types d'accumulateur

Les technologies lithium présentent les meilleures caractéristiques en termes de densités d'énergie massique et volumique. Ces technologies sont donc préférentiellement choisies pour des applications nomades, telles que la téléphonie mobile ou les ordinateurs portables. Le diagramme présenté sur la Figure 2 permet de rendre compte des différences entre les technologies d'accumulateurs rechargeables, en termes de densités d'énergie massique et volumique.

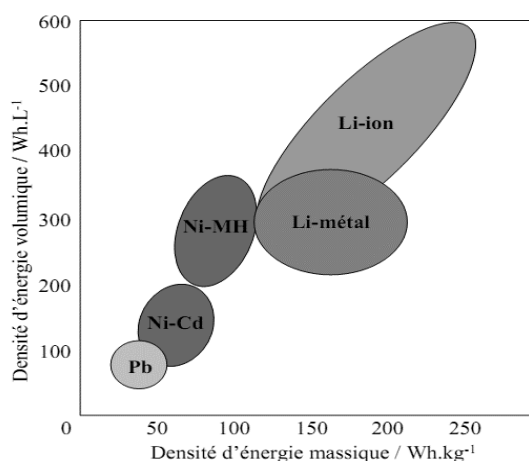


Figure 2 : technologie d'accumulateurs rechargeables

Ce diagramme permet de mettre en avant l'intérêt des accumulateurs au lithium par rapport aux autres systèmes de stockage, expliquant notamment l'engouement actuel pour ces technologies. Celles-ci sont effectivement de plus en plus utilisées comme sources d'énergie autonomes à la place de Ni-Cd et du Ni-MH, en raison de leurs densités d'énergie séduisantes.

2. L'accumulateur Li-ION

2.1. Intérêt du lithium

Le lithium est utilisé sous forme métallique à l'électrode négative des piles. En effet, beaucoup de caractéristiques physiques et chimiques du lithium jouent en sa faveur [10].

- Le lithium est un élément léger avec une masse molaire de $6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse Volumique de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$.



- Le potentiel du couple Li^+/Li est le plus faible de tous les couples oxydoréducteurs avec $E_0 = -3,04 \text{ (V/ENH)}$. Le lithium est ainsi l'élément le plus réducteur de la classification périodique.
- Couplé à un matériau d'électrode positive, le lithium permet d'obtenir des systèmes électrochimiques dont le potentiel peut atteindre 4 V en leur conférant une densité d'énergie supérieure aux autres systèmes.
- La capacité massique théorique du lithium est la plus importante de tous les couples utilisés en électrochimie.

Tout accumulateur Li-ion est constitué de deux électrodes, une positive (cathode) et une négative (anode), séparées par un électrolyte.

2.2. Composant d'une batterie Li-ION

Les accumulateurs Li-ion sont composés d'un oxyde de métal transition lithié à l'électrode positive, et de graphite ou un matériau d'insertion à l'électrode négative. Ces matériaux sont formulés avec différents liants polymères afin d'assurer une cohésion mécanique, et avec des matériaux conducteurs électroniques tels que le noir de carbone. Le tout est déposé sur des feuilles, ou grilles, métalliques collectrices.

• Electrodes

Une électrode est composée d'un collecteur de courant et d'un composite contenant le matériau actif. Ce composite est composé d'un liant qui a pour but d'apporter une tenue mécanique à l'électrode. Il permet d'une part, l'adhésion de fines particules extrêmement conductrices (carbone), servant de percolant électronique aux grains de matériau actif, et d'autre part, l'adhésion de cet ensemble matériau actif / percolant électronique au collecteur de courant.

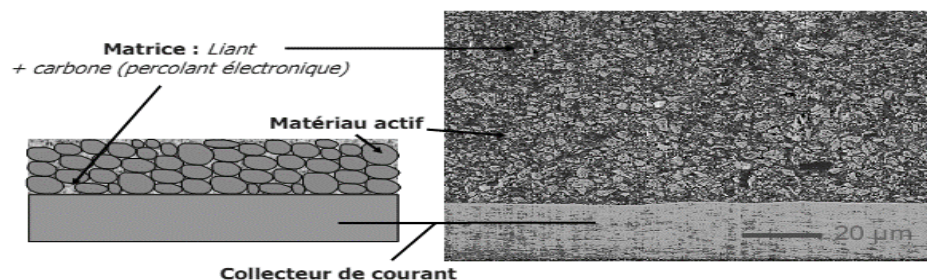


Figure 3 : image MEB et schéma d'une électrode.

Le collecteur de courant se présente bien souvent en feuille métallique (cuivre, aluminium,...) d'une vingtaine de microns d'épaisseur. Sur cette feuille, est déposée par enduction, une encre liquide composée de la matière active, du liant, du percolant

électronique et d'un solvant (eau, N-méthyl-2-pyrrolidone...) qui sera évaporé en fin de mise en forme de l'électrode.

La matière active, ou matériau actif, est l'élément essentiel d'une électrode. Dans les électrodes positives c'est un matériau d'insertion du lithium. Ces matériaux possèdent dans leur composition chimique un élément au degré d'oxydation variable, intervenant dans une réaction d'oxydo-réduction.

Dans les électrodes positives, les matériaux utilisés, ou à l'étude, pour jouer ce rôle sont nombreux. Les oxydes lamellaires de type LiCoO_2 avec tous les dérivés obtenus par substitution du cobalt par du manganèse, du nickel ou du Fer [11, 12]. sont les plus utilisés actuellement dans les accumulateurs Li-ION commercialisés.

Les olivines LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) qui font l'objet de ce travail, sont toujours à l'étude, et sont déjà présents dans des batteries commercialisées par la société A123 (Massachusetts, USA) [13]. Les spinelles, et précisément le composé LiMn_2O_4 ont été longtemps étudiés, car ils permettent d'atteindre des potentiels élevés mais souffrent de problèmes de dissolution du manganèse (Mn^{3+}) présent dans leurs structures [14]. Enfin, bien d'autres matériaux comme les oxy-, hydroxy-, fluoro- phosphates et -sulfates sont encore à l'étude.

Dans les électrodes négatives, le matériau d'insertion du lithium le plus utilisé est le graphite, vient ensuite le titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de structure cristalline spinelle que l'on va étudier dans ce travail. De nouveaux matériaux à base de silicium ou d'étain peuvent former des alliages avec le lithium à de très bas potentiels. Ces matériaux formant des alliages permettent une insertion plus importante de lithium comparée aux matériaux classiques d'insertion. Cependant dans ce type d'alliage l'expansion volumique est importante et nécessite d'être maîtrisée afin de ne pas créer de craquelures du composite. En rendant la taille des particules nanométrique, cette expansion volumique peut être modérée. Ces matériaux demandent encore à être étudiés afin d'augmenter leur efficacité énergétique.

- **Electrolyte**

Le milieu électrolytique et le séparateur sont des composantes importantes dans une batterie au lithium. L'électrolyte assure le lien ionique entre les deux électrodes. Ce milieu permet la diffusion des ions de lithium d'une électrode à l'autre pour contrebalancer la migration des électrons par le circuit externe. Un milieu électrolytique est principalement composé d'un sel de lithium qui est dissout dans un solvant organique. L'électrolyte approprié pour les batteries au lithium doit posséder des caractéristiques

électrochimiques bien spécifiques comme une constante diélectrique élevée, faible viscosité, faible température de fusion, température d'ébullition élevée et coût compétitif.

Il est difficile de trouver un solvant ayant les propriétés nécessaires applicables pour les batteries lithium. Pour cette raison, la majorité des solvants sont des mélanges avec des concentrations de sels de lithium différentes. Les solvants tels que le carbonate de propylène (PC), d'éthylène (EC), d'éthyl-méthyle (EMC) et de diméthyle (DMC) ont été étudiés de façon intensive et le sel de lithium le plus connu est le LiPF_6 [15].

2.3. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'une batterie est associé à la désintercalation et à l'intercalation des ions lithium dans une structure hôte, il s'agit du composé LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$), entraînant respectivement l'oxydation et la réduction des métaux de transition.

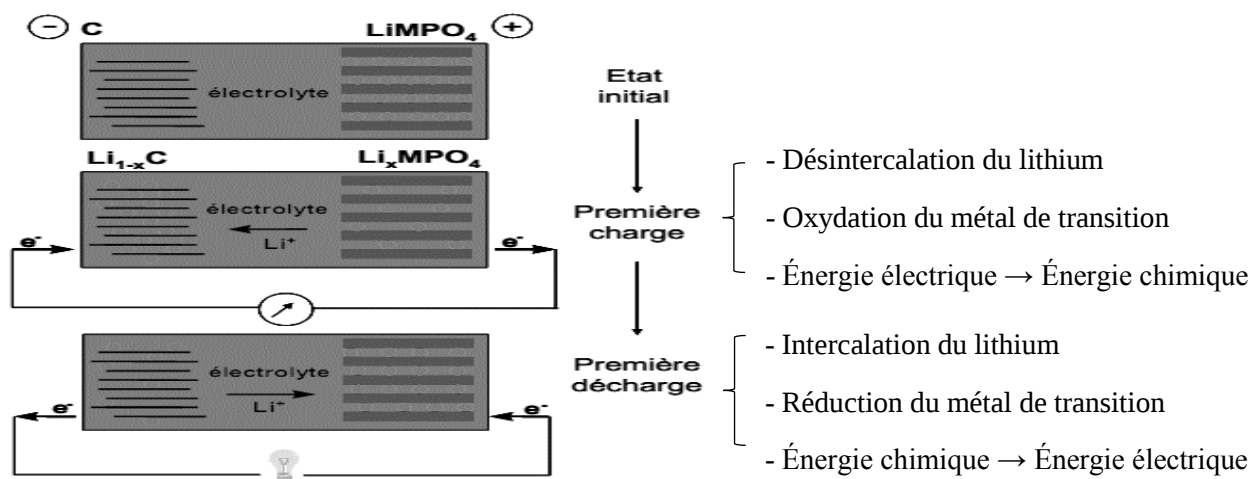


Figure 4 : Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion LiMPO_4 // Graphite (l'anode la plus utilisée, Le matériau initial est à l'état déchargé).

Lors de la charge de la batterie, la différence de potentiel impose le transfert d'un certain nombre d'électrons de l'électrode positive vers l'électrode négative, ce qui induit une réaction redox aux deux électrodes.

A l'électrode positive, l'arrachage des électrons s'accompagne d'une oxydation du métal de transition, et pour la compensation des charges, d'une désintercalation des ions Li^+ de la structure hôte. Simultanément, les ions lithium migrent vers l'électrode négative via l'électrolyte et s'insèrent entre les feuillets du graphite.

Au cours de la décharge, il y a donc réduction du métal de transition et réintercalation des ions lithium dans le matériau d'électrode positive. Cette étape permet la restitution de l'énergie électrique emmagasinée sous forme chimique lors de la charge.

L'accumulateur peut donc être alternativement déchargé puis rechargé. On parle ainsi de cycles « charge-décharge ». Lorsque l'électrode négative utilisée est du lithium métallique, les accumulateurs sont désignés par l'appellation « Li-métal ». Lorsque l'électrode négative est constituée d'un matériau d'insertion, on parle alors d'accumulateur Lithium-ION ou Li-ION.

2.4. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur Li-ion

Les performances d'une batterie sont définies par plusieurs grandeurs caractéristiques, notamment.

- **Quantité d'électricité Q**

La quantité d'électricité fournie par un générateur est donnée par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I. dt \quad \text{équation 1}$$

Avec :

I(A) : courant qui traverse le générateur.

t(h) : durée du passage du courant.

L'unité de la capacité est Ah, mais elle peut également être exprimée en capacité massique, en capacité surfacique, ou en capacité volumique. A partir de l'équation de Faraday, il est possible de calculer le nombre de moles d'électrons Δx insérés par unité formulaire dans le matériau hôte, qui est souvent assimilé au nombre d'ions Li^+ insérés par

mole de matériau actif :

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

équations 2 et 3

Avec :

m (g) : masse active du matériau hôte.

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

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

F : constante de Faraday. Elle est égale à 96500 C.

- **Energie W**

L'énergie d'un générateur électrochimique exprimée en Wh est donnée par la relation suivante : $W = \int_0^t U. I. dt$ équation 4

Avec :

U(V) : tension du générateur.

I(A) : courant qui traverse le générateur.

t(h) : durée du passage du courant.

- **La puissance**

La puissance d'un générateur électrochimique est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps, et s'exprime par la relation suivante :
$$P = \frac{W}{t}$$

équation 5

- **Durée de vie**

C'est le nombre de fois que la batterie est chargée et déchargée sans qu'elle perde plus de la moitié de sa capacité initiale. Cette grandeur est liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place, et elle est très importante du point de vue applications.

2.5. Structures des matériaux actifs dans les accumulateurs Li-ion

La technologie des accumulateurs Li-ion utilise, pour ses deux électrodes, des matériaux actifs capables d'accueillir des ions lithium qui peuvent s'insérer et se désinsérer sans que cela n'endommage irréversiblement leur structure.

Les principales structures sont :

- Structure lamellaire : il s'agit de structures en feuillet/couche où les ions lithium pourront s'intercaler entre les feuillets : oxydes de type LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}..$) et la phase LiV_3O_8 .
- Structure spinelle : c'est une structure tridimensionnelle permettant à l'ion Li^+ de s'insérer et de se désinsérer très facilement, conduisant à de très bonnes performances en puissance. Un exemple de matériau est LiMn_2O_4 .
- Structures polyanioniques : dans cette catégorie de matériaux, plusieurs familles existent. Les plus intéressantes sont les olivines dont LiCoPO_4 et LiNiPO_4 , et les NASICON tel que $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Principaux matériaux d'électrodes

Dans une batterie lithium-ion, le choix des matériaux d'électrode positive et négative est déterminant pour les caractéristiques de densité et d'énergie-puissance.

2.5.1. Matériaux d'électrodes positives pour les accumulateurs Li-ion

Il existe trois familles de structure pour les matériaux actifs utilisés comme cathode. Ces familles sont les suivantes :

■ Les oxydes de métaux de transition à structure spinelle

La phase LiMn_2O_4 est le matériau de structure de type spinelle le plus étudié. Ce matériau forme une structure dans laquelle le manganèse occupe des sites octaédriques et le lithium occupe principalement les sites tétraédriques, comme il est montré dans la figure 5. Le

réseau anionique est constitué d'octaèdres d'oxygène, les chemins d'accès pour la lithiation et délithiation forment un réseau tridimensionnel.

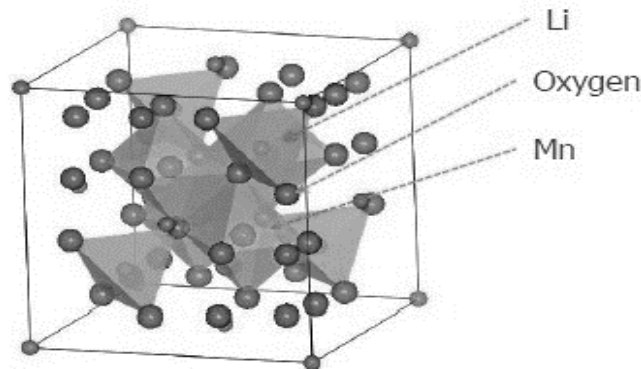
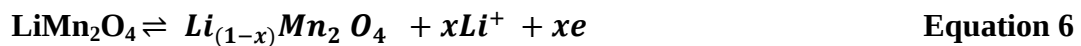


Figure 5 : Représentation schématique de la répartition atomique de LiMn_2O_4

Le matériau LiMn_2O_4 a été largement étudié en tant qu'électrode de cathode grâce à son faible coût et à sa non toxicité. Sa structure est cubique appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a = 8,247 \text{ \AA}$. Ce matériau présente une grande perte en capacité lors du cyclage. En effet, le problème principal concernant l'utilisation de LiMn_2O_4 comme matériau de cathode commerciale, réside dans le fait que des changements de phase peuvent se produire au cours du cyclage [18, 19].

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



■ Oxydes de métaux de transition à structure lamellaire

Les oxydes de métaux de transition lithiés de structure lamellaire sont rapidement imposés comme des potentiels candidats pour les électrodes positives car ils permettent d'intercaler réversiblement les ions lithium à des potentiels élevés et également ils possèdent une conductivité électronique élevée. Pour ces caractéristiques, ces composés ont été utilisés depuis plusieurs années. La structure des oxydes lamellaires est composée d'une succession de couches d'ions lithium dans un environnement oxygéné, et de couches contenant les ions de métaux de transitions (Co, Ni, Mn,...) dans un environnement oxygéné également (figure5).

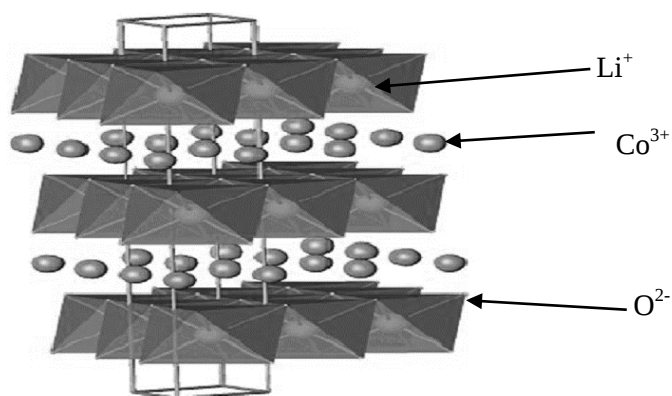
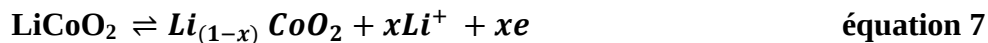


Figure 6 : représentation schématique de la répartition cationique dans la phase LiMO_2

Le matériau LiCoO_2 de maille cristalline rhomboédrique de paramètres $a=2,816 \text{ \AA}$ et $c = 14,051 \text{ \AA}$, est le matériau le plus utilisé en tant que cathode dans les batteries lithium-ion commerciales, mais ce matériau présente plusieurs inconvénients : une grande toxicité et un coût élevé ainsi que la dégradation de sa structure quand on extrait plus que la moitié des ions lithium de cet oxyde à des potentiels élevés (supérieurs à $4,5 \text{ V}$), il s'en suit des problèmes majeurs liés à la sécurité. L'utilisation de ce matériau est donc limitée à une capacité entre 130 et 140 mAh.g^{-1} au lieu des 274 mAh.g^{-1} théoriques [20]. Lors de la charge/décharge, l'équation de la réaction de LiCoO_2 est la suivante :



Pour remplacer le composé LiCoO_2 , divers travaux ont été effectués sur LiNiO_2 (La structure de ce matériau est identique à LiCoO_2 . Les atomes de Cobalt sont remplacés par des atomes de Nickel), grâce à son faible coût et sa faible toxicité par rapport à LiCoO_2 . Par ailleurs, le matériau LiNiO_2 souffre d'une grande instabilité thermique à l'état chargé (désintercalé). Cet inconvénient inévitable de LiNiO_2 a définitivement écarté ce matériau [21, 22].

Les recherches se sont donc ensuite orientées vers la substitution du nickel par le cobalt et par le manganèse pour augmenter la stabilité structurale et thermique du matériau d'électrode positive et par conséquent pour avoir une batterie avec une longue durée de vie. Plusieurs études ont été consacrées à la synthèse et à l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux appartenant à la série $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ vu les propriétés intéressantes de ces matériaux.

■ Composés de type phospho-olivine.

Actuellement, les matériaux actifs d'électrode positive utilisés dans les accumulateurs Li-ion, sont essentiellement des oxydes lamellaires : LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$. Ils sont largement utilisés car ils présentent un compromis intéressant entre performances (capacité, puissance) et durée de vie. Cependant l'instabilité thermodynamique de la phase totalement délithiée pose des problèmes de sécurité. Ces problèmes sont actuellement surmontés via une gestion électronique et un contrôle du potentiel de fin de charge et par conséquent du taux de délithiation. Néanmoins, ce contrôle électronique ajoute un coût et du poids aux batteries Li-ion.

L'alternative proposée par les matériaux phosphates de structure olivine LiMPO_4 (M=Co, Ni, Fe, Mn) offre des avancées en termes de sécurité tout en maintenant un rapport performance sur coût intéressant pour les batteries.

En effet, la capacité théorique massique de ces matériaux est équivalente aux matériaux actuels et la parfaite stabilité de la phase délithiée des phosphates, offre une avancée remarquable en terme de sécurité. De plus, l'abondance des réactifs permet de synthétiser les phosphates à moindre coût, et par ailleurs leur faible toxicité facilite leur recyclage.

Le tableau suivant collecte les propriétés des cathodes : LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiFePO_4 , et LiMnPO_4 .

LiFePO_4 [23].	LiMnPO_4 [24].	LiCoPO_4 [25].	LiNiPO_4 [26].
- Stabilité thermique élevée	- Tension de fonctionnement élevée : 4.1 V par rapport (Li^+/Li).	- Fort potentiel, à environ 4,8 V par rapport (Li^+/Li)	- Potentiel redox élevé : 5,1 V par rapport (Li^+/Li)
- Capacité théorique élevée	- Capacité théorique élevée	- Capacité théorique élevée	- Capacité théorique élevée
- Faible potentiel redox 3.4 V par rapport (Li/Li^+)	- Grande variation de volume pendant le cycle de charge-décharge	- Le plus faible changement de volume de la structure	- Faible changement de volume de la structure
- Faible conductivité électronique	- Faible conductivité électronique	- Faible conductivité électronique	- Faible conductivité électronique

- Amélioration des performances du composé LiFePO_4 en le dopant par des conducteurs électroniques	- Amélioration des performances du composé LiMnPO_4 en le dopant par des conducteurs électroniques	- Amélioration des performances du composé LiCoPO_4 en le dopant par des conducteurs électroniques	- Amélioration des performances du composé LiNiPO_4 en le dopant par des conducteurs électroniques
---	---	---	---

Tableau 2 : les propriétés des cathodes : LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 ; et LiNiPO_4 .

Particulièrement le composé LiFePO_4 a été largement étudié et produit commercialement en raison de sa stabilité thermique. Le composé LiMnPO_4 est un autre matériau de cathode prometteur avec une tension de fonctionnement plus élevée. Cependant, le composé LiFePO_4 est limité par son faible potentiel de décharge tandis que le composé LiMnPO_4 souffre grande variation de volume pendant le cycle de charge-décharge. Pour ces raisons, le phosphate de lithium-cobalt LiCoPO_4 et le phosphate de lithium Nickel LiNiPO_4 présentent à la fois un fort potentiel, une bonne capacité théorique et les plus faibles changements de volume de la structure. Cependant, l'inconvénient majeur pour les cathodes à base de LiCoPO_4 et LiNiPO_4 est la faible conductivité électronique. Par conséquent, des efforts ont été réalisés ces dernières années sur l'amélioration des performances électrochimiques des composés LiCoPO_4 et LiNiPO_4 par le dopage avec du noir de carbone, La diminution de la taille des particules par divers procédés de synthèse, et le revêtement avec des agents conducteurs électroniques.

■ Description cristallographique des olivines LiMPO_4 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

La structure olivine est un hexagonal compact distordu d'atomes d'oxygène où les cations Li^+ et M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques et les cations P^{5+} occupent 1/8 des sites tétraédriques.

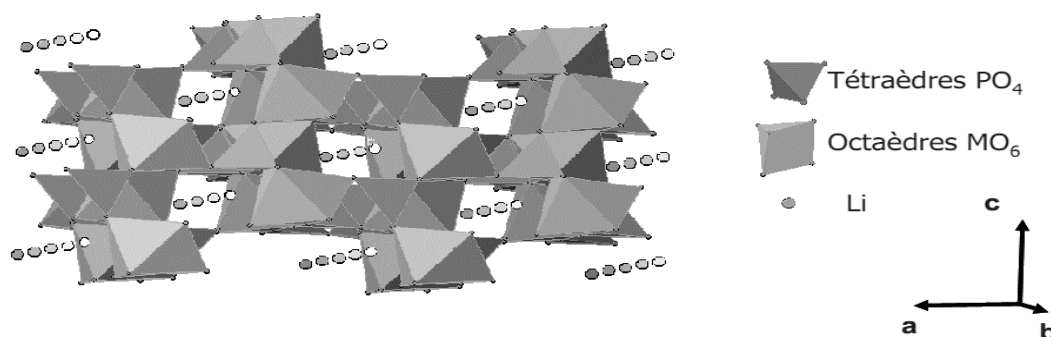


Figure 7 : vue en perspective de la structure olivine des matériaux LiMPO_4 dans le plan ac, les ions lithium étant dans les tunnels parallèles à la direction b.

Dans cette structure, la charpente est constituée d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par les arêtes et les sommets et formant un réseau tridimensionnel.

Les Tunnels perpendiculaire à la direction [010] et [001] directions contenant des cations Li^+ , qui sont mobiles dans les cavités des sites octaédriques. La structure orthorhombique des matériaux LiMPO_4 est décrite dans le groupe d'espace Pnma. La figure 8 décrit la maille cristalline des composés LiMPO_4 [27].

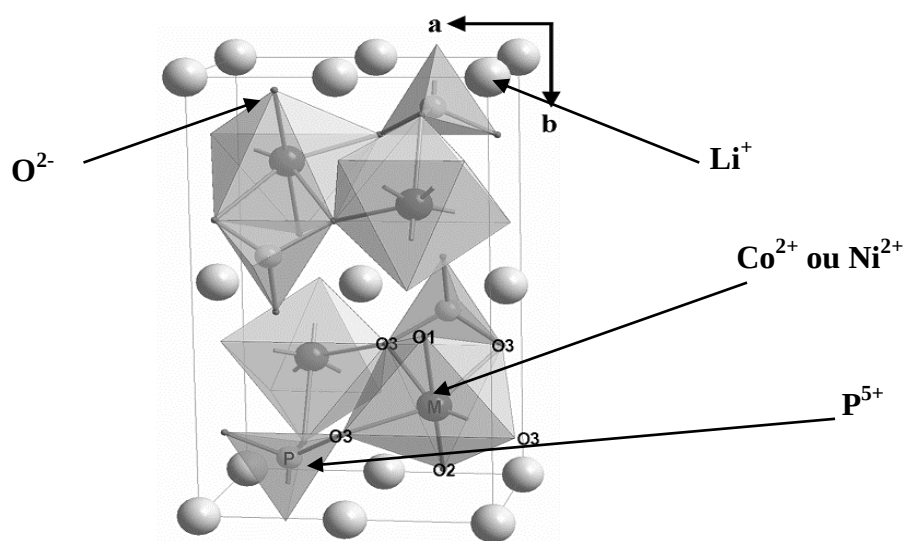


Figure 8 : Maille cristalline des composés LiMPO_4

Les octaèdres CoO_6 ou NiO_6 partagent les sommets pour former des couches dans le plan bc.

Les couches sont liées ensemble par des unités tétraédriques de phosphates, PO_4 . L'arrangement des cations dans le composé LiCoPO_4 ou LiNiPO_4 diffère de la structure lamellaire ou spinelle. Les ions du lithium sont localisés dans l'espace libre des groupements phosphates, entre les couches de Co-O ou Ni-O qui bloquent l'accès à la diffusion du lithium. Les directions b et c ne sont pas équivalentes énergétiquement, où le lithium doit surmonter une barrière pour se déplacer d'une unité à l'autre, équivalent à 0,55 eV selon la direction b et de 2,89 eV selon la direction c. Le lithium se déplace en slalom par le chemin nécessitant le moins d'énergie et des études théoriques effectuées par des calculs démontrent que la diffusion est facilitée seulement par les tunnels parallèles à la direction b [28].

L'équation de la réaction du matériau LiCoPO_4 lors de la charge/décharge est la suivante :



2.5.2. Matériaux d'électrodes négatives pour les accumulateurs Li-ion

Ce paragraphe est dédié aux matériaux anodiques présents actuellement sur le marché ou qui font l'objet d'études dans le but de substituer le graphite, le matériau le plus populaire en tant que matériau d'électrode négative commercial. Le bon candidat recherché comme matériau d'électrode négative doit répondre aux critères suivants :

- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis des électrolytes afin d'éviter toutes dégradations possibles de l'électrolyte ou du matériau lors de cyclage, conduisant à des réactions parasites qui affectent les performances électrochimiques de la batterie.
- un potentiel de fonctionnement d'insertion/désinsertion du lithium dans le matériau le plus faible possible par rapport au couple Li^+/Li ;
- un matériau caractérisé par une conductivité ionique et électronique élevée;
- une insertion d'une grande quantité de lithium pour atteindre une capacité spécifique maximale ;
- Une réversibilité et une stabilité totale du processus d'insertion /désinsertion.

Les matériaux anodiques les plus intéressants sont les suivants

■ *Anode de lithium métal*

Le premier générateur électrochimique primaire utilisant du lithium en tant que matériau actif est un système qui utilise une anode de lithium métallique. Bien que les propriétés électrochimiques du lithium soient connues depuis 1912, ce n'est que dans les années 1970 que les recherches pour l'utilisation de ce matériau ont pris leur essor.

Ces recherches aboutirent à la pile MnO_2/Li . Un schéma de cette pile est représenté sur la Figure 9

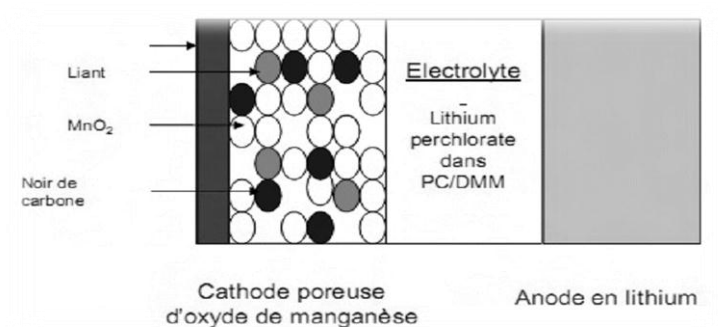
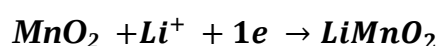


Figure 9 : schéma de la pile MnO_2/Li

Les réactions d'électrodes sont :



équation 9



équation 10

Et la réaction globale de la pile s'écrit : $\text{Li}^+ + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{LiMnO}_2$ **équation**

11

Cependant, lorsqu'on tente de réaliser un générateur utilisant une électrode de Lithium, un problème important apparaît au niveau de l'électrode de lithium. Lors de la phase de recharge, le lithium se redépose à l'anode non plus sous forme de couche uniforme et compacte, mais sous forme dendritique (figure 10).

Ce phénomène entraîne deux conséquences néfastes

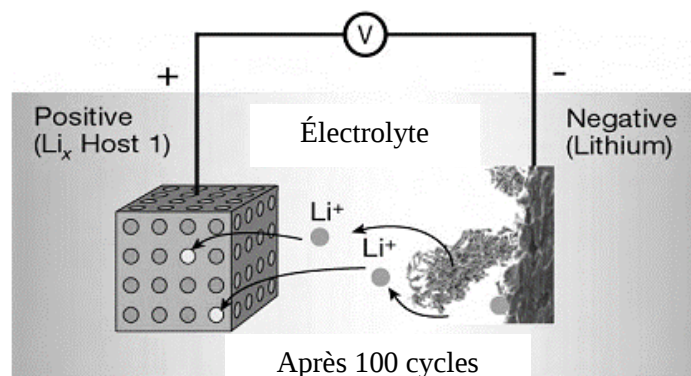


Figure 10 : principe de la technologie de lithium

- D'abord, le lithium dendritique a une plus forte tendance à réagir avec l'électrolyte ce qui diminue progressivement sa surface active et donc sa durée de vie en cyclage.

- Ensuite, ces dendrites croissent au travers du séparateur et créent des micro courts-circuits en entrant en contact avec la cathode. Ceci a pour effet de provoquer un échauffement de la cellule pouvant parfois entraîner une explosion. [29].

■ *Le carbone graphite*

Pour pallier le problème de la croissance dendrite du lithium, la technologie lithium-ion a été développée. L'idée directrice est d'utiliser à la place de l'anode de lithium métal un composé « hôte », qui va subir une réduction électrochimique compensée par l'insertion d'ions lithium dans sa structure.

Le carbone est un bon matériau d'électrode négative. De nombreux matériaux carbonés ont ainsi été étudiés (fluorures de carbone, fibres de carbone...) mais c'est le carbone graphite qui a donné les meilleurs résultats : l'espace entre les feuillets de graphène permet au mieux l'intercalation d'un Li^+ pour 6 atomes de carbone. De plus, son activité électrochimique se situe à des potentiels proches de celui de Li, entre 0,210 et 0,085 V vs Li^+/Li . La capacité théorique du graphite est donc de 372 mAh/g [30, 31]. Basée sur la découverte de propriétés de la cathode LiCoO_2 et l'anode de graphite, la première batterie Li-

ion commercialisée en 1991, associe une anode de carbone avec une cathode d'oxyde de cobalt.

Similairement à ce qui est observé sur l'anode de lithium, l'électrolyte se réduit sur l'électrode de carbone à son potentiel de fonctionnement (environ 0,2V vs Li^+/Li), entraînant la formation d'une couche passive. Cette couche, une fois formée, bloque la réaction de l'électrolyte mais donne lieu à une importante capacité irréversible. Autre inconvénient, l'intercalation d'ions lithium solvatés entre les feuillets de graphène exerce une contrainte mécanique (expansion volumique du graphite), qui provoque l'exfoliation des feuillets, faisant chuter la capacité de l'électrode. Un autre problème associé aux anodes de graphite est leur faible capacité. En effet, les nouveaux besoins sociétaux en énergie transportable (véhicule hybrides, micro batteries, électronique) exigent une amélioration de la capacité des électrodes négatives au-delà des 372 mAh.g^{-1} actuels. Pour ces raisons, une nouvelle voie de recherche a émergé, afin de remplacer les anodes d'intercalation ; il s'agit des oxydes d'intercalation à base de titane et plus précisément le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

■ *Oxydes d'intercalation à base de titane*

Les principaux atouts de ce type de matériaux sont :

- Aucun danger pour l'environnement.
- Un potentiel de fonctionnement plus élevé que celui du graphite 1,5 V par rapport (Li^+/Li) qui permet d'éviter la formation des couches de passivation.
- une longue durée de vie avec une bonne tenue en cyclage même à des courants de charge/ décharge élevés.
- faible polarisation due à la grande facilité du processus d'intercalation du lithium dans ces matériaux grâce à leurs structures offrant des tunnels vides.

Anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: un matériau d'électrode négative pour la charge rapide

Le titanate lithié est un matériau d'électrode négative alternatif au graphite pour la charge rapide des systèmes Li-ION. Sa formule brute est $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Il possède une structure spinelle de symétrie cubique $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [32]. Cette structure présente des tunnels dans les trois dimensions de l'espace permettant une diffusion des ions lithium dans les trois directions de l'espace.

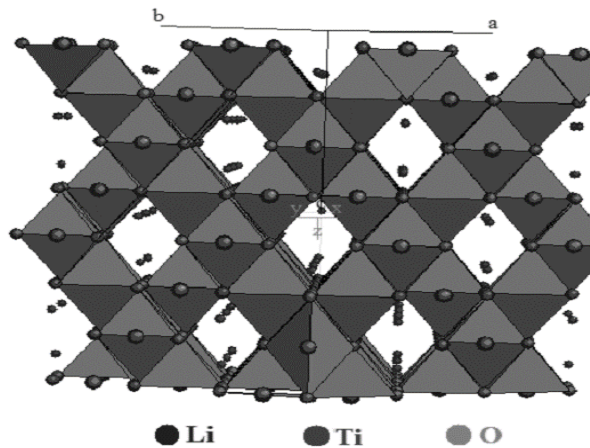
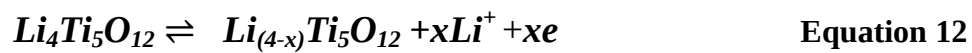


Figure 11 : structure cristalline (3D) du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Théoriquement, il est possible d'insérer de façon réversible trois ions Li^+ dans la structure de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en le réduisant à un potentiel de 1,55-1,56 V par rapport à Li^+/Li . De plus l'insertion du lithium n'induit quasiment pas de variations dimensionnelles, ce qui en fait un matériau stable dans lequel aucune contrainte n'est observée [33].

La demi-équation d'oxydoréduction est la suivante :



Avec x compris entre 0 et 3.

Dans ce travail, on s'est intéressé à la synthèse de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et à son étude morphologique en tant qu'électrode d'anode.

Chapitre 2 :

Méthodes expérimentales et techniques d'analyses.

I. Caractérisation par diffraction aux rayons X

Le phénomène existant entre les rayons X et la matière provoque un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations provoquent une réémission des ondes électromagnétiques de même fréquence, appelée diffusion de Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Les interférences sont déterminées par la loi de Bragg, comme démontrée par décrite comme suit:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où d est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques, θ est le demi-angle de déviation, et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Les principales applications de la diffraction sur poudre sont :

- la détermination précise des paramètres de maille.
- l'identification des composés inconnus.
- l'identification et la quantification de phases connues dans un mélange.
- la mesure de la taille des cristallites.

La diffraction aux rayons X a été largement utilisée dans ce travail, afin d'identifier les matériaux synthétisés et de suivre l'évolution structurale des matériaux étudiés sous certaines conditions. En plus des paramètres de la maille, et taille des cristallites, cette technique nous a permis d'obtenir des informations sur la présence des phases cristallisées dans le matériau ainsi que la tailles des cristallites relatives à certaines phases.

Les diagrammes de diffraction aux rayons X ont été enregistrés par un diffractomètre **X'Pert Pro MPD PANalytical** au centre de recherche REMINEX muni d'un monochromateur utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre, dans les conditions suivantes : collecte entre 5 et 70° (2θ), par pas de 0.02°.

II. Calcul de la taille moyenne des cristallites

Un cristal parfait au sens de la diffraction serait infini dans les trois directions de l'espace. Aucun cristal n'est donc parfait en raison de sa taille finie. Les pics de diffraction s'élargissent à mesure que la taille des cristallites diminue.

La relation de Scherrer relie la taille moyenne des cristallites avec la largeur d'un pic situé à une angle 2θ .

$$t = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}$$

t : taille moyenne des cristallites ;

K : (en général 1) ;

B : largeur à mi-hauteur ;

III. Affinement structural par la méthode de Rietveld

La structure des échantillons étudiés a été déterminée à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction aux rayons X par la méthode de Rietveld grâce au logiciel Fullprof. Cette méthode repose sur la minimisation de la différence entre les intensités, $y=f(2\theta)$, observées et calculées, affectées de leur poids statistique, par la méthode des moindres carrés. L'affinement est réalisé en deux étapes : full pattern matching puis Rietveld.

1. Full pattern matching (ou méthode de Le Bail)

Les différents types de paramètres affinés :

- les paramètres de la maille.
- les paramètres de profil des raies : η_0 , X, U, V et W définis ci-après.

Le profil des raies est décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt qui peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction Gaussienne :

$PV = \eta L + (1-\eta) G$, où L et G représentent les composantes Lorentzienne et Gaussienne, η étant le paramètre de mélange qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta=1$), η peut varier avec l'angle de diffraction 2θ selon l'équation :

$\eta = \eta_0 + X(2\theta)$. La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement décrite par une relation de type Caglioti : $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.

2. Affinement complet 'Rietveld'

Pour continuer l'affinement, les paramètres affinés en Full pattern matching sont fixés dans un premier temps à leur valeur. Les positions des ions dans la maille sont introduites conformément à l'hypothèse structurale considérée. Les paramètres à affiner sont les positions atomiques, les taux d'occupation des ions dans les différents sites et les facteurs d'agitation thermique. Une fois tous ces paramètres affinés, l'affinement est répété en libérant successivement les paramètres du Full pattern matching.

Afin de quantifier l'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour une hypothèse structurale donnée, on utilise les facteurs de reliabilité suivants :

- Le facteur (R_{wp}) de profil pondéré

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i y_i^2(\text{obs})}}, \text{ où :}$$

$y_i(\text{obs})$: intensité observée pour l'angle $2\theta_i$,

$y_i(\text{calc})$: intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$,

w_i : poids statistique de chaque intensité.

- Le facteur R de Bragg (R_B) basé sur les intensités intégrées :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum_i I_i(\text{obs})}, \text{ où :}$$

I_i : intensité intégrée de la réflexion i .

L'observation directe de la courbe de différence entre profil expérimental et calculé, constitue aussi un moyen efficace et rapide de juger de la qualité d'un affinement.

Pour permettre un affinement structural par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes expérimentaux doivent être de très bonne qualité (acquisition lente et préparation minutieuse de la surface des échantillons) pour que cette méthode donne des résultats fiables.

IV. Caractérisation microstructurale par Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de microscopie électronique à balayage consiste à projeter un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser, l'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie, qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend de la topologie de l'échantillon au point considéré. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas seulement de la nature chimique de l'échantillon mais aussi de l'angle d'incidence du faisceau sur la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand et plus la production d'électrons est importante.

L'utilisation du microscope électronique à balayage a comme objectif d'obtenir des micrographies des échantillons préparés, permettant d'accéder à quelques caractéristiques comme la morphologie et l'homogénéité de nos matériaux.

Les micrographies des échantillons LiCoPO_4 synthétisés par précipitation et voie solide ont été enregistrées par un appareil MEB XL30 (Philips) au centre de recherche Reminex.

Chapitre 3 :

Résultats et discussions

I. Introduction

Durant les dernières années, les recherches sur les matériaux de cathode pour les batteries Li-ION ont été faites sur les matériaux de type lamellaire : LiCoO_2 , LiNiO_2 et les matériaux de type spinelle précisément LiMn_2O_4 , cependant ces cathodes présentent des inconvénients comme le coût élevé, l'impact sur l'environnement, et l'instabilité...

Les matériaux de cathode de type olivine et particulièrement Le phosphate de lithium-cobalt (LiCoPO_4) et le phosphate de Nickel (LiNiPO_4) présentent à la fois un fort potentiel, une bonne capacité théorique et les plus faibles changements de volume de la structure.

Dans l'autre côté l'avantage principal qui fait de l'anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ l'objectif de ce travail est la faible variation du volume de la maille de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ durant l'intercalation du lithium ce qui rend cette électrode très stable et donc sécuritaire. De plus, en raison de l'absence d'expansion volumique (aussi qualifié de zéro expansion volumique (ZEV)) l'anode à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ assure une bonne stabilité en cyclage.

Dans ce contexte ce chapitre sera focalisé sur la synthèse des phases LiCoPO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ moyennant des méthodes conduisant à la préparation des électrodes ayant de bonnes propriétés structurales et ainsi électrochimique.

V. Synthèse du composé LiCoPO_4

1. Synthèse de la phase olivine LiCoPO_4 par voie solide

Protocole expérimental

Pour la préparation de LiCoPO_4 avec une structure olivine, Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et CoCO_3 ont été utilisés comme précurseurs de départ. Un rapport molaire de 1 :2 :2 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{CoCO}_3$) a été mélangé et broyé soigneusement dans un mortier. Le mélange a été placé dans un creusé en alumine, subit une pre-calcination à 500 °C pendant 4 heures pour la décomposition des précurseurs, un broyage intermédiaire, et une calcination à 800 °C pendant 5 heures. Les étapes de synthèse de l'échantillon obtenu par la voie solide sont illustrées sur les figures 12 et 13



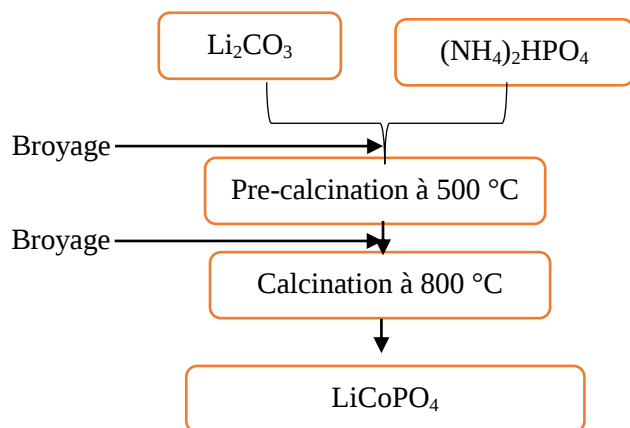


Figure 12 : étapes de synthèse de LiCoPO_4 par voie solide.

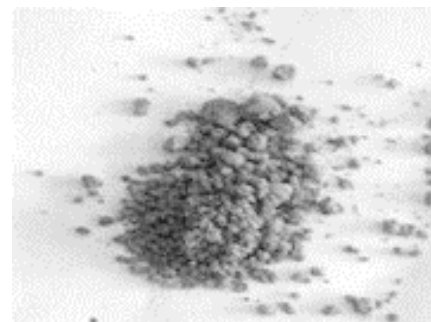


Figure 13: LiCoPO_4 préparé par voie solide.

2. Synthèse de la phase olivine LiCoPO_4 par précipitation

Protocole expérimental

Notre protocole de synthèse de LiCoPO_4 passe par la synthèse de deux produits intermédiaires de formule chimique $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4 moyennant des étapes de la chimie douce. Donc notre méthode ne consiste pas en une co-précipitation comme il est procédé dans la littérature, mais en une précipitation séparée de la phase $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4 . Le composé LiCoPO_4 est ensuite synthétisé par réaction solide-solide entre le $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4 moyennant d'un traitement thermique.

- Etape 1 : élaboration des produits intermédiaires $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4

La première étape consiste à élaborer les composé intermédiaires $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4 .

- Le $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ a été précipité on partant des quantités appropriés de sulfates de cobalt CoSO_4 et de l'acide phosphorique H_3PO_4 , avec des rapports molaires 3 : 2 ($\text{CoSO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$) sous agitation magnétique pendant environ une heure à $T=60^\circ\text{C}$. La soude NaOH a été ajoutée pour l'ajustement du pH à 6. Le mélange des précurseur donne une solution de couleur mauve, après ajout de NaOH et environ un $\text{pH}=5$, la solution se recolore en rose et un précipité rose commence à apparaitre. Après plusieurs lavages à l'eau pour l'élimination de la soude, le précipité a été séché à 100°C pendant 12 heures. Le rendement de la précipitation est égal à 98.48%.

- Le Li_3PO_4 a été précipité à partir de LiOH et H_3PO_4 , avec rapport molaire de 3 :1 ($\text{LiOH} : \text{H}_3\text{PO}_4$). Le mélange a été maintenu à $\text{pH}=10$ et gardé sous agitation magnétique

pendant une heure à $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un précipité de couleur blanche a été obtenu et séché pendant 12 heures. Le rendement de la précipitation est égal à 97.13%.

Les produits intermédiaires obtenus sont présentés sur les figures 14 et 15.

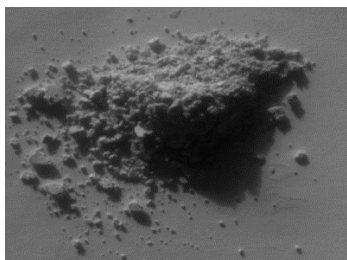


Figure 14 : Précipité $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

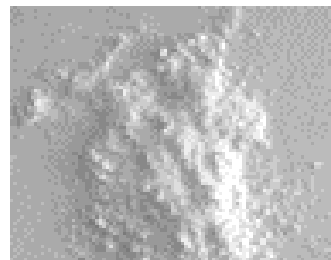


Figure 15 : Précipité Li_3PO_4 .

- Etape 2 : élaboration de LiCoPO_4

Le composé LiCoPO_4 est ensuite élaboré par réaction solide-solide entre le $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et Li_3PO_4 selon des rapports molaires 1 : 1 ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$: Li_3PO_4). Après un broyage minutieux, la poudre est ensuite mise dans un creuset en alumine calciné à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 heures. On rappelle que les traitements cités dans la littérature nécessitent des longues durées allant de 10 à 19 heures.

Les étapes de synthèse de LiCoPO_4 et le produit obtenu sont illustrées sur les figures 16 et 17.

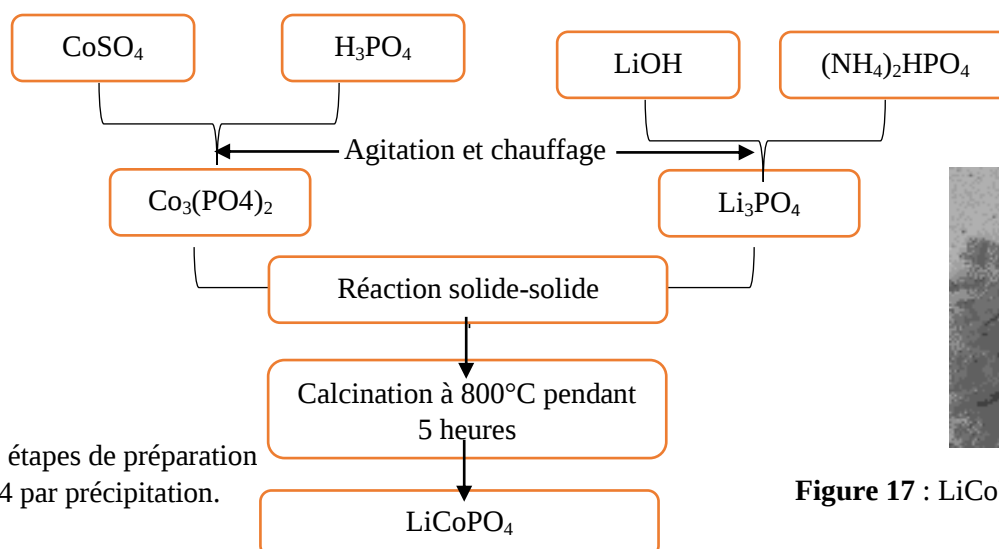


Figure 16 : étapes de préparation de LiCoPO_4 par précipitation.

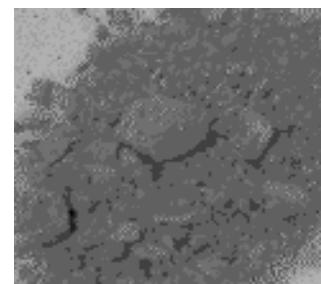


Figure 17 : LiCoPO_4 préparé par précipitation.

3. Caractérisation par diffraction aux rayons X

L'ensemble des échantillons a été caractérisé par la diffraction aux rayons X. Ensuite les matériaux LiCoPO_4 synthétisés par les deux méthodes ont été l'objet d'un affinement par la méthode de Rietveld, et caractérisation morphologique (MEB).

Les échantillons préparés par voie solide et précipitation sont caractérisés par diffraction aux rayons X.

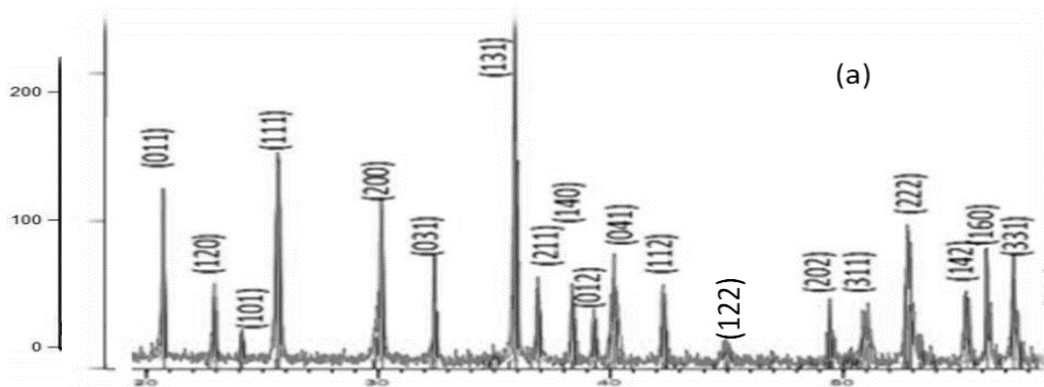


Figure 18

: diagramme de diffraction aux rayons x de la phase LiCoPO_4 synthétisée par voie solide (a) et par précipitation (b).

Tous les pics (020), (011), (120), (101), (111), (200), (031), (131), (211), (140), (012), (041), (112), (122), (202), (311), (222), (142), (160), (331), et (034) sont indexées dans le système orthorhombique, à l'aide du groupe d'espace Pnma .

On constate que les réflexions obtenues par la voie solide-solide et précipitation sont superposables. L'absence des phases résiduelle indique que la durée de traitement est suffisante pour avoir le LiCoPO_4 en partant des précurseurs de départ cités précédemment.

La taille moyenne des cristallites synthétisées par voie solide et par précipitation sont successivement : 33.13 nm, 28.13 nm : ce qui indique qu'on a synthétisé des matériaux à l'échelle nanométrique.

Le tableau 3 rassemble les valeurs de 2θ , et les largeurs à mi-hauteurs utilisées dans le calcul de la taille moyenne des cristallites.

Précipitation		Voie solide	
2θ (°)	largeurs à mi-hauteurs (°2 θ)	2θ (°)	largeurs à mi-hauteurs (°2 θ)
30,0669	0.472	25.7668	0.157
35,8806	0.157	30.1803	0.472
50,9518	0.472	35.9621	0.157
52,8434	0.314	51.0648	0.314
55,326	0.384	52.8713	0.576

Tableau 3 : valeurs de 2θ , et les largeurs à mi-hauteurs utilisées dans le calcul de la taille moyenne des cristallites.

3.1.Caractéristiques des produits intermédiaires Li_3PO_4 et $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

■ **Diagramme de diffraction des rayons X des produits intermédiaires**

Les diffractogrammes des produits intermédiaires, sont illustrés sur les figures 19 et 20.

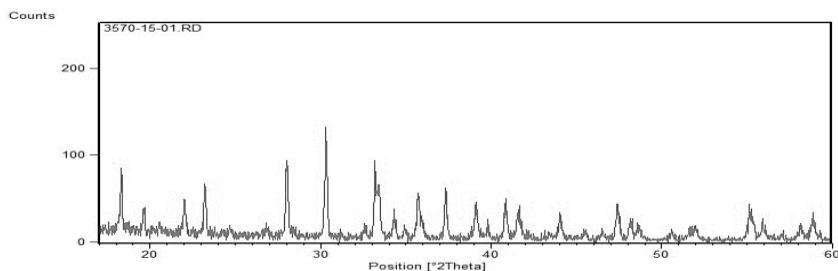


Figure 19 : DRX du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Le résultat de DRX indique l'obtention de la phase $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. L'hydratation élevée du produit est due au temps de séchage relativement court.

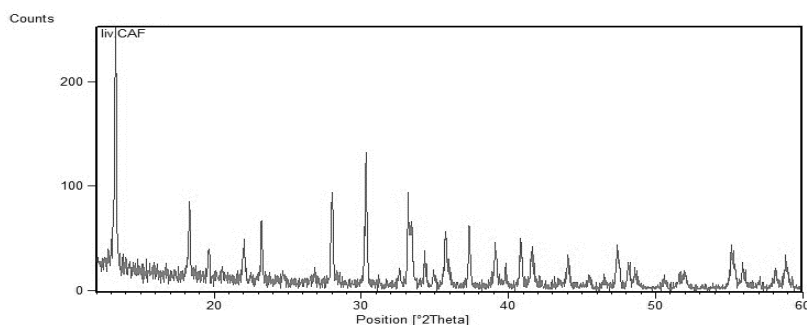


Figure 20 : DRX du composé Li_3PO_4 .

Le résultat de DRX indique l'obtention de la phase Li_3PO_4 .

Courbes du lavage du précipité $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

- La courbe de la concentration de Na^+ en fonction du volume de lavage est illustrée sur la figure 21.

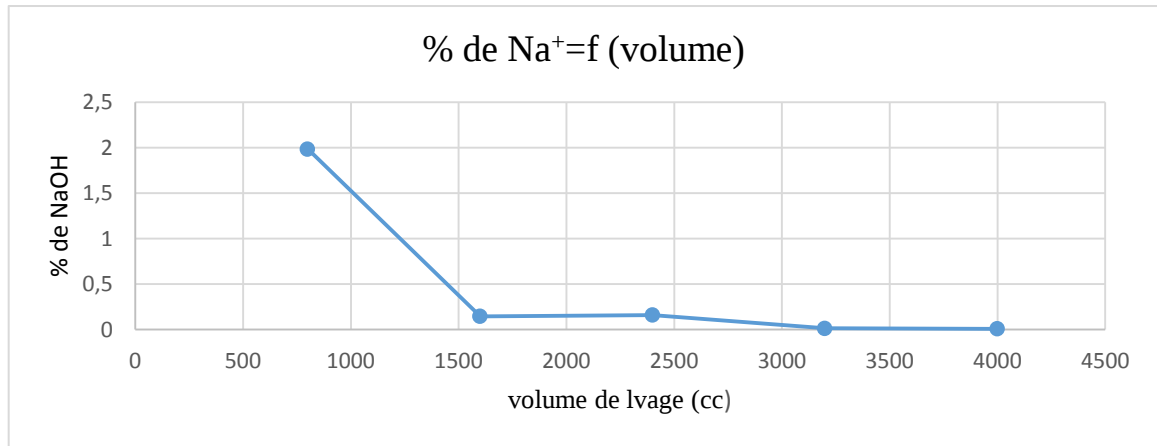


Figure 21 : concentration de NaOH en fonction du volume de lavage.

• La courbe de la conductivité en fonction du volume de lavage est présentée sur la figure 22.

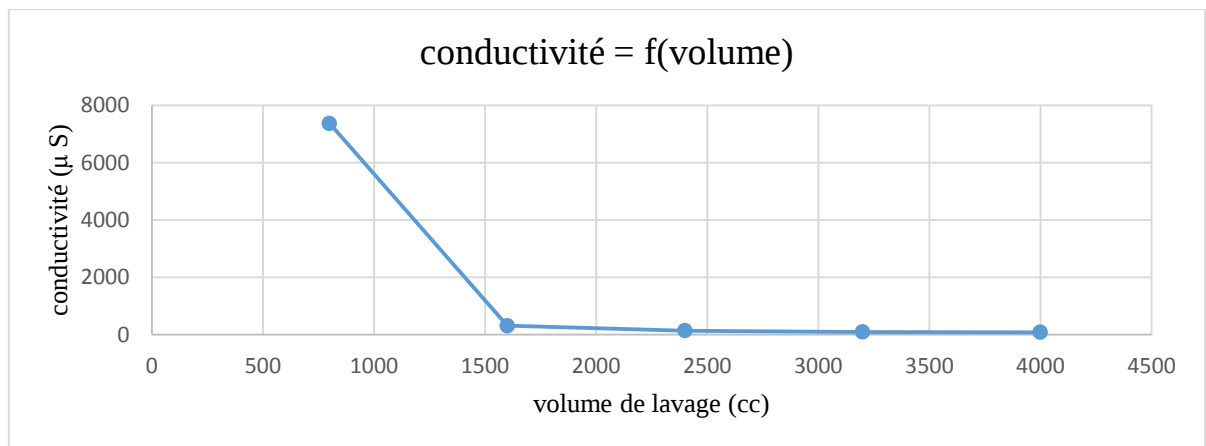


Figure 22 : conductivité en fonction du volume de lavage.

- On constate que la concentration en Na⁺ chute après le premier lavage, et reste constante à des valeurs proches de 0, ce qui indique que la totalité de Na⁺ a été éliminée.
- Le volume optimal du lavage est 1500 CC.
- L'évolution de la conductivité confirme ce résultat : l'évolution de la conductivité de la solution de lavage est similaire à celle de la concentration en Na⁺.
- L'élimination de la totalité de Na⁺ favorise la diminution des taux des impuretés dans les phases Li₃PO₄ et Co₃(PO₄)₂.

4. Résultats d'analyses chimiques

Les analyses chimiques permettent de comparer les pourcentages pratiques aux pourcentages théoriques des phases synthétisées et de calculer le rapport entre les deux (tableau 4).

Elément chimique	Rapport (pratique/théorique) du composé LiCoPO_4 préparé		Rapport (pratique/théorique) du composé LiCoPO_4 préparé
	par voie	solide	par précipitation
Co	0.94		0.98
P	0.97		1.01
Li	1.02		1.03

Tableau 4 : comparaison des pourcentages pratiques et théoriques des éléments Li, Co et P présents dans le composé LiCoPO_4 .

D'après les résultats reportés sur tableau, on constate que les phases préparées par voie solide et par précipitation sont pratiquement identiques à la phase LiCoPO_4 de point de vue analyse chimique. On remarque aussi que la méthode de précipitation donne des résultats plus favorables.

5. Effet de la méthode de synthèse sur la pureté des produits synthétisés et sur la densité apparente

Le tableau 5 rassemble la densité apparente, et le nombre de phases obtenues pour chaque méthode de synthèse.

Méthode de synthèse	Nombre de phases	Nature de phases	Densité apparente
Voie solide	1	LiCoPO_4	1.41
Précipitation	1	LiCoPO_4	1.73

Tableau 5 : densité apparente du composé LiCoPO_4 relative à chaque méthode de synthèse.

Le tableau montre que la méthode de synthèse influence clairement sur la densité apparente. On constate que la synthèse par précipitation donne une meilleure densité apparente (la densité élevée a un impact positif sur la densité d'énergie volumique).

6. Analyse granulométrique de la phase LiCoPO_4 synthétisée par précipitation (a) et par voie solide(b).

Les échantillons ont été l'objet d'une analyse granulométrique

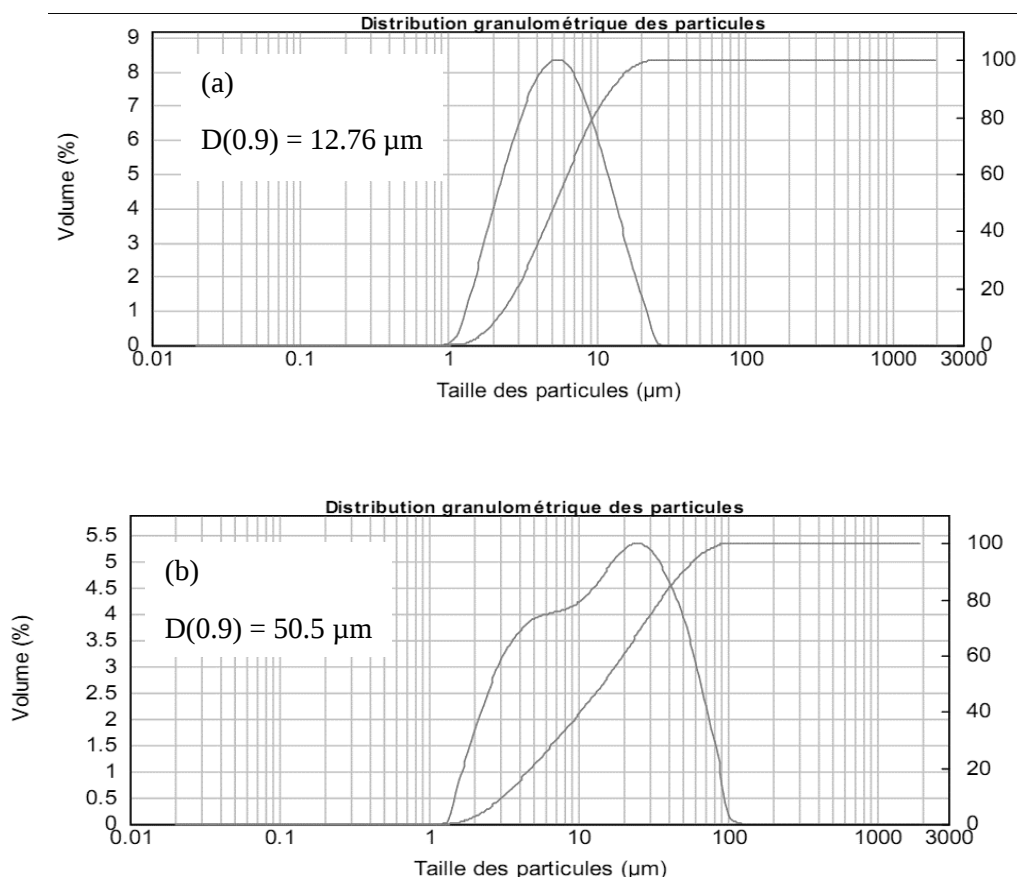


Figure 23: Granulométrie de la phase LiCoPO₄ préparée par précipitation (a) et par voie solide (b)

D'après la figure 23 le composé qui présente la granulométrie la plus faible est le LiCoPO₄ préparé par précipitation (diamètre de 90% de la population est inférieure à 12.76µm).

La précipitation donne une seule population par contre la distribution de la population par la voie solide est plus large : donc la méthode de précipitation est la plus intéressante en terme granulométrie et densité apparente.

7. Affinement structural par la méthode de Rietveld

Afin de déterminer avec précision les paramètres structuraux réels de la phase LiCoPO₄ synthétisé par voie solide et par précipitation, ainsi que la distribution des ions Li⁺, et des métaux de transition dans les sites du groupe d'espace Pnma, un affinement de la structure par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof a été entrepris. Tout d'abord l'affinement par la méthode de Bail a permis de déterminer les paramètres de la maille. Le profil choisi est de type pseudo-Voigt, pour décrire la forme des raies de diffraction.

Les diffractogrammes des rayons X observés et calculés pour la phase LiCoPO_4 synthétisée par précipitation (a) et par voie solide (b) sont présentés sur la figure 24.

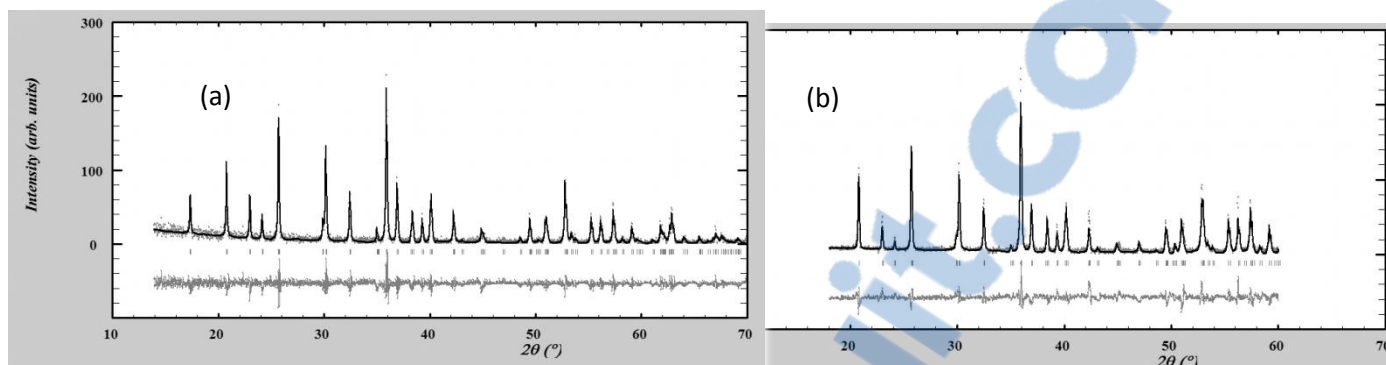


Figure 24 : diffractogrammes aux rayons X observés et calculés pour la phase LiCoPO_4 synthétisée par précipitation (a) et par voie solide (b) : (rouge) observé, (noir) calculé, (bleu) tracé de différence, (barres bleus) réflexions de Bragg,

La structure de ce composé est caractérisée par la formule chimique AB_2O_4 . Où A et B occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques d'un empilement d'atomes d'oxygène sous forme d'une structure hexagonal compact distordu. Les sites octaédriques sont occupés par deux types de cations Co^{2+} et Li^+ avec 1 Li dans le site 4b (0, 0, 0), Co dans le site 4c (x, 1/4, z), ce qui permet d'établir un ordre entre les deux cations. 2O dans le site 4c (x, 1/4, z) et le troisième O dans le site 8d (x, y, z). Les couches d'octaèdres forment des damiers dans le plan bc. Ces couches sont reliées par des tétraèdres PO_4 qui jouent un rôle de piliers dans la structure, et sont responsables de la stabilité thermique de la structure.

Les paramètres de la maille affinés du composé LiCoPO_4 synthétisé par voie solide et par précipitation comparés à ceux de la littérature sont présentés dans le tableau 6.

Paramètre de maille	LiCoPO_4 dans la littérature [34]	LiCoPO_4 synthétisé par voie solide	LiCoPO_4 synthétisé par précipitation
a(°A)	10.2001 (6)	10.2001 (8)	10.2139 (8)
b(°A)	5.9199 (4)	5.9192 (4)	5.9203 (4)
c(°A)	4.69 (2)	4.6991 (5)	4.7034 (4)

Tableau 6 : comparaison des paramètres de maille affinés de LiCoPO_4 synthétisé par voie solide et par précipitation avec ceux de la littérature.

On constate un accord entre les paramètres de la maille affinés et ceux de la littérature pour les deux voies de synthèse.

L'affinement se poursuit on fixant les taux d'occupations des différents cations et d'oxygènes aux valeurs expérimentales. Le décalage de zéro, les paramètres de la maille, les paramètres de la fonction de profil de type pseudo-Voigt, et les paramètres de l'agitation thermique de différents atomes ont été affinés.

atome	Site	Positions de wyckoff						(Å²)	occupation
		x		y		z			
		voie solide	Précipitation	Voie solide	Précipitation	Voie solide	Précipitation		
Li	4a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	1
Co	4c	0,3000	0.2885	0,25	0.25	1,1110	0.9359	1.0	1
P	4c	0,0827	0.0999	0.25	0.25	0,5105	0.4741	1.5	1
O(1)	4c	0,0815	0.0339	0.25	0.25	0,9710	1.2977	1.7	1
O(2)	4c	0,7737	0.6406	0,25	0.25	0,1756	0.2118	0.6	1

Les résultats de l'affinement Rietveld et les facteurs de réabilité sont illustrés dans le tableau 8.

O(3) 8d 0,1477 0.1964 0,0253 0.02733 0,2405 0.2604 0.9 1

Voie solide	précipitation
Facteurs de réabilité :	Facteurs de réabilité :
$R_B=27,1$, $R_{wp} = 33,4$, et $R_{exp} = 32,77$	$R_B = 29.1 \%$ $R_{wp} = 33.9 \%$ $R_{exp} = 39.54$.
Paramètres de Profil de la phase	Paramètres de profil :
$\eta_o = 0.432$ $X = 0.013$	$\eta_o = 0.215$, $X = 0.014$
coefficients de Caglioti:	coefficients de Caglioti:
$U = 0.004133$; $V = -0.001195$; $W = 0.01642$	$U = 0.017817$; $V = -0.012219$; $W = 0.015738$

Tableau 7 : resultats de l'affinement Rietveld et fateurs de réabilité.

8. Caractérisation microstructurale par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des échantillons a été analysée par le MEB.

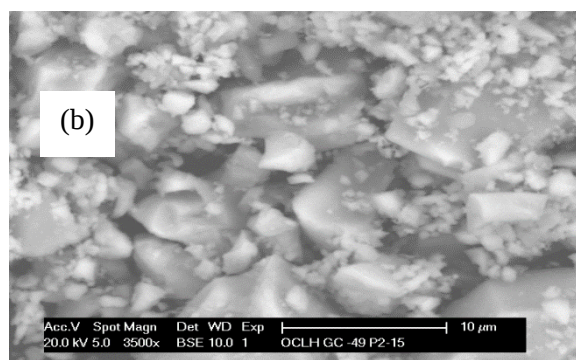
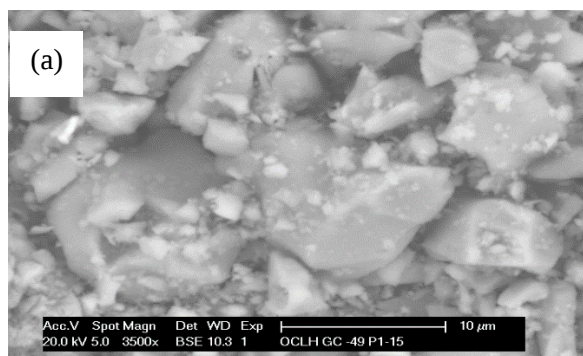


Figure 25 : Images MEB prises à un grossissement de 3500 fois pour la poudre LiCoPO_4 préparée par précipitation (a) et par voie solide (b).

Les images MEB, présentées sur la figure 25, confirment la structure de la *morphologie hexagonale* des composés, vu qu'il est remarquable à partir de la morphologie caractéristique des poudres.

L'hétérogénéité de la population est plus remarquable pour la synthèse par voie solide où les tailles de grains sont assez diversifiées, cela affecte énormément les performances électrochimiques de ces matériaux.

Cette hétérogénéité peut être due au temps de calcination qui a été adopté pour la synthèse de ces matériaux.

D'après les résultats de DRX, de l'analyse chimique, des mesures de densité et de l'image MEB on conclut que c'est la synthèse par précipitation qu'on a adopté est la meilleure. Dans ce cadre on s'est concentré sur cette méthode dans la partie suivante.

VI. Synthèse de compositions $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Protocole expérimental :

Une série des composés $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) ont été synthétisés à partir du Li_3PO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, et $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ préparés par précipitation. (Pour la précipitation de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ des quantités appropriées de NiSO_4 et H_3PO_4 ont subi le même protocole pour la précipitation de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Le rendement de la précipitation est 98.16%). Le mélange a été broyé et calciné à 800°C pendant 5 heures.

1. Caractérisation par diffraction aux rayons X

Les diffractogrammes des composés $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) sont montés dans la figure 26.

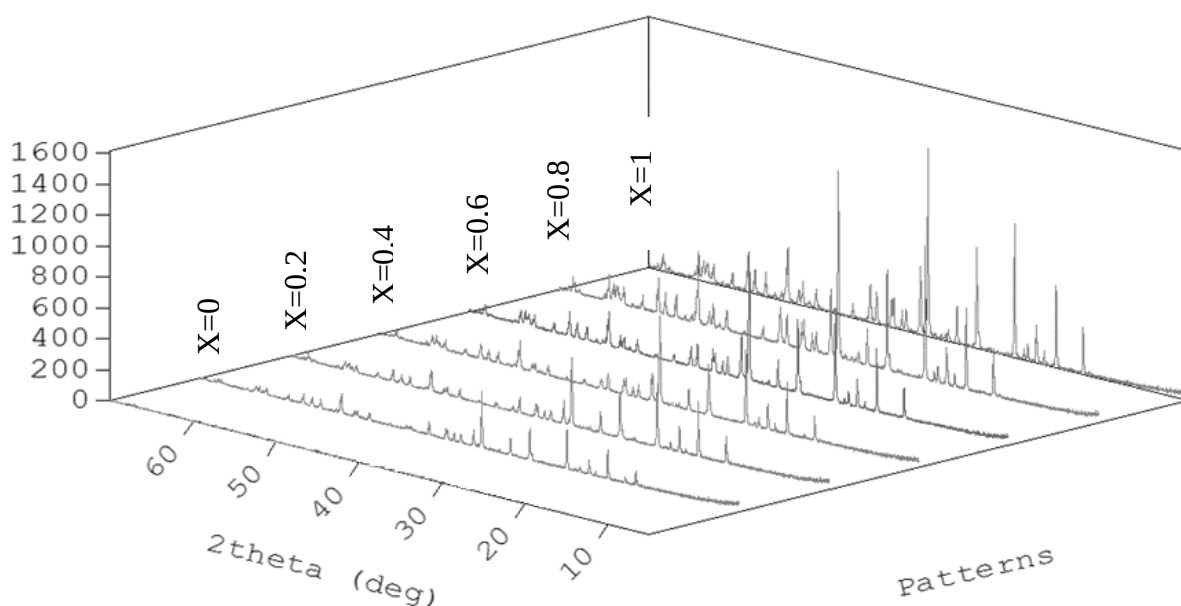


Figure 26 : diagrammes de diffraction aux rayons x des composés $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$).

La caractérisation des échantillons élaborés par la diffraction des rayons X, indique l'obtention des composés bien cristallisés et monophasés, aucune trace résiduelle n'a été détectée.

Pour les taux d'additifs de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ tous les diagrammes de diffraction de rayon X montrent que seules les raies de diffraction caractéristiques de LiCoPO_4 pure sont observées, avec un léger décalage d'angle de diffraction. On peut expliquer ce résultat soit par une dispersion fine des phosphates de nickel, soit par formation d'une solution solide.

2. Affinement des paramètres de la maille des compositions dopées

Un affinement de type Bail a été fait pour les diffractogrammes obtenus, et le tableau regroupe les valeurs des paramètres de maille et le volume pour chaque pourcentage x

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
---------	-------	-------	-------	---------------------

LiNiPO₄	10.21394	5.92034	4.70347	275.4875
LiCo_{0.2}Ni_{0.8}PO₄	10.0708	5.8752	4.6837	277.125
LiCo_{0.4}Ni_{0.6}PO₄	10.10897	5.8861	4.68704	278.89
LiCo_{0.6}Ni_{0.4}PO₄	10.1345	5.8917	4.68976	280.3299
LiCo_{0.8}Ni_{0.2}PO₄	10.16415	5.91082	4.69732	282.2078
LiCoPO₄	10.0416	5.8632	4.67982	284.4188

Tableau 8: paramètres de la maille et volumes pour chaque pourcentage x

3. Variation des paramètres de la maille, et de volume en fonction du taux de dopage.

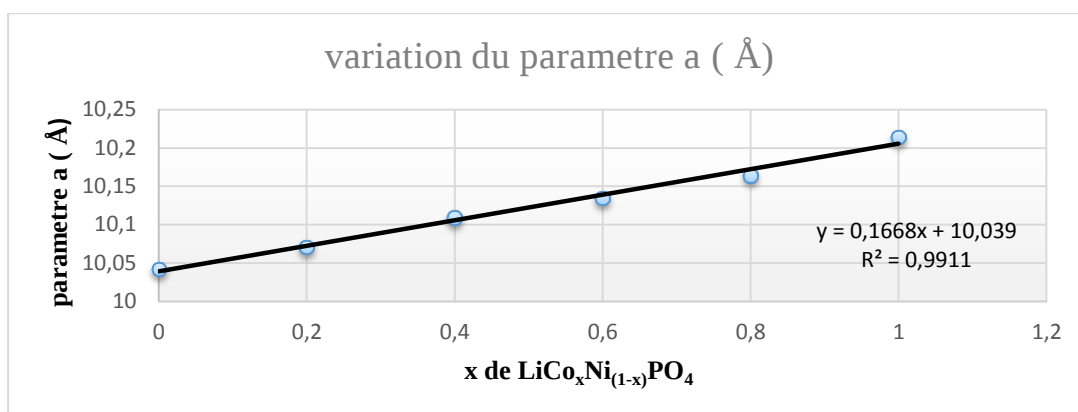


Figure 27: évolution de paramètre de la maille « a » en fonction du taux de dopage x de LiCo_xNi_(1-x)PO₄

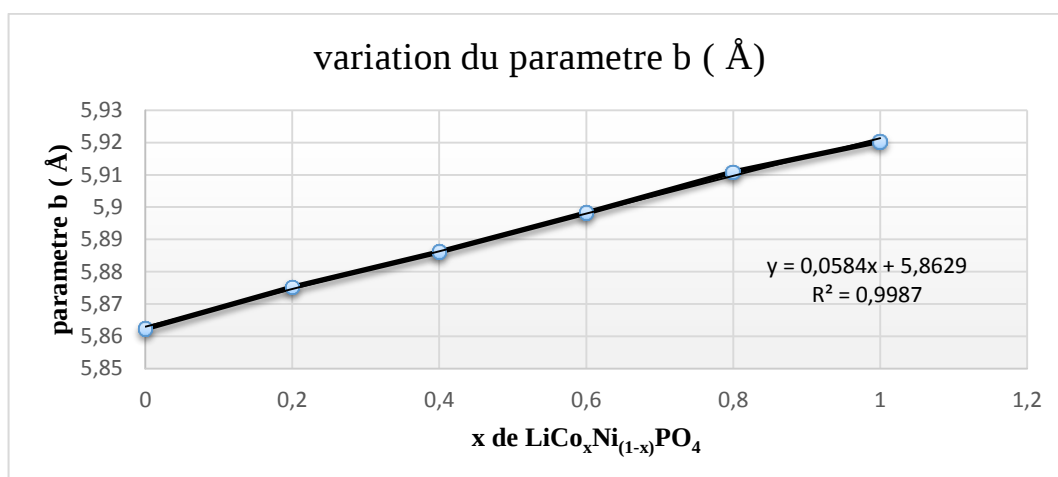


Figure 28 : évolution de paramètre de la maille « b » en fonction du taux de dopage x de $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$

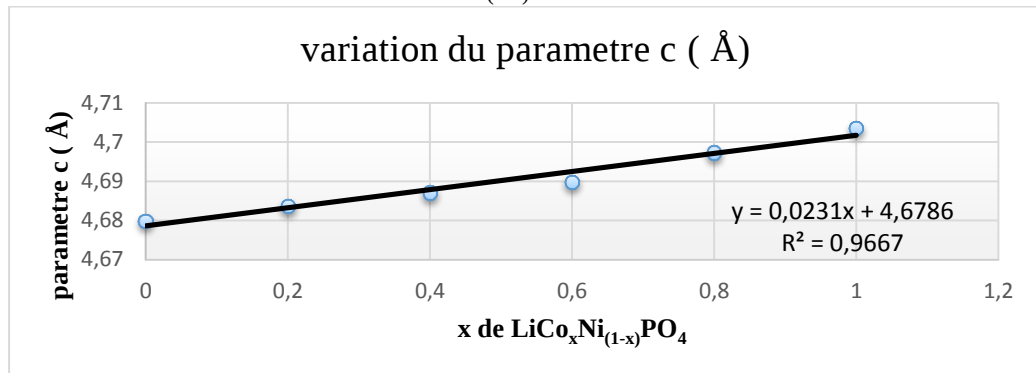


Figure 29 : évolution de paramètre de la maille « c » en fonction du taux de dopage x de $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$

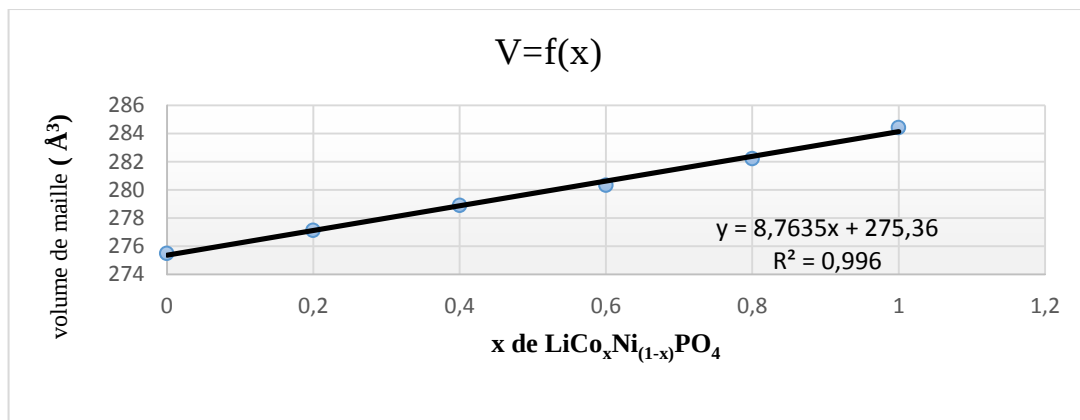


Figure 30 : évolution volume de maille en fonction du taux de dopage x de $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$

Les tracés de la variation des paramètres de maille en fonction du taux de dopage indiquent la présence d'une augmentation linéaire des paramètres de maille au fur et à mesure que le taux de dopage augmente.

Cela est dû à la différence des rayons atomiques entre le nickel et le cobalt $R_{\text{Ni}}=149$ pm et $R_{\text{Co}}=152$ pm : ce qui est confirmé par l'augmentation linéaire du volume de maille en fonction du taux de dopage.

D'après ces résultats : l'évolution des paramètres de la maille suit la loi de Vegard ce qui évite la dispersion très fine des particules nanométriques de Nickel au sein du réseau du LiCoPO_4 , et favorise par la suite la probabilité de formation d'une solution solide.

La figure 31 illustre l'évolution de la taille des cristallites en fonction du dopage par le Nickel.

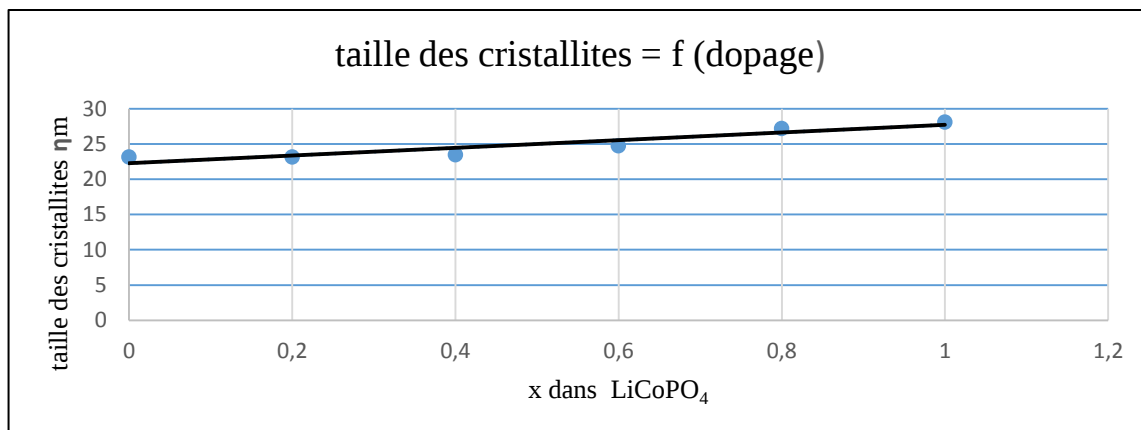


Figure 31 : l'évolution de la taille des cristallites en fonction du taux de dopage par le nickel

On remarque que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du taux de dopage.

VII. Synthèse de la phase spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par voie solide.

Protocole expérimental

Pour la synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, des coefficients stœchiométriques de 2 : 5 (Li_2CO_3 : TiO_2 rutile), ont été mélangés, broyés dans un mortier, et calcinés à 800 °C pendant 24 heures.

La poudre obtenue et les étapes de synthèse sont illustrées sur les figures 33 et 34.

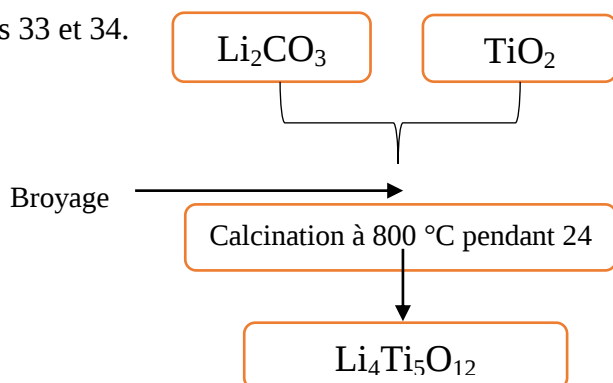


Figure 32: Etapes de synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

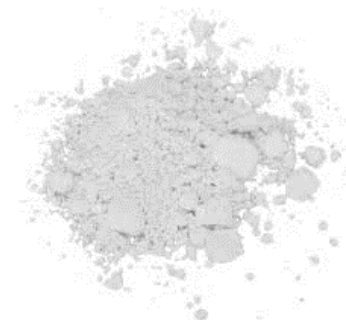


Figure 33 : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préparée par voie solide

1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse de la pureté et la caractérisation structurale de l'échantillon ont été effectués par diffraction des rayons X (DRX).

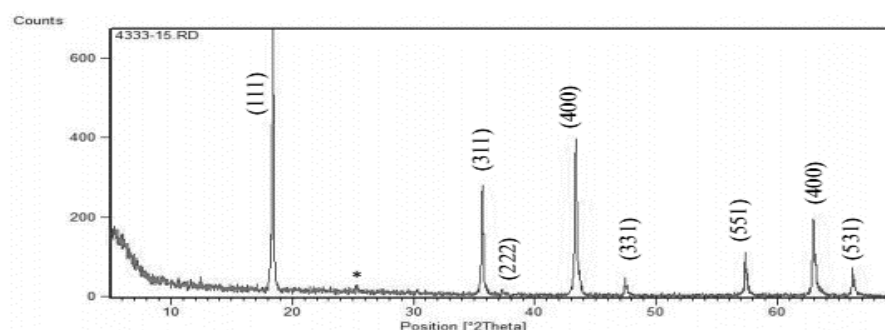


Figure 34: Diffractogramme des rayons x de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Le résultat de diffraction des rayons X révèle que la phase synthétisée est $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec des pics additionnels à faible intensité relatifs à l'existence de TiO_2 (*) rutile dans le produit.

On peut remarquer que dans le diffractogramme obtenu, la totalité des pics de diffraction correspondent à la phase spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, les raies de diffraction sont indexées dans le groupe d'espace cubique $\text{Fd}\bar{3}m$.

Par ailleurs, on détecte un pic de diffraction supplémentaire de faible intensité à $2\theta=27.4$ caractéristique de TiO_2 rutile.

La taille moyenne des cristallites synthétisées par voie solide est égale à 41.85 nm. Ce qui confirme qu'on a synthétisé un matériau nanométrique.

Le tableau suivant rassemble les valeurs de 2θ , et les largeurs à mi-hauteurs utilisées dans le calcul de la taille moyenne des cristallites.

2θ (°)	largeurs à mi-hauteurs ($^\circ 2\theta$)
18.4193	0.137
35.6774	0.157
43.3548	0.157
57.3977	0.472
63.0009	0.384

Tableau 9 : valeurs de 2θ , et les largeurs à mi-hauteurs utilisées dans le calcul de la taille moyenne des cristallites.

On signale enfin que dans la littérature l'impureté de TiO_2 est habituellement observée pour les échantillons $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthétisés quelque soit la méthode de synthèse. [38]

2. Résultats des analyses chimiques

Elément chimique	Rapport (pratique/théorique) du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préparé par voie solide
Li	0.96
Ti	1.11

Tableau 10 : résultats d'analyses chimiques pour la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

D'après les résultats du tableau on constate que les rapports du pourcentage pratique et théorique sont proches de 1, d'où la possibilité de conclure que la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été bien synthétisée.

3. Analyse granulométrique et mesure de la densité apparente du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Méthode de synthèse	Nombre de phases	Nature de phases	Densité apparente	D (0.9) en μm
Voie solide	2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.36	91.702
		TiO_2 (minoritaire)		

Tableau 11 : résultats d'analyse granulométrique et mesure de la densité apparente du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

D'après le tableau 11, la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présente une granulométrie élevée et une densité apparente élevée, ceux-ci dépendent mode de synthèses.

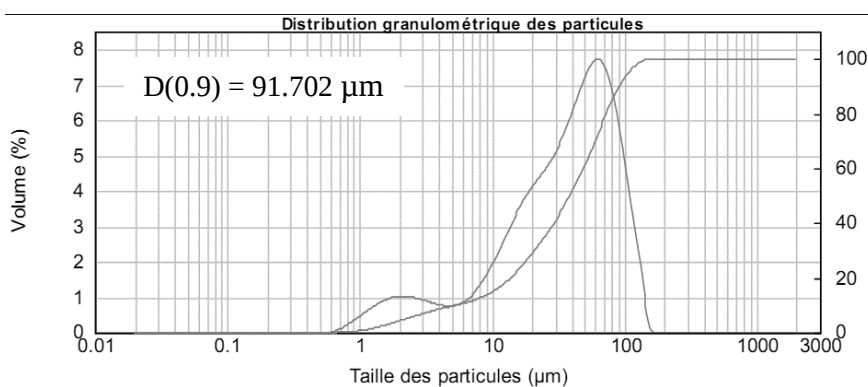


Figure 35 : granulométrie de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

L'hétérogénéité de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est confirmée par la figure 35 qui montre qu'on a obtenu deux populations avec un diamètre de 90 % des particules inférieure à 91.702 μm .

4. Affinement Rietveld de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X a été effectué pour l'anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par la méthode de Rietveld à l'aide du même programme FullProf.

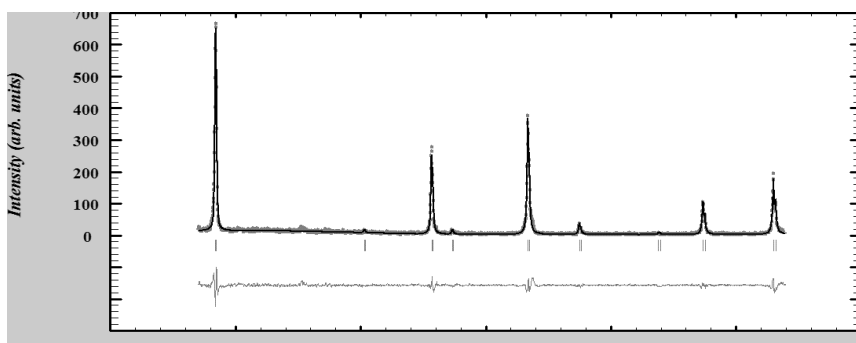


Figure 36 : Diagramme de diffraction aux rayons X observés et calculés pour la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (rouge) observé, (noir) calculé, (bleu) tracé de différence, (barres bleus) réflexions de Bragg.

Le paramètre de la maille affiné de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthétisée par voie solide comparé à celui de la littérature est présenté dans le tableau 12.

Paramètre de maille **$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans la littérature [35]** **$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthétisé par voie solide**

a(Å)	8.357 (9)	8.3405 (5)
-------------	-----------	------------

Tableau 12: paramètre de la maille de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ affiné comparé à celui de la littérature

On perçoit un accord entre le paramètre de maille affiné et celui de la littérature indiquant ainsi que notre phase est bien cristallisée.

Les résultats de l'affinement et les facteurs de réabilité sont illustrés dans le tableau 13

atome	site	Positions de wyckoff			B(Å ²)	occupation
		x	y	z		
Li(1)	8a	0.125	0.125	0.125	0.8	0.32
Li(2)	16d	0.5	0.5	0.5	3.53	0.74
Ti	16d	0.5	0.5	0.5	3.03	0.74
O	32e	0.2626	0.2626	0.2626	1.7	0.77

$R_B=30.4$, $R_{wp} = 32.6$, et $R_{exp} = 34.97$

Paramètres de Profil de la phase : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

$\eta_0 = 0.432$ $X = 0.013$

coefficients de Caglioti:

$U = 0.0191$; $V = -0.02796$; $W = 0.025$

Tableau 13 : résultats de l'affinement Rietveld de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

5. Caractérisation microstructurale par Microscopie électronique à balayage (MEB)

Une étude par microscope électronique à balayage a été réalisée afin de caractériser la morphologie des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

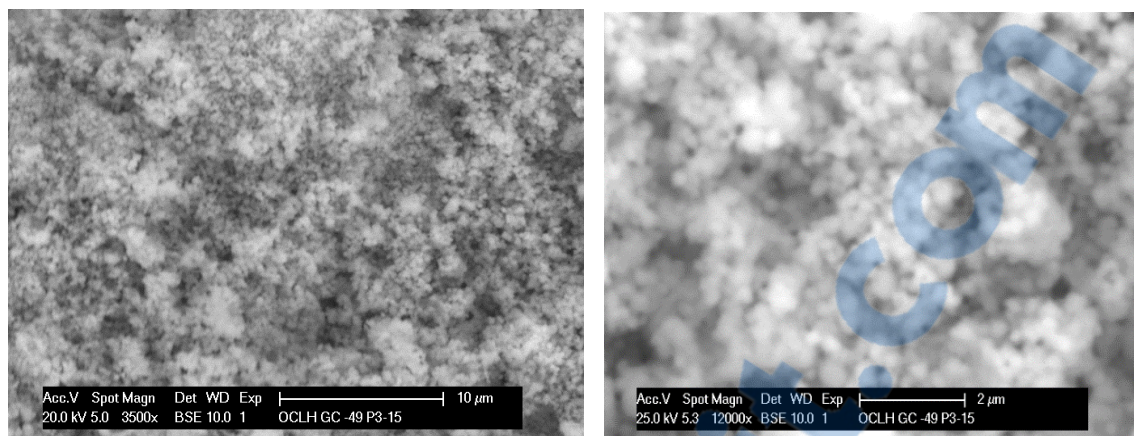


Figure 37 : Images MEB prises à différents grossissements (3500 et 12000 fois) pour la poudre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Comme le montre la figure l'échantillon est constituée des particules avec une morphologie sphérique sous forme de plusieurs nanoparticules agglomérées.

Conclusion et perspectives

Deux phases ont été synthétisées à l'échelle nanométrique : LiCoPO_4 , et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Les diffractogrammes obtenus à partir de diffraction aux rayons X sur l'olivine LiCoPO_4 et la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été l'objet d'un affinement par la méthode de Rietveld.

Les images MEB des composés LiCoPO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ caractérisent leurs morphologies.

D'après les résultats de caractérisation physico-chimiques : diffraction aux rayons X, analyse chimique et analyse granulométrique : les composés préparés sont identiques aux phases trouvées dans la littérature. La synthèse par précipitation donne une meilleure densité, et une granulométrie homogène.

L'analyse structurale par diffraction aux rayons X et l'affinement par la méthode de Rietveld ont montré que la phase LiCoPO_4 se cristallise dans le système hexagonal avec un groupe d'espace Pnma, et la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se cristallise dans le système cubique avec un groupe d'espace $\overline{\text{Fd}3\text{m}}$.

L'évolution des paramètres de la maille des composés synthétisés $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{PO}_4$ (avec $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) suivent la loi de Végard permettant ainsi de préparer une solution solide.

En perspective, on souhaite élaborer des électrodes à base de composés synthétisés, en mélangeant 75% en poids de la matière active avec 15% en poids de noir de carbone (additif conducteur) et 10% en poids de polyfluorure de vinylidène (PVDF) liant. Les électrodes sont assemblées et scellées sous vide dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon, avec 0,5M de l'électrolyte LiPF_6 dissous dans PC (polycarbonate).

Références bibliographiques

1. Jonathan Doré. Les batteries au lithium. En ligne. <https://www.sites.google.com/site/djracingecross/news>. Page consultée le 28 février 2015).
2. Padhi, A.K.; Nanjundaswamy, K.S.; Goodenough, J.B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem.* 1997, p 144.
3. K. Amine, H. Yasuda and M. Yamachi. Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries. En ligne. <http://esl.ecsdl.org/content/3/4/178>. Page consultée le 15 février 2015
4. Amine, A.; Yasuda, H.; Yamachi, M. Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2000, 3, 178.
5. Rabanal, M.E.; Gutierrez, M.C.; Garcia-Alvarado, F.; Gonzalo, E.C.; Arroyo-de Dompablo, M.E. Improved electrode characteristics of olivine- LiCoPO_4 processed by high energy milling. *J. Power Sources* 2006, 160, 523–528.
6. Yang J, Xu JJ. *J Electrochem Soc* 2006;153:A716.
7. Z.P. Tang, X.X. Tan, G.Y. Hou, G.Q. Zheng, Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated TiO_2 nanotube arrays as three-dimensional anode for lithium-ion batteries *Electrochim. Acta* 117 (2014) 172-178.
8. Sony lithium ion battery performance summary, JEC Batt. Newsletter 2 (1994) 31.
9. G. Caillon, « Accumulateurs portables », *Les Techniques de l'Ingénieur*, D 2 140, mai 2001, 1.
10. J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414, 2001, 359-367.
11. U. Gelius, *J. Electron Spectrosc.. Relat. Phenom.* 5 (1974) 985.
12. A. Perea, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, (2011).
13. C.A. Fisher, M.S. Islam, *J. Mater. Chem* (2008).
14. L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater* 20 (2008) 583.
15. K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303-4418.
16. K. Hayashi, Y. Nemoto, S.-i. Tobishima, J.-i. Yamaki, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2337-2343.
17. Gutmann, V. and E. Wychera, Coordination reactions in non aqueous solutions - The role of the donor strength. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 1966. 2(9): p. 257-260.



18. WU Le, KAN Su-rong, LU Shi-gang, ZHANG Xiang-ju, JIN Wei-hua, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) s117-s212.
19. A. ZHANG, Z. M. ZHENG, F. Y. CHENG, Z. L. TAO & J. CHEN, Science China Chemistry, 54 (2011) 6.
20. Y. Hao, Q. Lai, Z. Xu, X. Liu, X. Ji, Solid State Ionics 176 (2005) 1201–1206.
21. K.T. Fehr, M. Holzapfel, A. Laumann, E. Schmidbauer, Solid State Ionics, 181 (2010) 1111-1118.
22. W. Iwaniak, J. Fritzsche, M. Zukalová, R. Winter, M. Wilkening, P. Heitjans, Defect and Diffusion Forum, 289-292 (2009) 565-570.
23. A.K. Padhi, K.S. Najundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188.
24. Li, G.; Azuma, H.; Tohda, M. J. Electrochem. Soc. 2002, 149 (6), A743–A747.
25. Amine, A.; Yasuda, H.; Yamachi, M. Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries. Electrochem. Solid-State Lett. 2000, 3, 178.
26. Yang, J.; Xu, J.J. Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous sol-gel route. J. Electrochem. Soc. 2006, 153, A716–A723.
27. A.S. Andersson, J.O. Thomas, J. Power Sources (2001) 97-98, 498.
28. C.V. Ramana, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, J. Power Sources 187 (2009) 555-564.
29. M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) A286.
30. S.H. Ng et al., Electrochem. Comm. 9 (2007) 915
31. C.P.E. Rodriguez, P. Olivi, J. Phys. Chem. Solids 177 (2003) 1105.
32. H.-C. Shin, S.-I. Pyun, S.-W. Kim, M.-H. Lee, Electrochimica Acta, 46, 2001, 897-906.
33. D. Guyomard, « Les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium », L'Actualité Chimique, juillet 1999, 10-18.
34. Kimura, Tsunehisa; Chang, Chengkang; Kimura, Fumiko; Maeyama, Masataka The pseudo-single-crystal method: a third approach to crystal structure determination Journal of Applied Crystallography, 2009, 42, 535-537.
35. Deschanvres, A; Raveau, B; Sekkal, Z
Mise en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ $0 < x < 0,33$
Materials Research Bulletin, 1971, 6, 699-70

Résumé

Ce travail a pour objectif l'optimisation des conditions de préparation des matériaux d'électrodes pour une batterie rechargeable.

La qualité de ces phases est en fonction de plusieurs paramètres tels que la méthode de synthèse la morphologie, la taille, et la structure cristalline des particules. L'objectif de ce travail est de synthétiser les matériaux actifs LiCoPO_4 pour la cathode et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour l'anode moyennant des méthodes de synthèse applicables qui permettent de préparer des matériaux à l'échelle nanométrique, avec une granulométrie homogène et une structure cristalline ordonnée.

La phase LiCoPO_4 a pu être synthétisée suivant deux méthodes : par précipitation et par voie solide : cette phase présente des bonnes propriétés structurales, et en très bon accord avec la bibliographie.

D'autre part phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été synthétisée suivant la voie solide, qui a permis d'avoir une phase ayant une structure similaire à celle trouvée en bibliographie