

Table des matières

Remerciements	1
Introduction générale.....	7
Chapitre I : Etat de l'art	9
I. Historique batterie	9
II. Fonctionnement d'un accumulateur Li-ion	12
A. Electrolyte	14
B. Séparateur	15
C. Electrodes.....	15
1. Agent conducteur	16
2. Agent liant	18
III. Electrode négative.....	19
IV. Electrode positive.....	20
A. Les matériaux à base de cobalt (LiCoO_2 ou LCO)	20
B. Les matériaux à base de fer (LiFePO_4 ou LFP)	21
C. Matériaux à base de manganèse (LiMn_2O_4 ou LMO)	23
D. Les matériaux à base de Nickel ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ou NMC, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}$ ou NCA).....	24
V. Les matériaux type Li-rich	27
A. Oxydes Lamellaires Riches en Lithium	27
B. Structure de type NaCl désordonnée.....	28
1. Rocksalt désordonnée de type oxyde	30
2. Rocksalt désordonnée de type Oxyfluorures	33
VI. Conclusion	35
Chapitre II : Equipements et méthodes.....	37
I. Synthèse tout solide	37
A. Four tubulaire.....	37
B. Four à moufle	38
C. Pyrolyse de spray.....	38
D. Creusets.....	39
II. Broyage et homogénéisation	39
A. Mortier automatique	39
B. Broyeur à billes.....	40
C. Granulomètre	41
III. Electrochimie	42

A. Formulation d'électrode	42
B. Système complet.....	43
IV. Tests électrochimiques.....	44
A. Cyclage Galvanostatique	44
B. Technique de titrage galvanostatique intermittente (GITT)	45
V. Imagerie	46
A. MEB/EDX (Microscope électronique à balayage)	46
B. MET (Microscopie électronique en transmission)	47
1. Mode MET	48
2. Mode STEM/EDX (Scanning transmission electron microscopy)	50
3. EELS (electron energy loss spectroscopy)	50
VI. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX).....	50
A. Principe.....	50
B. Equipement	51
C. Analyse de poudre.....	51
D. DRX in situ	52
E. Affinement.....	54
1. Pattern Matching.....	54
2. Affinement Rietveld.....	54
VII. Analyse de surface	56
A. Analyse Infra-Rouge (IR).....	56
B. Analyse acido-basique.....	56
C. Analyse BET	57
Chapitre III : Synthèse et caractérisation de rocksalt désordonnées de type oxyde	59
I. Synthèse tout solide	59
A. Four tubulaire.....	59
B. Trempe	62
C. Optimisation	64
II. Réduction de la taille des particules.....	65
A. Broyage des précurseurs	65
B. Broyage post synthèse	67
1. Broyage mécanique.....	67
2. Broyage « ball milling »	68
a. Broyage en voie liquide	69
b. Broyage en voie carbone (type C)	70

c. Broyage en voie sèche	72
III. Relation entre structure et électrochimie	75
A. Structure pristine	76
1. Impact du broyage	76
2. Analyse MET/EDX	79
3. Analyse Rietveld	84
B. Evolution de la structure pendant le cyclage	86
IV. Conclusion	91
Chapitre IV : Optimisation des matériaux oxydes et de leur mise en forme d'électrode	93
I. Développement d'un revêtement Carbone en surface des particules	93
A. Synthèse d'un revêtement carbone en 1 étape	93
B. Synthèse d'un revêtement carbone en 2 étapes	96
C. Utilisation de la pyrolyse de spray	98
II. Analyse de la surface	100
A. Analyse infrarouge (IR)	100
B. Analyse acido-basique	103
III. Optimisation de la formulation d'électrodes	105
A. Formulation à l'air	105
B. Formulation sous argon	107
C. Formulation sèche à base de PTFE	108
D. Cyclage galvanostatique en Configuration Swagelok	110
IV. Conclusion	111
Chapitre V : Synthèse et analyse de rocksalt désordonnée de type oxyfluorure	113
I. Synthèse	113
A. Adaptation de l'équipement	113
1. Utilisation d'un Alliage FeCrAl pour le demi-tube	114
2. Utilisation d'un Alliage Inconel® pour le demi-tube	117
B. Augmentation du taux de fluor	121
1. Synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$	121
2. Stratégie en 2 étapes	124
3. Au-delà de la synthèse tout solide	130
a. Synthèse en sels fondus	130
b. Synthèse sous pression	132
c. Synthèse solvothermale	134
C. Mécanosynthèse	136
II. Relation entre taux de fluor, structure et électrochimie	141

A. Structure et électrochimie	141
1. Impact du taux de fluor sur la structure.....	141
2. Impact du fluor sur l'électrochimie	144
B. Evolution de la structure en cyclage	148
1. Oxyfluorure à bas taux de fluor.....	148
2. Oxyfluorure à haut taux de fluor	150
III. Conclusion	156
Conclusion générale	159
Références.....	163

Introduction générale

Nous vivons dans un contexte où les énergies renouvelables, le transport, les appareils électroniques nécessitent tous un stockage de l'énergie de plus en plus dense et performant. A l'heure actuelle, les technologies de stockage de l'énergie les plus abouties sont les batteries Li-ion, en particulier dans le cadre de sources transportables comme le montre la Figure 1.

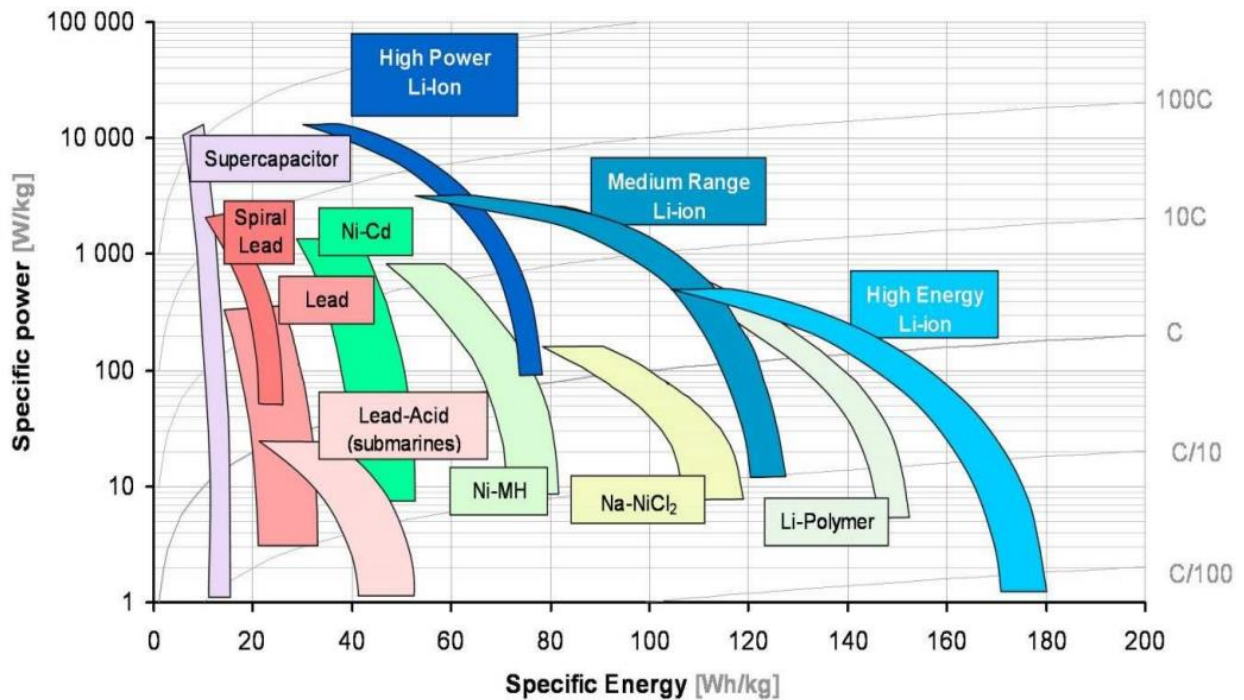


Figure 1 : diagramme de Ragone présentant différents types de stockage d'énergie (CEA, 2018)

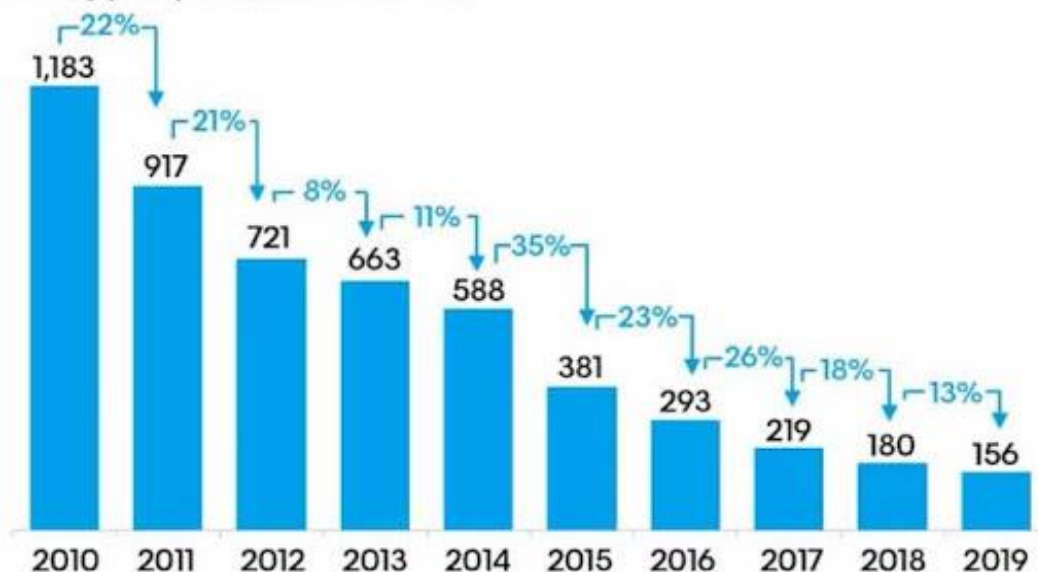
Les batteries Li-ion sont divisées en plusieurs catégories selon la composition des matériaux d'électrodes, les électrodes positives les plus connues étant les oxydes lamellaires comprenant LiCoO_2 et $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < x+y < 1$), aussi appelés NMC. Ces matériaux offrent les plus fortes densités d'énergie grâce à une grande capacité associée à un fort potentiel de cyclage, cependant plusieurs limitations sont associées à leur utilisation, comme la sécurité ou le coût des matériaux.

La demande pour cette technologie est en croissance permanente et motive à la fois la recherche et l'industrie pour trouver des matériaux toujours plus performants. En l'espace de 10 ans, la technologie a été améliorée pour réduire les coûts de production de manière drastique comme le montre la Figure 2.

La réduction massive du coût des matériaux a notamment été rendue possible par l'optimisation progressive des matériaux de type NMC et la réduction de leur concentration en cobalt, celui-ci étant le métal de transition le plus cher. D'autres optimisations de taille ou de morphologie ont permis d'augmenter la capacité pratique du matériau.

Lithium-ion battery price survey results: Volume-weighted average

Battery pack price (real 2019 \$/kWh)



Source: BloombergNEF

Figure 2 : évolution du prix du kWh de batterie entre 2010 et 2019 (BloombergNEF)

Dans cette optique de toujours plus réduire la quantité de cobalt des matériaux mais également d'augmenter la densité d'énergie, de nouveaux types de matériaux sont étudiés. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche sur une classe de matériaux appelés les matériaux désordonnés de structure type NaCl (ou rocksalt désordonnés) permettant de résoudre ces problèmes simultanément. Ces matériaux se présentent généralement sous la forme d'oxydes de métaux de transition lithiés de la même manière que les matériaux lamellaires.

Bien évidemment, d'autres limitations apparaissent avec l'utilisation de ce type de matériaux, comme la dégradation au cours du cyclage associée à la perte d'oxygène dans la structure. Plusieurs solutions sont proposées dans la littérature, l'une d'entre elle étant la fluoration du matériau pour réduire la perte d'oxygène.

Le but de cette thèse est donc l'étude de matériaux d'électrode positive de structure NaCl désordonnée et de formule $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$). Après une mise au point de la synthèse des différentes compositions, leurs propriétés électrochimiques et leur évolution structurale lors du cyclage seront étudiées et comparées afin de définir l'impact de la fluoration.

Chapitre I : Etat de l'art

I. Historique batterie

En l'an 1800, Volta publie le résultat de ses travaux sur la première pile (Figure 3) électrochimique de l'histoire [1]. Déjà à l'époque, cette découverte est une révolution, la même année, la pile Volta est utilisée pour l'hydrolyse de l'eau et permet ainsi d'identifier ses constituants.

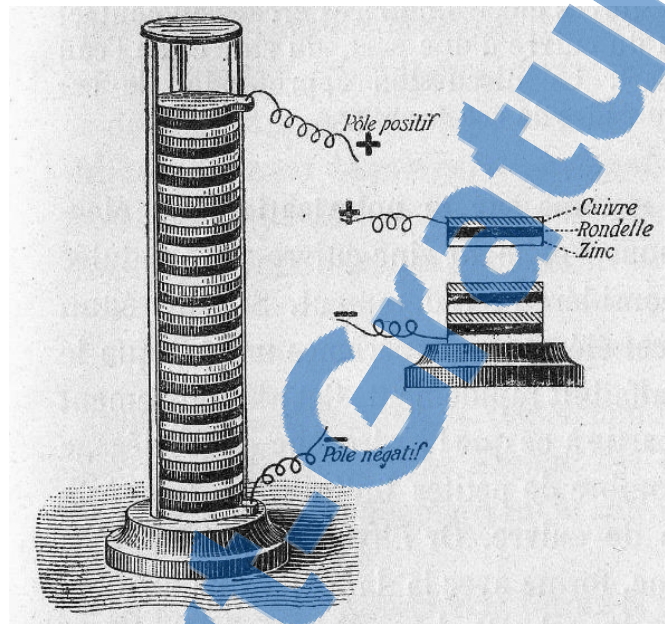


Figure 3 : schéma de la pile de Volta

Dans les années qui suivirent, cette découverte permit des avancées importantes dans le domaine de la physique via l'étude rendue plus facile de l'électricité ; et dans le domaine de la chimie avec le développement de l'électrochimie (par exemple le procédé Hall-Héroult de fabrication de l'aluminium [2]).

En 1859, on voit ainsi la naissance d'un nouveau type d'appareil utilisant les bases de l'électrochimie de manière réversible [3]. Contrairement à la pile de Volta, l'accumulateur au plomb (communément appelé batterie acide-plomb), présenté en Figure 4, peut à la fois délivrer un courant et utiliser une source d'électricité pour stocker de l'énergie, en retournant à son état de charge initial. Il parvient donc ainsi à stocker l'électricité sous forme chimique pour la restituer sous forme électrique plus tard dans le temps.

Bon marché, de fabrication simple, facile à recycler, cette technologie bien qu'ayant été développée il y a plus d'un siècle, reste encore aujourd'hui celle que l'on retrouve dans nos véhicules comme batterie de démarrage des véhicules thermiques. La principale raison ayant poussé à chercher une alternative à cette technologie a été notamment sa faible densité d'énergie massique, 30 Wh/Kg, principalement

due à la forte masse du plomb. Dans cette optique, une variété de nouvelles technologies de batteries fut imaginée en explorant d'autres couples oxydo-réducteurs. 26 couples électrochimiques se rapprochant des spécifications pour des applications de transport ont été répertoriés par Wadia *et al.* [4]. Ils se distinguent par leurs densités d'énergie massique et volumique atteignables et la praticabilité de leur utilisation en batterie (toxicité, coût). Au final, seules quelques-unes ont été développées depuis 1854.

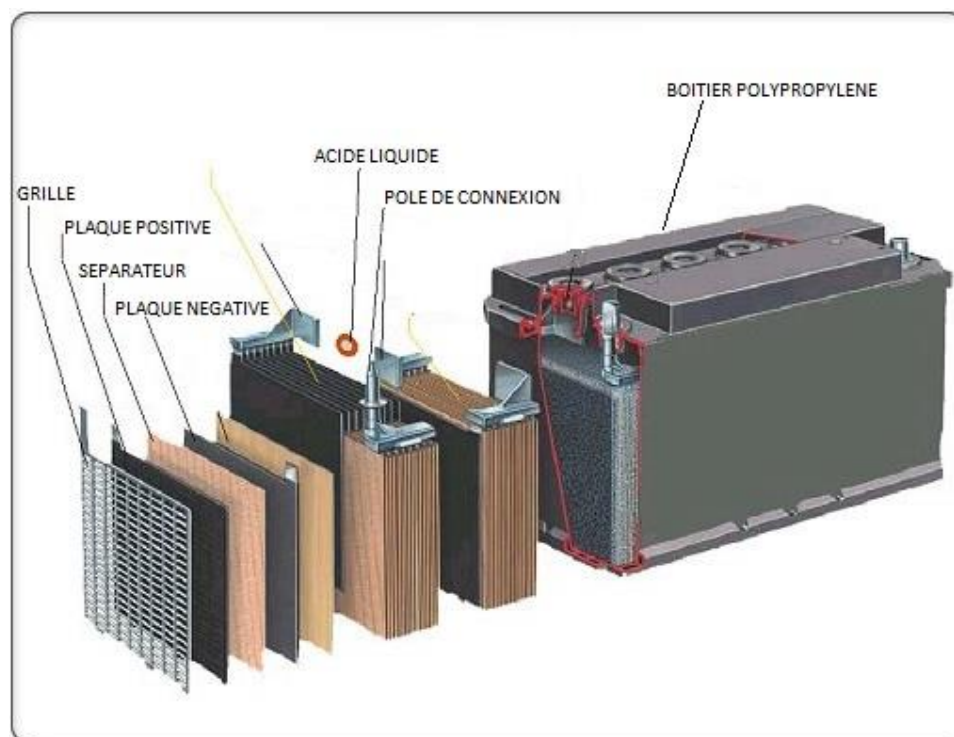


Figure 4 : schéma de batterie au plomb

Avec le développement dans la seconde moitié du XX^e siècle d'une grande diversité d'appareils portables toujours plus énergivores, la recherche se tourne vers une technologie à base de lithium (Li). Le couple Li^+/Li ayant un potentiel d'oxydo-réduction très bas et le Li étant le métal dont le poids atomique est le plus faible, une technologie basée sur l'élément lithium plutôt que le plomb promet des capacités spécifiques massiques parmi les plus hautes qu'il est possible d'atteindre, soit 3860 mAh.g^{-1} . Le premier succès du lithium remonte à son utilisation dans une pile de pacemaker en 1972 [5]. Outre le changement d'électrode négative, l'utilisation de Lithium métal a forcé les inventeurs à se défaire des électrolytes à base aqueuse jusqu'alors utilisés dans les différents systèmes électrochimiques (ex : pile alcaline). Les électrolytes alors trouvés comme étant les plus efficaces sont des sels de lithium dissous dans des solvants carbonates organiques.

Malgré leur forte densité d'énergie, ces piles ne sont pas rechargeables à l'inverse de l'accumulateur au plomb (ou ceux à base de nickel). Il était alors intéressant d'imaginer un matériau capable d'insérer de manière réversible le lithium pour pouvoir obtenir l'électrode positive d'un tel système. C'est ce qu'a développé Whittingham *et al.* en 1978, avec pour la première fois l'utilisation du terme d'intercalation [6] pour un accumulateur au lithium, il utilise alors des sulfures de métaux de transition qui, outre leur structure lamellaire, montrent la capacité d'accepter réversiblement le lithium ainsi que

d'échanger un électron via l'oxydo-réduction du dit métal de transition. Ce système est alors largement amélioré du point de vue de la densité d'énergie par Goodenough *et al.*, passant d'une valeur théorique de 480 Wh/kg à 1100 Wh/kg, grâce à l'utilisation d'oxyde de cobalt lithium (LiCoO_2) à l'électrode positive (notamment grâce au passage de 2,5 V à 4,2 V de potentiel de fonctionnement vs Li) [7]. Très rapidement, les premiers accumulateurs commerciaux basés sur le Li-métal et ces électrodes positives d'insertion virent le jour, malheureusement les fabricants comprirent rapidement que l'utilisation du Li-métal était un problème pour la durée de vie et la sécurité de la batterie. En effet, la réactivité particulière du Li-métal le rend difficilement utilisable dans un système comprenant un électrolyte carbonate dans lequel il tend à former des dendrites conduisant à des courts-circuits qui dans le pire des cas conduisent à l'explosion du système [8]. Deux solutions s'offrent alors : changer d'électrolyte pour éviter la formation des dendrites ou changer d'électrode négative pour s'affranchir des difficultés associées à la manipulation du Li-métal. Si la première voie a été envisagée par Armand *et al.* [9], la seconde nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de ce travail de thèse. C'est Yoshino qui trouve cette solution en 1986, grâce à l'utilisation de matière carbonée pour remplacer l'électrode de Lithium métal [10]. La batterie Li-ion moderne voit alors le jour. Depuis lors, des modifications et optimisations ont permis de graduellement augmenter leurs performances : cyclabilité, densités d'énergie et de puissance, sûreté et prix principalement. La base scientifique derrière cette découverte n'a pas encore été dépassée, et le développement de composés d'insertion nouveaux reste au cœur des efforts de recherche. Pour cette raison en 2019, Whittingham, Goodenough et Yoshino ont reçu ensemble le prix Nobel de Chimie.

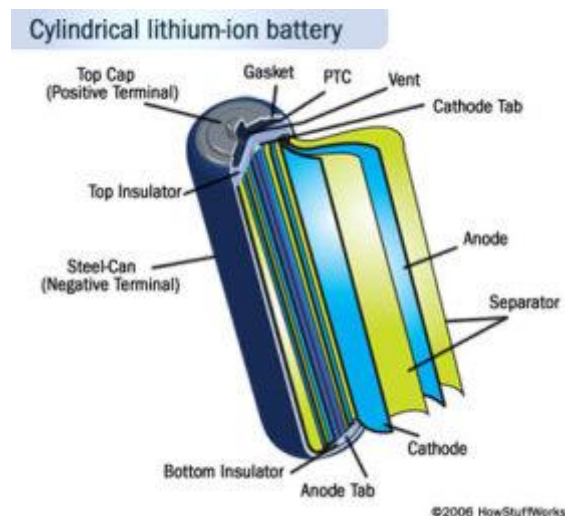


Figure 5 : schéma d'une batterie Li-ion cylindrique

En 1991 Sony, commence la production commerciale de la batterie lithium-ion basée sur ces travaux (Carbone/solvants organiques/ LiCoO_2) et c'est un franc succès. Cette avancée propulse en avant le domaine de l'électronique portable qui devait déjà faire face à une demande croissante. Les appareils électroniques devenant de plus en plus énergivores, une tension apparaît sur certains métaux, le lithium est l'un des premiers à faire débat, ce qui pousse la recherche notamment vers le Sodium-ion (Na-ion). Mais c'est le Cobalt qui est le plus problématique, entre 2006 et 2017 la plus grande portion de la production mondiale qui se destinait à l'origine à la métallurgie passe à la production de batteries [11]. Ainsi plus de 50% de la production est dédié à la fabrication de batteries. Or déjà à cette époque 2/3 de la production est assuré par la République Démocratique du Congo où se trouvent plus de 50%

des réserves mondiales connues. Il s'installe donc une tension sur la production et une flambée des prix, par ailleurs les conditions d'exploitation sont également questionnées (travail d'enfants, sécurité, etc...). De plus, l'électrification de l'automobile permise par la technologie Li-ion implique des besoins en métaux largement supérieurs au marché de l'électronique portable (quelques grammes pour un appareil d'électronique contre quelques kilos par véhicules soit un facteur 1000). Il est donc nécessaire de trouver une alternative au cobalt tant pour une réduction des coûts que pour des questions de sécurité d'approvisionnement. On assiste alors à la naissance de nombreuses nouvelles électrodes positives : LiFePO_4 (ou LFP) [12], LiMnO_2 (ou LMO)[13] et notamment, les oxydes NMC, oxydes lamellaires de lithium, nickel, manganèse, cobalt [14]. Au début du développement des oxydes de type NMC, la composition majoritairement étudiée contenait une part équimolaire de Ni, Mn et Co ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$), les ratios ont ensuite été adaptés pour satisfaire aux exigences de l'industrie. En particulier une augmentation de la teneur en Nickel (pour les composés dits Ni-Rich) et une réduction de celle en Cobalt (prix) [15]. Mais la recherche avance vite sur ces sujets et commence déjà à se projeter vers l'après Ni-rich pour permettre l'amélioration des densités d'énergie des accumulateurs Li-ion.

II. Fonctionnement d'un accumulateur Li-ion

Un accumulateur Li-ion fonctionne sur le principe dit « rocking chair ». Dans le cas classique, le système complet se compose d'une électrode positive, qui est la source de Li, et d'une électrode négative. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur polymère qui empêche le contact électronique tout en assurant par sa porosité la perméabilité de l'électrolyte. L'ensemble est en effet imprégné d'un électrolyte, le plus souvent un sel de lithium dissous dans un solvant organique.

En décharge, lorsque le circuit extérieur se ferme, l'accumulateur délivre du courant. Le lithium stocké dans l'électrode négative se désinsère et libère un électron. Les ions Li^+ migrent vers la positive à travers l'électrolyte, dans le même temps les électrons parcourent le même chemin via le circuit extérieur en générant au passage de l'électricité. Les ions Li^+ se réinsèrent dans l'électrode positive et les électrons se recombinaient dans l'électrode induisant une réduction, la Figure 6 montre un schéma de ce fonctionnement. Formellement sous l'effet de la différence de potentiel entre les deux électrodes, l'électrode négative est le siège d'une réaction d'oxydation, et une réaction de réduction se produit à l'électrode positive. C'est pourquoi par convention (et abus de langage) on appelle la positive la cathode et la négative l'anode. En effet, lors de la recharge, on assiste à l'opération inverse, le flux d'électrons est induit par un apport extérieur d'énergie, de l'électrode positive vers la négative, dans le même temps les ions Li^+ suivent le même chemin à travers l'électrolyte, et la batterie se recharge. C'est cette alternance réversible d'une électrode à l'autre qui est appelé le mouvement « rocking chair ».

L'un des paramètres permettant d'évaluer les performances d'une cellule électrochimique est la capacité Q exprimée en ampère-heure (Ah). Cette grandeur correspond à la quantité d'électrons que peut « échanger » un matériau actif, un accumulateur ou une batterie. Lorsque la capacité est rapportée à la masse de matériau actif, on parle de capacité spécifique (en mAh.g^{-1}). En l'absence de réactions parasites, ce nombre d'électrons correspond au nombre d'ions lithium échangés dans un composé d'insertion. Le suivi par électrochimie permet donc de suivre la stœchiométrie en lithium d'un matériau, et de l'obtenir à des états hors équilibre [16].

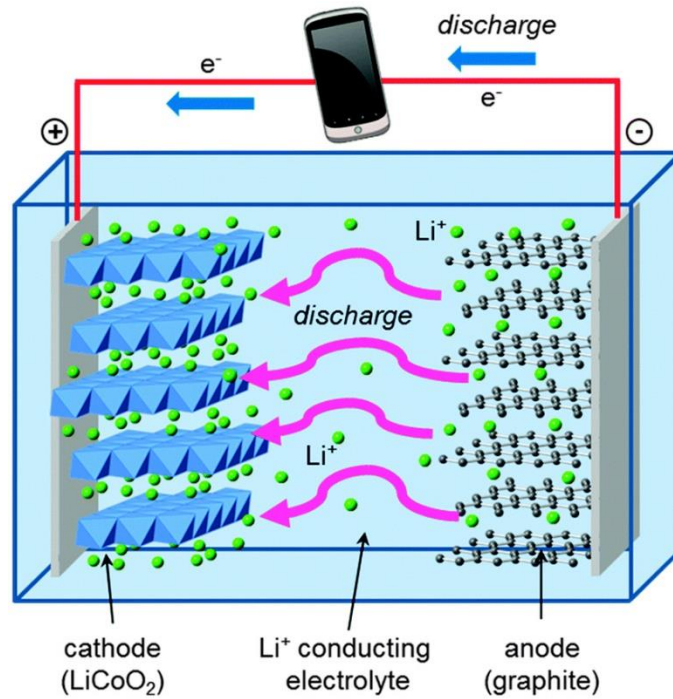


Figure 6 : schéma de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion

Par exemple, pour le matériau actif classique de cathode, LiCoO_2 , sa capacité théorique (Q_{th}) est calculée à partir du nombre total d'électrons/lithium qu'il lui est possible d'échanger dans son état 100% lithié de l'électrode, c'est-à-dire LiCoO_2 . En utilisant la loi de Faraday, celle-ci s'exprime de la façon suivante :

$$Q_{th}(\text{LiCoO}_2) = \frac{n * F}{3,6 * M_{\text{LiCoO}_2}} = \frac{1 * 96485}{3,6 * 97,873} = 274 \text{ mAh.g}^{-1}$$

Où n est le nombre de charges échangées (Lithium/électrons), $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday, $M(\text{LiCoO}_2) = 97,873 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire du LiCoO_2 et 3,6 correspondant à la conversion As en mAh.

Il est important de noter que dans la pratique il est impossible d'extraire la totalité du lithium de la structure du matériau et donc il existe une différence entre capacité théorique et capacité réelle.

Maintenant que la capacité spécifique est définie, nous pouvons établir le lien avec l'énergie d'une cellule E exprimée en Wh. Elle correspond au produit de la capacité échangée entre les deux électrodes et la tension de travail (V) lors du cycle considéré (en général en décharge) : $E = Q * V$.

Tout comme pour la capacité, l'énergie est généralement rapportée à la masse ou au volume de matériau actif, de la cellule ou de la batterie. Ainsi les grandeurs permettant au mieux d'évaluer les capacités de stockage de l'énergie d'un système électrochimique sont la densité d'énergie massique (Wh.kg^{-1}) et la densité d'énergie volumique (Wh.L^{-1}). Ainsi afin d'augmenter l'énergie d'une batterie, il faut augmenter la capacité et/ou la tension de la cellule.

La dernière grandeur caractérisant un système électrochimique est la puissance en Watt (W). Elle traduit la capacité d'un accumulateur à délivrer ou à stocker plus ou moins rapidement l'énergie. La

limite de puissance provient de la chute de la tension de décharge lorsqu'un courant trop fort est demandé. Un paramètre directement lié à la puissance est le régime de charge et de décharge, il est noté C/n (régimes lents) ou nC (régimes rapides). Par convention 1C correspond à une charge ou décharge en une heure. Ainsi, un régime de C/10 signifie que la charge/décharge a été réalisée en dix heures. Plus le régime est rapide, plus la puissance continue est donc forte.

Un accumulateur même dans sa forme la plus simple est déjà un système qui comprend plusieurs éléments tous nécessaires pour assurer le fonctionnement global et qui vont avoir une influence les uns sur les autres. Il est donc nécessaire de comprendre le rôle de chaque élément, et de savoir quelles sont les spécificités des éléments généralement utilisés.

A. Electrolyte

L'électrolyte est l'un des trois composants de base d'une cellule électrochimique. Quelle que soit la technologie d'accumulateur Li-Ion, son rôle est de permettre la conduction des ions Li^+ entre les deux électrodes sans permettre la conduction électronique entre celles-ci. Les propriétés de l'électrolyte doivent s'adapter aux conditions de la cellule : potentiels des deux électrodes, type d'électrodes, températures d'utilisation, régime de charge/décharge. Il est donc nécessaire de mentionner les propriétés clés de l'électrolyte :

Plus la conductivité ionique sera élevée, plus le déplacement des ions Li^+ sera efficace dans l'électrolyte minimisant ainsi la résistance interne. On mesure la conductivité ionique en mS.cm^{-1} . Dans les batteries Li-ion commerciales, les électrolytes liquides ont une conductivité ionique d'environ 10 mS.cm^{-1} à température ambiante [17]. La propriété de conduction de l'électrolyte a un impact direct sur la puissance de la cellule. En effet, plus la conductivité ionique sera forte, plus la cellule pourra stocker/délivrer rapidement de l'énergie.

L'électrolyte doit pouvoir s'assimiler à un isolant électrique se traduisant par une conductivité électronique la plus faible possible. En effet, cette conductivité électronique est une des sources du phénomène dit d'autodécharge : lors du stockage de la batterie chargée, celle-ci va se décharger progressivement à cause du transport d'électrons d'une électrode à l'autre via l'électrolyte.

L'électrolyte liquide utilisé dans la majorité des accumulateurs Li-ion est composé d'un sel de Li dissous dans un mélange de solvants organiques. A l'échelle du laboratoire on retrouve surtout, du carbonate d'éthylène (EC) permettant de dissoudre le sel de lithium et du carbonate de diméthyle (DMC) abaissant la température de fusion de l'EC qui est solide à température ambiante. Ce mélange est réalisé dans des proportions massiques proches de 1:1. Des additifs sont généralement ajoutés pour stabiliser la SEI (« solid electrolyte interphase ») ou augmenter la plage de stabilité, des mélanges ternaires et quaternaires peuvent aussi être utilisés selon les cas. Au-delà de 4,5V les électrolytes à base de carbonates sont généralement instables et peuvent s'oxyder sur l'électrode positive [17].

Le sel de lithium le plus courant, LiPF_6 , est la source des ions Li^+ dans l'électrolyte. Sa concentration est généralement comprise entre 1 et $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond au maximum de conductivité et permet d'assurer une quantité suffisante de porteurs de charges dans le milieu liquide.

B. Séparateur

Le séparateur est l'élément physique empêchant le contact entre les 2 électrodes dans la batterie. Il s'agit généralement d'un polymère poreux à base de polyoléfin : polyéthylène (PE) et/ou polypropylène (PP) d'une épaisseur de 15 à 25 μm . Il empêche ainsi le transfert électronique tout en permettant la circulation des ions Li^+ lorsqu'il est imprégné d'électrolyte.

C. Electrodes

Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydo-réduction qui permettent les échanges de Li. Dans l'idéal, pour faciliter la recombinaison entre les électrons et le matériau actif, il est nécessaire de combiner une bonne conductivité électronique ainsi qu'une diffusion rapide du lithium. Pour se faire 3 éléments sont nécessaires :

- La matière active, qui est le siège de la réaction d'oxydo-réduction, se présente le plus souvent sous la forme d'une poudre micronique ou nanométrique.
- L'agent conducteur, qui permet d'assurer un contact électronique entre les particules et avec le collecteur de courant. Le plus souvent il s'agit de nanoparticules de carbone amorphe qui présentent une très grande surface développée.
- Le liant, qui assure la tenue mécanique et la porosité. Le plus souvent il s'agit d'un polymère fluoré pour les électrodes positives et d'un élastomère pour les électrodes négatives.

La Figure 7 montre un schéma d'électrode correspondant à cet assemblage, alors que la Figure 8 correspond à une image réelle d'électrode sur collecteur d'aluminium.

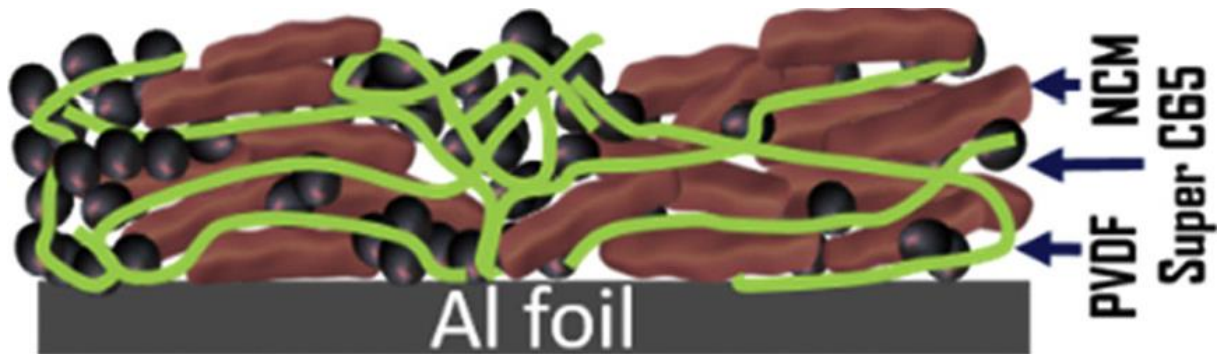


Figure 7 : schéma d'un exemple de formulation d'électrode [18]

La formulation d'une électrode de ce type se fait par mélange de la poudre de matière active, de l'agent conducteur, de l'agent liant, et d'un solvant. Ce mélange est appelé une « encre » et est ensuite déposé sur le collecteur de courant puis séché.



Figure 8 : image d'une électrode

1. Agent conducteur

L'agent conducteur permet d'assurer le contact électronique entre les différentes particules et le collecteur de courant. Il présente une grande surface développée pour maximiser le contact et une grande conductivité électronique. Le carbone est le matériau le plus utilisé en tant qu'agent conducteur car il est très stable chimiquement, possède une grande conductivité électronique, une grande variété de formes et est relativement bon marché. Le plus commun est le noir de carbone ou « acetylene black » en anglais. Il se distingue par une taille nanométrique et une forme sphérique avec une structure en couche d'oignon.

SPECIFICATION PROPERTIES	AB50%-03	AB75%-03	AB100%-03	ABHC2-03 (high conductivity)
Ash Content, wt%	≤0.3	≤0.3	≤0.2	≤0.1
Grit (325 sieve), wt%	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.001
Moisture, wt%	≤0.40	≤0.40	≤0.30	≤0.2
Electrical Resistivity, ohm-cm	≤0.30	≤0.30	≤0.30	≤0.25
pH Value	6 - 8	6 - 8	6 - 8	7 - 9
Acetone Absorption ml/5g	not reported	not reported	≥19	≥21
Oil Absorption Number (OAN), ml/100g	240 - 260	220 - 240	190 - 210	230 - 250
TYPICAL PROPERTIES				
Hydrochloric Acid Absorption Number, ml/g	4.3	3.9	3.8	--
Carbon Content, %	≥99.5	≥99.5	≥99.5	≥99.5
Iodine Absorption Number	100	100	100	80
Bulk Density, g/ml	0.065	0.111	0.118	0.105
BET Surface Area, m ² /g	90	90	90	68
Iron Content, ppm	--	--	--	≤10
Mean Particle Size, nm	40	40	40	40

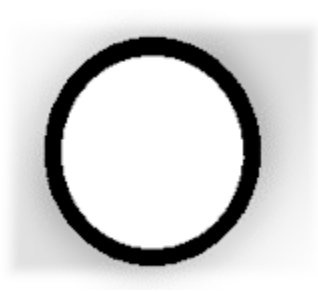
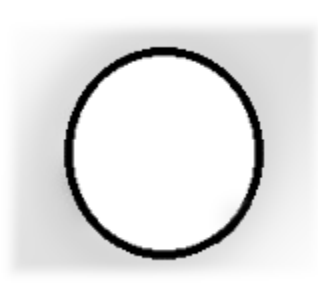

Figure 9 : tableau de propriétés du noir de carbone [19]

Le noir de carbone est très répandu dans la fabrication des accumulateurs car il est relativement facile à synthétiser en grande quantité et relativement bon marché, on peut voir les propriétés sur la Figure

9. Cependant avec l'essor des batteries, d'autres formes de carbone peuvent être utilisées selon les applications.

On peut noter les fibres de carbone et les nanotubes de carbone qui confèrent une meilleure tenue mécanique en particulier en cas de forte expansion volumique. Les fibres ayant une plus grande distance de conduction, elles s'accommodent mieux des mouvements des particules à l'intérieur de la matrice de l'électrode.

Le carbone Ketjen black permet une conductivité égale à celle du noir de carbone mais à une plus faible charge massique, et ce de par sa structure « creuse ». Il possède ainsi une plus grande surface développée et on peut formuler une électrode avec 2 à 3 fois moins d'additif conducteur électronique en masse. On peut voir ses propriétés en Figure 10.

	KETJENBLACK EC300J	KETJENBLACK EC600JD	Acetylene black
Image de la particule			
Pourcentage de vide (%)	60	80	-

	KETJENBLACK EC300J
Absorption DBP (cm ³ /100g)	360 (9g method)
BET surface développée (m ² /g)	800
Espèces volatiles (%)	0,5
pH	9,0
Résidus inorganiques (%)	0,05
rayon des particules primaire (nm)	39,5
Applications	Charges électro-conductrices utilisées dans les composés résineux, matériaux de batteries, peinture, colorant, encre de photocopieuse

Figure 10 : propriétés du carbone Ketjenblack [20]

Les propriétés des différents agents conducteurs sont donc globalement similaires et dépendent majoritairement de la surface développée, de la morphologie et de la taille des particules. En l'absence de besoins particuliers, le prix est généralement l'élément décisif dans le choix de l'agent conducteur.

2. Agent liant

Traditionnellement, le liant utilisé dans les électrodes positives est le PvdF (Polyfluorure de vinylidène ou « PolyVinylidène Fluoride » en anglais), il a pour avantage une forte inertie chimique et une forte permittivité diélectrique [21] ce qui lui permet de résister aux difficiles conditions à l'intérieur de la cellule. C'est un polymère organique issu de l'industrie pétrochimique et qui ne peut être dissous que dans des solvants organiques très toxiques (*i.e.* la N-Méthyl-2-pyrrolidone ou NMP). L'inertie chimique n'est également pas totale et mis en contact avec des matières très réactives ou dans des conditions extrêmes, le polymère peut être dégradé. En particulier dans le cas d'un emballage thermique, le PvdF génère des gaz fluorés extrêmement corrosifs et toxiques [22].

Pour ces raisons d'autres types d'agents liants peuvent être utilisés, on distingue en particulier les formulations aqueuses et les formulations sèches.

Les liants aqueux sont le plus souvent utilisés pour les formulations des électrodes négatives, les plus répandus sont ceux à base de CMC (carboxyméthyl cellulose de sodium)[23], ils ont pour avantage de ne pas nécessiter d'utiliser des solvants toxiques. Pour cette raison, le coût des installations à mettre en place pour la formulation de telles électrodes est réduit. Les performances obtenues avec ces électrodes dépendent du matériau actif. On a l'exemple des électrodes à base de silicium (Si) qui bénéficient positivement de l'utilisation de liant CMC [24],[25]. En revanche la plupart des matériaux d'électrodes positives, en particuliers ceux à base de Nickel sont altérés par l'utilisation d'eau dans les formulations [26], [27].

Enfin, on peut mentionner les formulations à sec. Cette technique de formulation est très courante dans la formulation des super condensateurs.

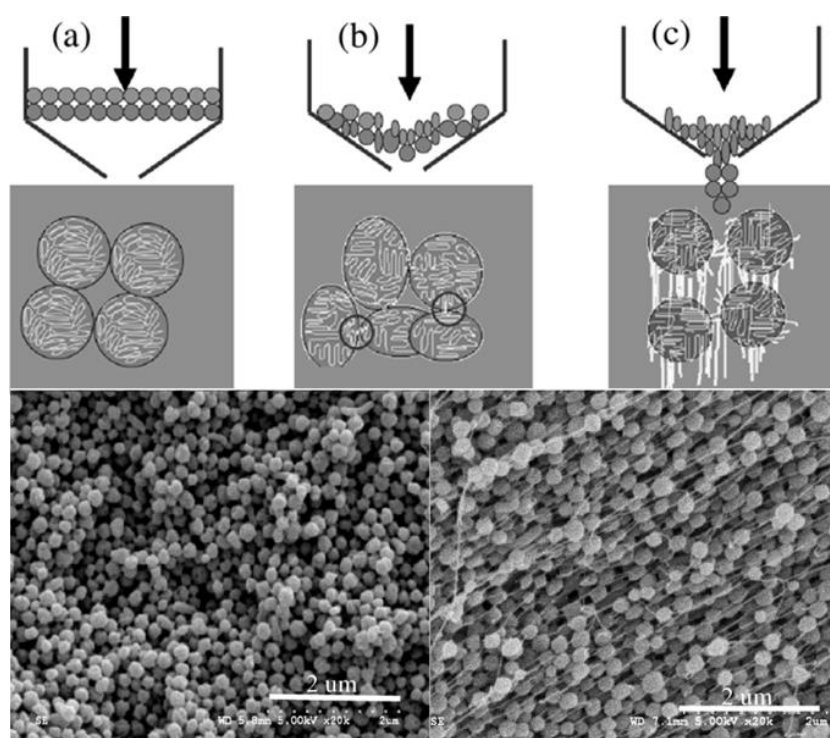


Figure 11 : fibrillation du PTFE [30]

Dans la plupart des cas, le PTFE (Polytétrafluoroéthylène) est utilisé. Il a en effet pour avantage d'être l'un des polymères les plus inertes chimiquement, tout en permettant une forte tenue mécanique. Les particules de PTFE sont soumises à un fort cisaillement qui étire les fibres constituant les particules et forme un réseau 3D [28], [29], on peut voir un exemple de cette mise en forme en Figure 11.

III. Electrode négative

L'électrode négative doit avoir un potentiel le plus proche possible du couple Li^+/Li pour assurer une différence de potentiel maximale aux bornes de l'accumulateur, ce qui se traduit par une plus grande densité d'énergie.

Elle est généralement constituée de graphite (depuis les travaux de Yoshino *et al.*). Des recherches sont en cours pour en améliorer la capacité ou le régime de fonctionnement. On note l'utilisation de silicium qui possède une capacité 10 fois supérieure au graphite, ou de LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) qui permet d'atteindre des régimes de 10C au détriment de la densité d'énergie. La Figure 12, récapitule les propriétés des électrodes négatives les plus courantes

Matériaux d'anode	C	Li	Si	Sn	Sb	Al	Mg	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Bi
Phase Lithiée	LiC_6	Li	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	Li_3Sb	LiAl	Li_3Mg	$\text{Li}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Li_3Bi
Capacité théorique massique (mAh.g^{-1})	372	3 862	4 200	994	660	993	3 350	175	385
Capacité théorique volumique (mAh.cm^{-3})	837	2 047	9 786	7 246	4 422	2 681	4 355	613	3 765
Expansion volumique (%)	12	100	320	260	200	96	100	1	215
Potentiel vs. Li^+/Li (~V)	0,05	0	0,4	0,6	0,9	0,3	0,1	1,6	0,8

Figure 12 : tableau récapitulatif des différentes électrodes négatives et leurs propriétés [31]

Le système complet s'appuie à la fois sur les capacités de l'électrode positive et négative. Ces 2 éléments peuvent être améliorés indépendamment pour améliorer le système complet [32]. Cependant l'objet de cette thèse étant le développement des électrodes positives, le sujet des électrodes négatives ne sera pas développé davantage et les potentiels donnés par la suite seront tous rapportés au couple de référence Li^+/Li .

IV. Electrode positive

Le sujet de cette thèse étant focalisé sur les électrodes positives, une attention particulière est portée sur l'état de l'art de ces électrodes. C'est un thème en pleine mouvance, la recherche sur le sujet évolue vite, nous étudierons donc les matériaux les plus couramment utilisés dans les batteries Li-ion mais également certains des matériaux envisagés en remplacement des technologies actuelles.

A. Les matériaux à base de cobalt (LiCoO_2 ou LCO)

L'électrode positive est l'un des facteurs les plus limitants de l'augmentation de la capacité des batteries Li-ion. Comparés aux électrodes négatives, les capacités massiques sont faibles (typiquement de 150 à 190 mAh.g^{-1} contre 330 pour les composés à base de graphite en utilisation réelle). Les cathodes les plus courantes sont des oxydes lamellaires (groupe d'espace $R\bar{3}m$) et ce depuis les travaux de Goodenough *et al.* sur LiCoO_2 [7].

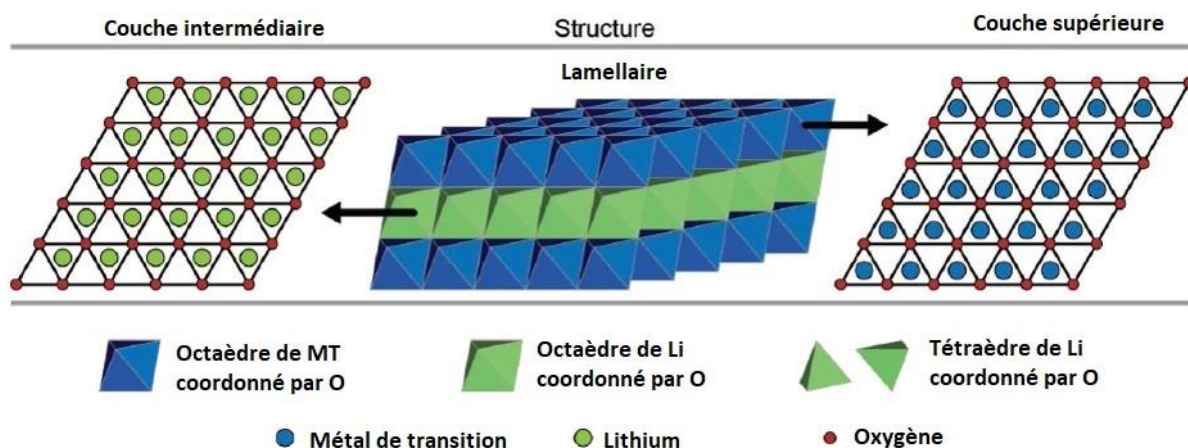


Figure 13 : schéma d'une structure de type NaCl lamellaire [33]

La structure est composée de plans d'atomes d'oxygène empilés selon une séquence ABCABCABC le long de l'axe c et séparés alternativement par des plans d'ions de métaux de transition notés MT (ici Co) et Li comme représenté sur la Figure 13. Il existe de nombreuses façons de représenter cette structure cristalline : maille rhomboédrique, monoclinique ou hexagonale. Cette dernière permet de visualiser la structure comme un empilement de feuillets composés par des octaèdres CoO_6 partageant leurs arêtes. Les ions lithium viennent occuper les sites octaédriques vacants entre ceux-ci, formant également des octaèdres LiO_6 . Cette structure appelée O3 permet un chemin de conduction bidimensionnel idéal pour la diffusion du Li durant les phases d'insertion-désinsertion en cyclage. Ces structures sont dites de type NaCl ordonnées, et plus particulièrement, leur organisation en différentes couches en fait des structures de type NaCl lamellaires. La composition de ces matériaux appelés plus simplement « les lamellaires » est de formule LiMO_2 (avec M = métal de transition, i.e. Mn, Co, Ni, etc...).

De manière générale, dans la littérature le terme structure de type NaCl est abrégé en Rocksalt et sera utilisé dans la suite de cette thèse.

Le LiCoO_2 possède une grande capacité spécifique théorique (274 mAh.g^{-1}), un potentiel de décharge élevé (vs Li^+/Li) situé entre 3 V et 4,5 V (potentiel moyen 3,6 V) et une très bonne cyclabilité, un ordre de grandeur de 1000 cycles pour un usage à 100% de DOD (depth of discharge, profondeur de décharge en français) jusqu'à atteindre 80% de la capacité initiale, avec une contre électrode de graphite. En utilisation réelle, on atteint une capacité pratique entre 150 et 200 mAh.g^{-1} , limitée par l'instabilité structurale à haut taux de délithiation [7],[34],[35].

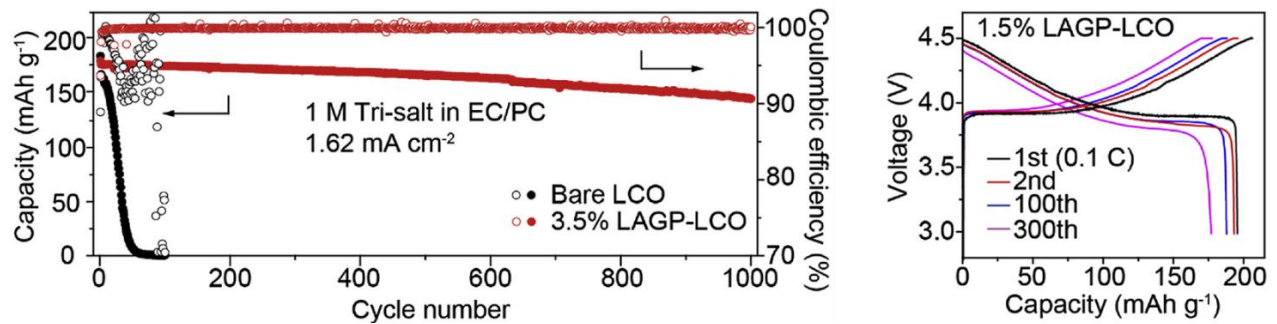


Figure 14 : Performances en cyclage de LiCoO_2 modifié en surface [36]

LiCoO_2 possède une bonne conductivité électronique, ce qui permet l'utilisation d'un régime relativement élevé, cependant, en pratique, l'intensité du courant de charge/décharge dépasse rarement quelques C, à la fois pour des raisons de sécurité [37] et de durée de vie [38] pour les applications énergie. Les propriétés d'un matériau sont particulièrement dépendantes de la morphologie des particules et donc des conditions de synthèse, d'où une variabilité dans ces propriétés.

L'émergence des nanoparticules dans le domaine des matériaux a également affecté le monde des électrodes positives. Ainsi des nanoparticules de LiCoO_2 ont été préparées et testées [39], [40], [41]. Bien que des avantages puissent être offerts par la réduction de taille des particules, en particulier la réduction des distances de diffusion ionique et électronique, permettant ainsi l'augmentation du régime de cyclage ; elle est également accompagnée de forts inconvénients, liés en particulier à la forte augmentation de la surface active de matériau. La surface du matériau étant plus développée sous forme nanométrique, la réaction à haut potentiel entre l'électrolyte et le matériau est augmentée en proportion provoquant des pertes de performances irréversibles [38], [42], [43].

Le cobalt présente cependant un défi majeur dans le cadre de sa disponibilité. Les raisons sont variées mais comme souvent, le plus dissuasif est son prix variant de 20 à 80 $\text{\$.kg}^{-1}$ en quelques années (pic en 2018) [44].

B. Les matériaux à base de fer (LiFePO_4 ou LFP)

LiFePO_4 (ou LFP) est proposé par Goodenough *et al.* [12], pour résoudre les différents problèmes posés par LiCoO_2 à savoir les problèmes de prix, de disponibilité et de sécurité (emballement thermique [46]). Ayant été conçu pour répondre à ces problèmes spécifiques, le LFP a permis dès son introduction de les résoudre à travers notamment l'utilisation de fer comme source de métal de transition. Le LFP présente aussi l'avantage d'avoir un potentiel de charge/décharge très stable avec un plateau à 3,43 V.

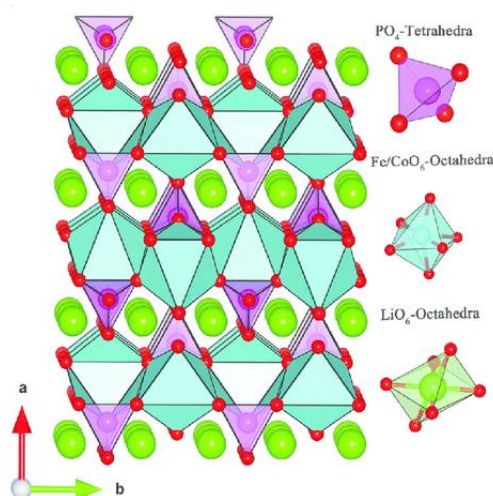


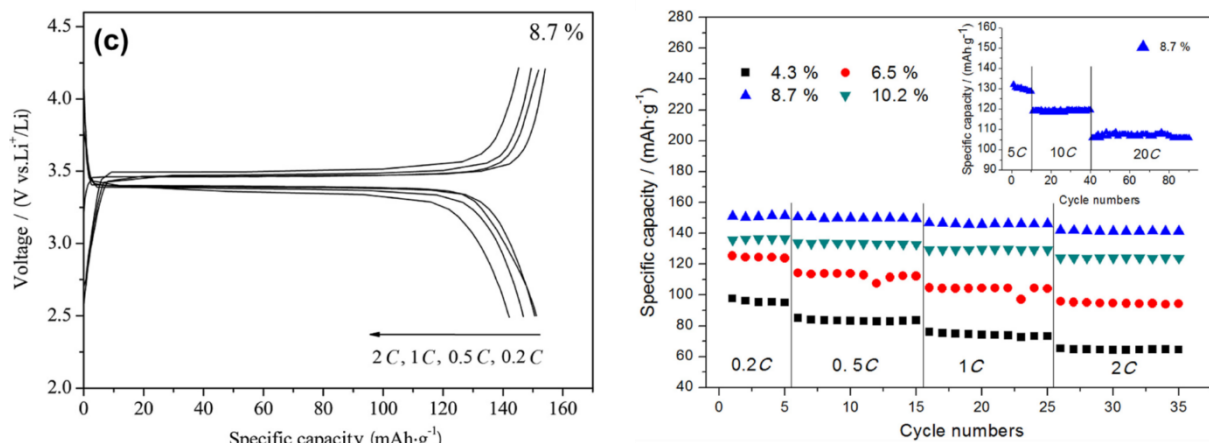
Figure 15 structure olivine de LiFePO_4 [45]

Néanmoins, comme tout matériau, le LFP souffre de plusieurs désagréments. Premièrement une densité d'énergie en pratique (et en théorie) inférieure à celle du LiCoO_2 , pour les matériaux commerciaux on obtient 165 mAh.g^{-1} (pour 170 mAh.g^{-1} théorique) mais associé à une tension de fonctionnement plus faible [47], [48], [49], [50], [51]. En effet, l'utilisation du couple d'oxydo-réduction $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ne permet pas d'atteindre un potentiel aussi haut que celui de LiCoO_2 (ou Mn, ou Ni) avec un potentiel moyen de 3,2 V face au graphite (même si l'utilisation d'anions mixtes, tels que SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , permet d'atteindre de plus hauts potentiels [12]). Deuxièmement, la faible conductivité électronique du matériau limite grandement les régimes de charge/décharge (limité à C/50) sans traitement spécifique [47].

La recherche a ainsi permis d'améliorer certaines de ces propriétés avec notamment une avancée majeure proposée par Armand *et al.* [52] qui est l'utilisation d'un revêtement de carbone des particules. Ce revêtement permet à la fois une protection de la surface mais surtout d'améliorer les propriétés de conduction électronique tout en maintenant la conductivité ionique. Cela permet ainsi d'atteindre dans les versions commerciales des régimes de fonctionnement de plusieurs C [50], [51] et d'améliorer la cyclabilité.

La taille des particules a également eu un impact important [46], [38], l'apparition de formulations à base de nanoparticules [48] a notamment permis une forte amélioration des performances en cyclage en réduisant les distances de diffusion ionique et électronique, en particulier dans les matériaux peu conducteurs comme le LFP.

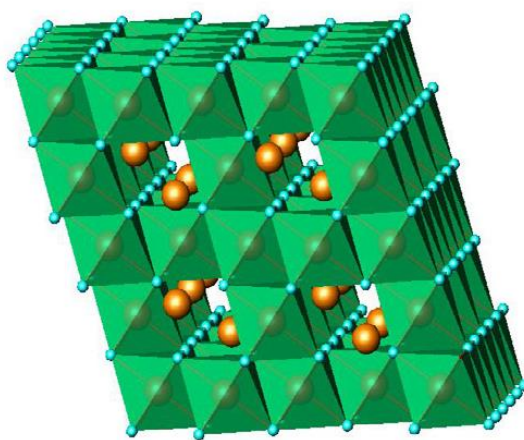
De nos jours le LFP est l'un des matériaux fonctionnant au plus haut régime et avec la meilleure durée de vie en cyclage avec un ordre de grandeur de plusieurs milliers de cycles pour un usage à 100% de DOD jusqu'à atteindre 80% de la capacité initiale et des décharges allant jusqu'à 20C.

Figure 16 : Cyclage de LiFePO₄ avec revêtement carbone [49]

C. Matériaux à base de manganèse (LiMn₂O₄ ou LMO)

L'utilisation d'oxyde de manganèse comme hôte pour l'insertion du Li a rapidement été envisagée après l'apparition de LiCoO₂ pour plusieurs raisons, notamment l'instabilité thermique de LiCoO₂, le prix du cobalt, et sa toxicité [53]. Parmi les différents composés d'insertion envisagés, LiMnO₂ isostructural de LiCoO₂ promet ainsi de permettre la conduction du Li de la même manière. Cependant contrairement au LiCoO₂, LiMnO₂ n'est pas stable en cyclage, le manganèse ayant tendance à migrer dans les plans du Lithium et à bloquer la diffusion, la structure évolue ainsi vers un spinelle [54], [55]. Il a aussi été identifié un problème de dismutation pour les matériaux à base de Mn³⁺, formant Mn²⁺ qui peut se dissoudre dans l'électrolyte [56], [57]. Le fort effet Jahn-Teller causé par Mn³⁺ perturbe également le sous réseau oxygène causant une instabilité en cyclage.

Ainsi une version plus stable de ce matériau est le spinelle LiMn₂O₄ pour lequel l'effet Jahn-Teller et la dismutation sont réduits avec la diminution du taux de Mn³⁺ [58]. Cette structure permet une conduction du Li selon plusieurs canaux, offrant ainsi une diffusion du Li dans 3 dimensions.

Figure 17 : structure spinelle de LiMn₂O₄ [38]

Cela permet à terme l'utilisation d'un plus fort régime de cyclage allant jusqu'à plusieurs C. L'utilisation du couple Mn^{4+}/Mn^{3+} permet également d'atteindre un potentiel moyen supérieur à celui du LCO (3,6-3,7 V), en revanche la capacité spécifique est limitée entre 100 et 140 mAh.g⁻¹ [58].

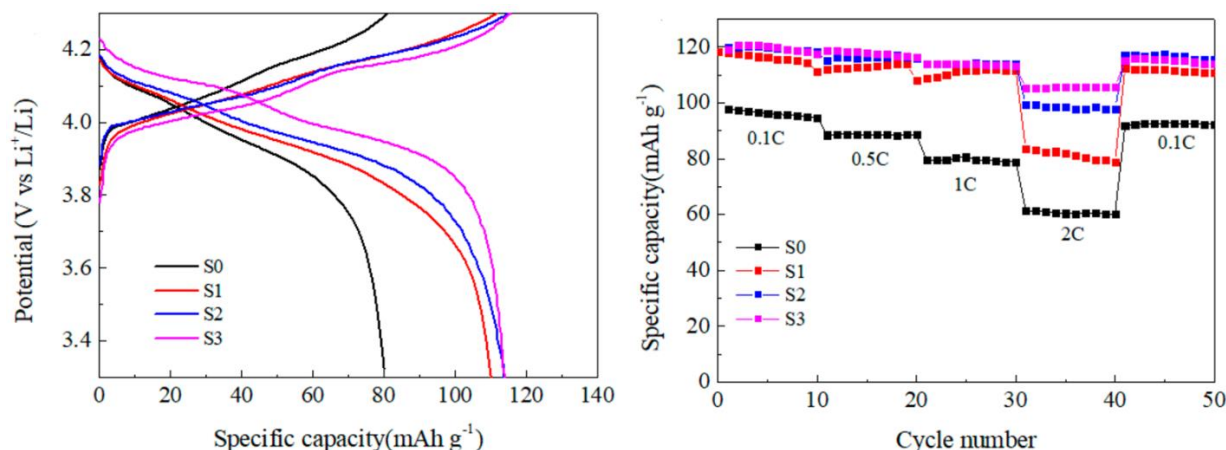


Figure 18 : Cyclage de $LiMn_2O_4$ pour différentes quantités d'agent conducteur [59]

D. Les matériaux à base de Nickel ($LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ ou NMC, $LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$ ou NCA)

Pour limiter les quantités de cobalt, l'utilisation du nickel en tant que couple oxydo-réducteur Ni^{4+}/Ni^{3+} , paraît être une idée raisonnable. Celui-ci offre un potentiel élevé par rapport à Li^+/Li , et la capacité théorique du matériau $LiNiO_2$ est de 275 mAh.g⁻¹. Comparativement au Cobalt, le Nickel est plus abondant et mieux réparti géographiquement [60], il est aussi moins cher avec un prix variant entre 12 et 18 \$.kg⁻¹ (pic en 2019) [61].

Cependant le composé à base de Nickel sous forme de $LiNiO_2$ est largement instable, compliquant sa synthèse et son utilisation en batterie à grande échelle. Il présente une forte réactivité de surface et une instabilité structurale durant les phases de lithiation /délithiation [62], [63], [64]. Ceci conduit à une dégradation rapide des performances électrochimiques et cause un risque important de sécurité, notamment de fort emballement thermique. Il est également difficile de stabiliser le Ni^{3+} , la synthèse est donc en elle-même problématique [65], avec en particulier une migration des atomes de Nickel dans les plans de Lithium ce qui bloque la conduction ionique [66].

Il a rapidement été montré que l'ajout de Cobalt à ce type de matériaux améliorerait grandement la stabilité notamment en limitant cette migration [67], [68]. Cependant l'ajout de Co doit rester à un niveau bas pour éviter les pertes d'oxygène en particulier à un bas niveau de lithiation (forte délithiation) [69], la composition la plus courante et optimisée étant $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ [70]. Cette composition présente les mêmes changements de structure pendant le cyclage que le $LiNiO_2$, ce qui signifie que la perte de capacité en cyclage est malheureusement comparable. Il est néanmoins possible par un dopage des octaèdres de Co, de réduire cette instabilité.

Une substitution bien connue est celle à l'aluminium (Al), qui permet d'obtenir le NCA : $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$. Ce matériau, initialement développé par SAFT et Toda Kogyo [71], est notamment

connu pour son application dans les cellules Li-ion de Panasonic utilisées dans les premiers modèles de la voiture électrique de Tesla : modèle S. Ce matériau possède une forte densité d'énergie grâce à un haut potentiel nominal (3,6-3,7 V) et une capacité spécifique pratique très haute (entre 180-200 mAh.g⁻¹) [72],[73],[74]. Les modifications structurales dont souffre le LiNiO₂ sont toujours présentes dans le NCA malgré les effets bénéfiques qu'apportent les dopants, ce qui est notamment attribué à la forte concentration du matériau en Ni³⁺ (peu stable thermodynamiquement comparé à Ni²⁺). Ainsi en pratique, si la capacité du NCA est comparable à celle du LCO, la durée de vie du matériau et sa stabilité (en particulier thermique) en reste inférieur (un ordre de grandeur de 500 à 1000 cycles pour un usage à 100% de DOD jusqu'à atteindre 80% de la capacité initiale). Cependant les conditions peuvent fortement influencer la durée de vie des accumulateurs et il est notamment possible d'obtenir des durées de vie beaucoup plus longue en évitant les hauts potentiels [71].

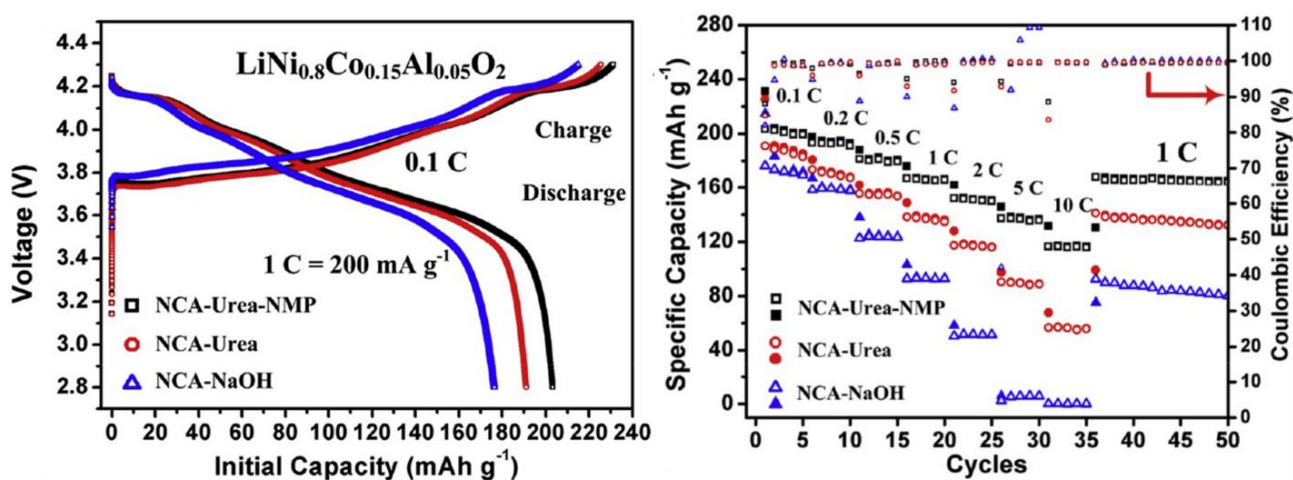


Figure 19 : Cyclage de LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) pour différentes formulations [72]

De la même manière, une modification des ratios combinée à l'ajout de manganèse permet de faciliter la synthèse [75]. On parle alors de matériaux NMC. La présence de manganèse facilite la synthèse en favorisant un degré (+II) du nickel et un degré (+IV) du manganèse, ces degrés étant plus stables que les degrés III respectifs. Ceci est particulièrement dû à l'effet Jahn-Teller qui se manifeste dans les octaèdres de nickel et manganèse III et met une pression sur le réseau oxygène en le déformant. La présence de manganèse a un fort effet stabilisant lorsqu'il est ajouté en même proportion que le nickel, en particulier en matière d'emballement thermique [76], [77]. Dans ces conditions, la NMC est plus stable que LiNiO₂, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, le NCA, et même le LCO, au moins en matière d'emballement thermique. La cyclabilité est comparable, soit environ 1000 cycles. Le seul point négatif est une capacité pratique (et théorique) inférieure. Les premières versions commerciales se basaient sur la composition NMC 333 soit LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ aussi appelée NMC 111 soit Li[NiMnCo]O₂.

La demande pour de plus grandes densités d'énergie a poussé la recherche vers l'augmentation du taux de nickel au détriment de la stabilité. On a donc vu progressivement l'apparition de NMC 622 (LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂) puis de NMC 811 (LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂) et des recherches sont en cours pour une augmentation du taux de nickel au-delà de 80%.

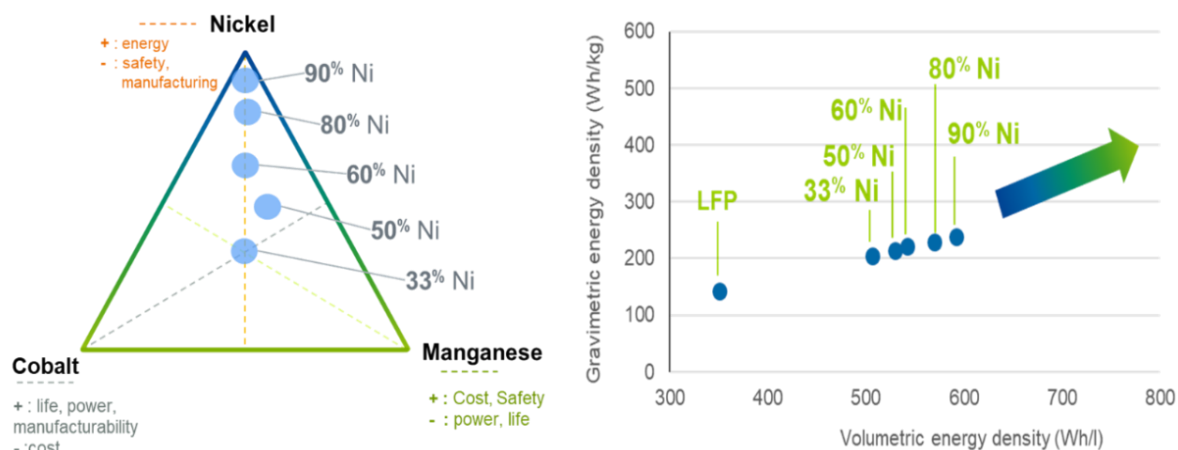


Figure 20 : schématisation de l'augmentation du taux de nickel dans les matériaux NMC (Umicore)

De la même manière que pour LCO, les composés à base de nickel, voient leur capacité à haut régime améliorées par l'utilisation de nanoparticules. Et de la même manière cette utilisation a des effets négatifs sur la stabilité avec l'électrolyte [38], [78]. En vue de bénéficier des avantages à la fois des particules nanométriques et micrométriques, les méthodes de synthèse actuelles permettent d'obtenir des particules sous formes de nanoparticules agglomérées en particules micrométriques. Cette technique permet ainsi de fortement réduire la surface de contact direct entre le matériau et l'électrolyte tout en permettant l'augmentation de régime grâce à l'utilisation des nanoparticules [79], [80], [81], [82].

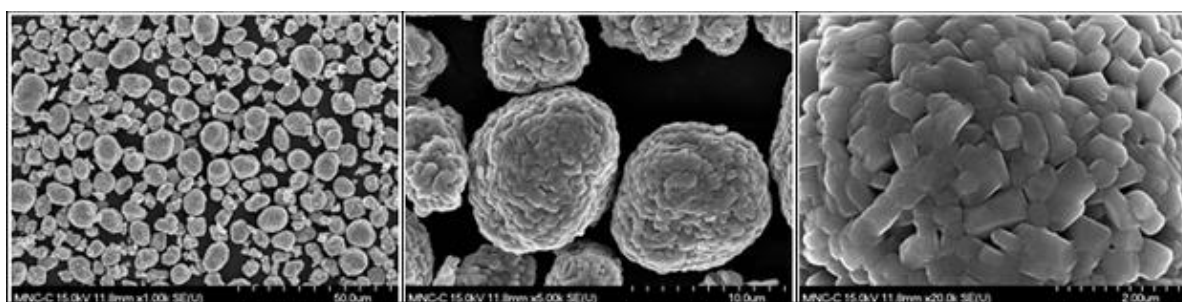


Figure 21 : image MEB de particules de NMC (Umicore)

Ainsi les caractéristiques actuelles des matériaux types NMC se rapprochent du maximum théorique des performances atteignables. Il est nécessaire pour améliorer les capacités des futurs accumulateurs de trouver des électrolytes permettant d'atteindre de plus hauts potentiels sans se dégrader et de trouver une classe de matériaux permettant d'atteindre de plus fortes densités d'énergie

V. Les matériaux type Li-rich

A. Oxydes Lamellaires Riches en Lithium

Dans le but d'augmenter la capacité des matériaux de type NMC, une nouvelle classe de matériaux a vu le jour dans les années 2000 : Les oxydes dits Li-rich (sous-entendu NMC Li-rich). Ces matériaux possèdent une structure lamellaire comparable à la NMC à la différence près que les plans de cations métalliques contiennent des octaèdres de Li [83].

Pour synthétiser une telle structure il est nécessaire d'augmenter le ratio lithium sur métaux de transition (Li/MT) au-dessus de 1.

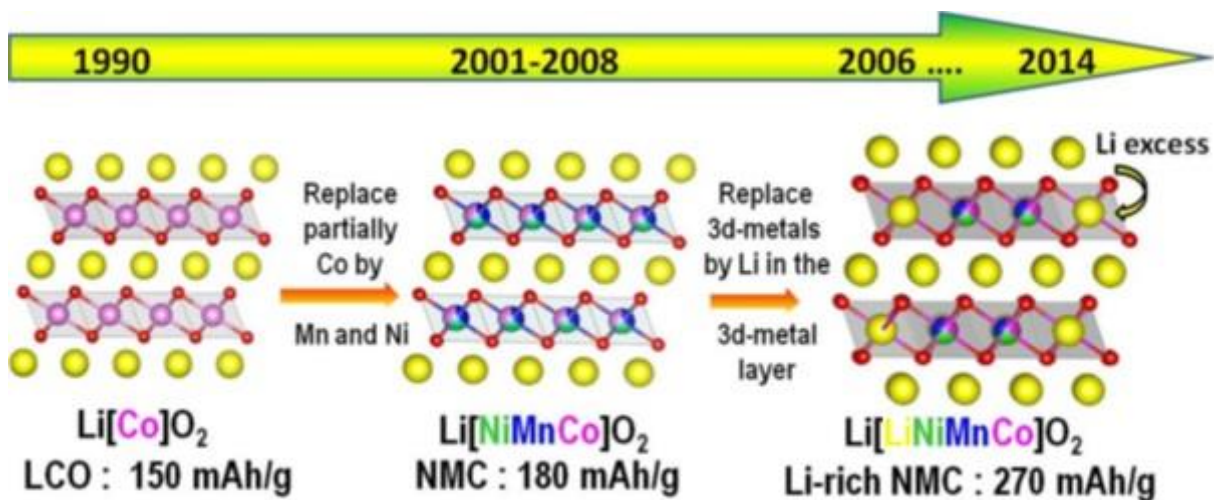


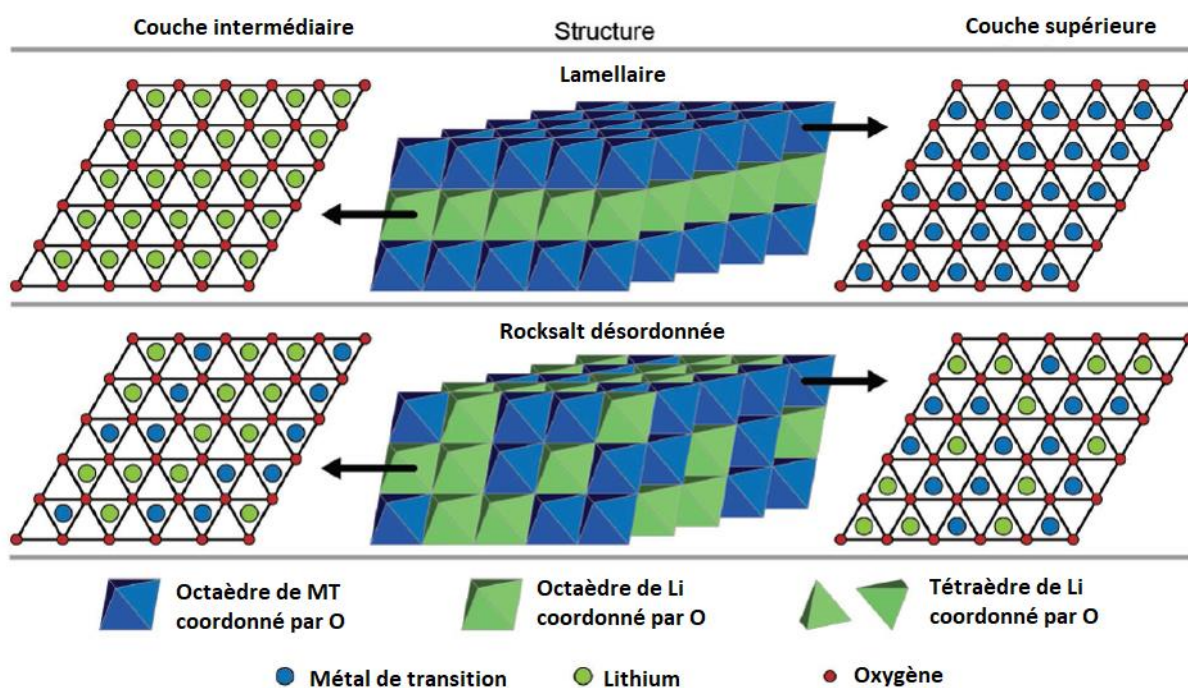
Figure 22 : évolution de la structure des matériaux lamellaires [83]

Ils ont pour avantages de posséder une forte capacité et un potentiel de fonctionnement comparable aux technologies actuelles. Malheureusement, on peut noter les défauts suivants : une forte irréversibilité au premier cycle, une dégradation progressive de la capacité et du potentiel de fonctionnement et de faibles capacités à haut régime [84]. L'une des principales causes de perte de capacité est la perte progressive d'oxygène de la structure au cours du cyclage. A mesure que le Li est extrait de la structure, l'équilibre électronique du réseau oxygène ne peut plus être maintenu. On observe alors une oxydation des liaisons oxygènes passant formellement de O^{2-} à O_2^{n-} ($n \leq 2$) puis enfin $\text{O}_{2(g)}$ [85]. Au cours du 1^{er} cycle, l'oxygène quitte la structure, qui évolue en surface de lamellaire vers spinelle [86]. Puis, à mesure que le cyclage se poursuit avec la participation de l'oxygène, son émission provoque la migration des cations (densification de la surface vers le cœur). La structure se désordonne progressivement limitant ainsi les chemins de conduction du Li [86], [87]. Les termes d'ordre et de désordre peuvent mener à une confusion lorsque l'on parle de structure cristalline, on parle donc plus pour ce cas dans la littérature de « cation mixing ». Ainsi ce cation mixing a pour effet de réduire la capacité ainsi que de faire chuter le potentiel. De même que pour la NMC classique, les Li-rich voient les effets bénéfiques d'un dopage (type dopage Al) ou d'un coating mais ces améliorations ont toujours un effet limité et jusqu'à maintenant aucune découverte décisive n'a permis de rendre viable leur utilisation [88]. Bien que certaines compositions puissent s'affranchir de l'utilisation de Co, ces

dernières souffrent alors d'une forte limitation en puissance. De plus, comme vu dans les matériaux lamellaires classiques, l'utilisation de Co permet de limiter la migration des cations et donc de ralentir la dégradation.

B. Structure de type NaCl désordonnée

Un nouveau type de matériaux introduit en 2014 [89] permet en théorie de réduire la quantité de cobalt tout en assurant l'augmentation de la densité d'énergie : il s'agit des matériaux dits de structure type NaCl (ou rocksalt) désordonnés. Ces matériaux cristallisant dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ sont, comme les lamellaires, formés d'un réseau oxygène (empilement hexagonal compact ABCABC...) formant une série d'octaèdres dont le centre est occupé par un métal de transition ou un lithium et s'empilant en différentes couches. Mais à la différence des matériaux lamellaires, il n'y a pas d'ordre observé entre l'organisation des octaèdres de Li et de ceux des métaux de transition, d'où le nom de matériau « désordonné ». Ceci est représenté en Figure 23.



Ces matériaux étaient connus depuis longtemps [90], [91], mais les modes d'insertion et désinsertion n'avaient pas encore été compris, la majorité des matériaux synthétisés ne permettant d'ailleurs pas ces phénomènes.

Pour les matériaux lamellaires, on considère que les plans de lithium sont les chemins de diffusion privilégiés pour l'insertion/désinsertion, or pour les matériaux rocksalt désordonnés aucun canal de diffusion apparent ne peut être identifié. On considérait alors que la conduction du lithium était impossible dans ce type de structure, ce qui semblait se vérifier dans la plupart des expériences, mais qui laissait quelques cas inexplicables [90], [91].

Ce n'est qu'en 2014 que le groupe de Ceder présente un modèle expliquant les propriétés de ces matériaux et permettant d'anticiper comment synthétiser de nouvelles formulations [89]. A la suite de cette publication, ces résultats de modélisation seront vérifiés de nombreuses fois de manière expérimentale [92],[93],[94]. Ces travaux montrent ainsi plusieurs choses avec premièrement, la nécessité d'un système possédant un excès de Li (Li-rich) selon la logique suivante :

Dans une structure rocksalt entre 2 sites octaédriques se trouve un site tétraédrique formé par 4 atomes oxygène. Ces sites sont des passages obligatoires du Li^+ d'un site octaédrique à l'autre, ces zones sont représentées Figure 24.

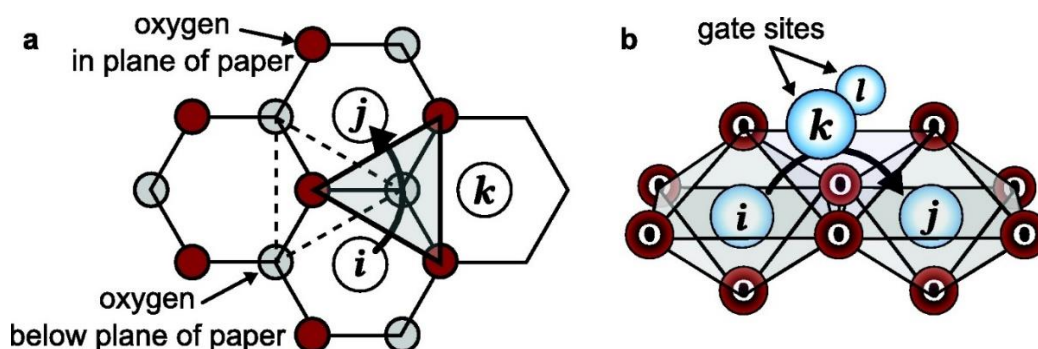


Figure 24 : schéma du transfert inter-sites d'une structure rocksalt [89]

La hauteur de la barrière énergétique pour le passage de cette « porte » par un ion lithium dépend de la composition des sites voisins. Si un métal de transition est présent autour du tétraèdre on parle de site 1-MT (ou 1-TM en anglais), par extension cette appellation se vérifie pour toute composition de 0 à 4 MT. La présence d'un métal de transition dans un site voisin élève le niveau d'énergie du transfert. De plus, à l'inverse des Li, les métaux de transition ne doivent pas être labiles et assurent la stabilité de la structure. Il n'est donc pas possible pour un Li d'être transféré vers un site MT. Ainsi les sites tétraédriques favorisant le plus la mobilité du Li sont les 0-MT. Une représentation de cette mobilité est présentée Figure 25

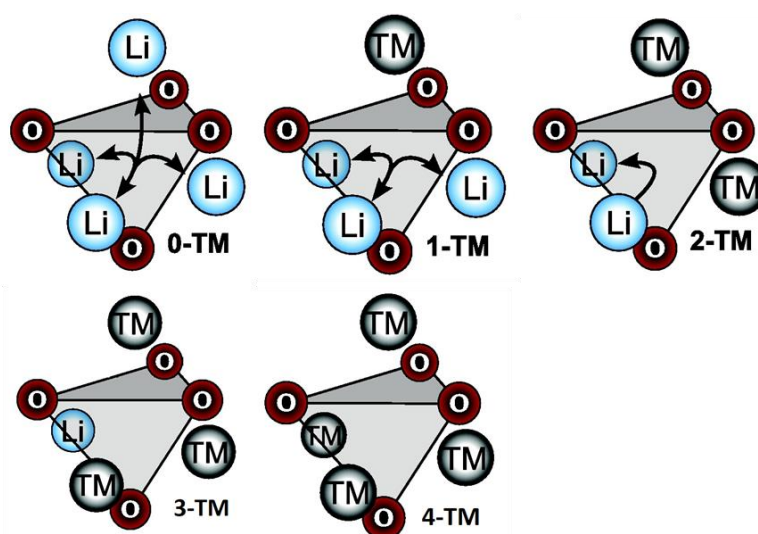


Figure 25 : schéma de différents sites tétraédriques des structures rocksalt [89]

Les calculs *ab initio* du professeur Ceder via la méthode Monte-Carlo montrent que pour maximiser le nombre de sites O-MT, il faut un excès de Li dans la structure. A partir d'un certain nombre de sites on observe une percolation qui permet la conduction ionique, un exemple de représentation de cette percolation au sein d'un cristal est représenté Figure 26.

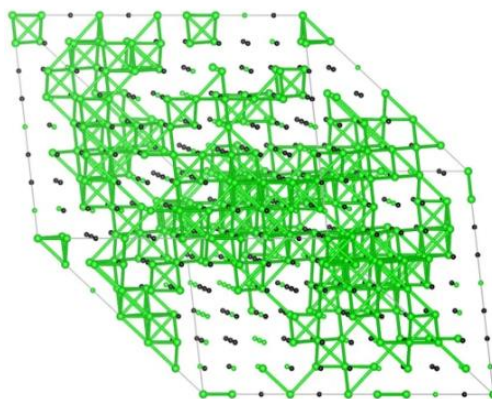


Figure 26 : représentation du réseau de percolation du Li au sein d'un cristal de rocksalt désordonnée [95]

On peut donc déterminer par la théorie une quantité d'excès de Lithium qui permet d'obtenir la percolation si la structure est désordonnée, ce qui est présenté en Figure 27.

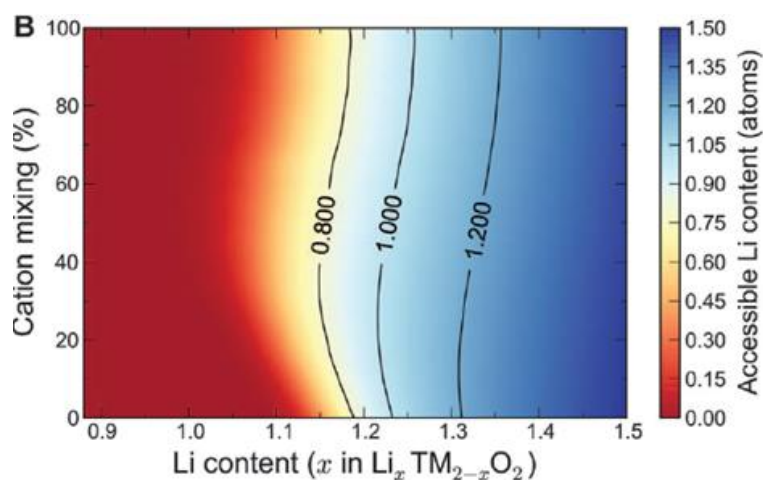


Figure 27 : représentation de la mobilité du Li en fonction du degré d'ordre de la structure rocksalt et de son excès de Li [89]

1. Rocksalt désordonnée de type oxyde

Cette théorie de mobilité du Li s'applique et se vérifie [96],[97],[98],[99],[100], pour une structure rocksalt désordonnée riche en Li (de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$). Les matériaux les plus couramment synthétisés avec cette structure sont des oxydes.

Or dans ces oxydes, le degré d'oxydation total des cations doit être de (+4) pour compenser la charge des atomes oxygène, et si on augmente le ratio Li/MT sans changer la composition du métal de

transition (degré d'oxydation de +III) la charge formelle des cations diminue et la structure rocksalt désordonnée est perdue. Il faut donc combiner l'excès de Li avec une combinaison de métaux de transition portant la charge formelle des cations à (+IV).

$$\sum N_i * DO_i = 0 \text{ et } \sum N_{anion} = \sum N_{cation}$$

Où N est le nombre d'atomes d'une espèce et DO son degré d'oxydation

Par exemple [99], la composition $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$ est telle que :

$$N_{\text{Li}} = 1,2 ; N_{\text{Mn}} = N_{\text{Ti}} = 0,4 ; N_{\text{O}} = 2 ; DO_{\text{Li}} = +I ; DO_{\text{Mn}} = +III ; DO_{\text{Ti}} = +IV ; DO_{\text{O}} = -II ;$$

$$DO_{\text{cation}} = 1,2 * 1 + 0,4 * 3 + 0,4 * 4 = +IV = -DO_{\text{anion}}$$

$$N_{\text{cation}} = 1,2 + 0,4 + 0,4 = 2 = N_{\text{anion}}$$

Cette composition permet donc d'obtenir une structure rocksalt.

Ainsi pour compenser l'abaissement du degré d'oxydation moyen impliqué par l'excès de Li, si l'on veut limiter la quantité du métal de transition de compensation, ce dernier doit avoir le degré d'oxydation le plus haut possible.

Dans une structure rocksalt désordonnée, tous les cations de la structure partagent de façon statistique les mêmes positions au sein de la structure. Ceci implique que les rayons ioniques des cations soient similaires ou qu'à défaut les différences de rayons ioniques soient accommodées par un autre mécanisme.

Il est possible d'utiliser le métal de transition de compensation pour assurer ce rôle. Une déformation des liaisons Métal-Oxygène, dans le cas d'une compensation de rayon ionique, va augmenter le niveau d'énergie du système. Un métal de transition dans un état d0 souffre d'une moins grande pénalité énergétique en cas de déformation [101]. Ainsi l'oxydo-réduction est assurée par le premier métal de transition et les compensations de structure nécessaires à l'obtention de la phase rocksalt désordonnée par le 2^{ème} métal de transition.

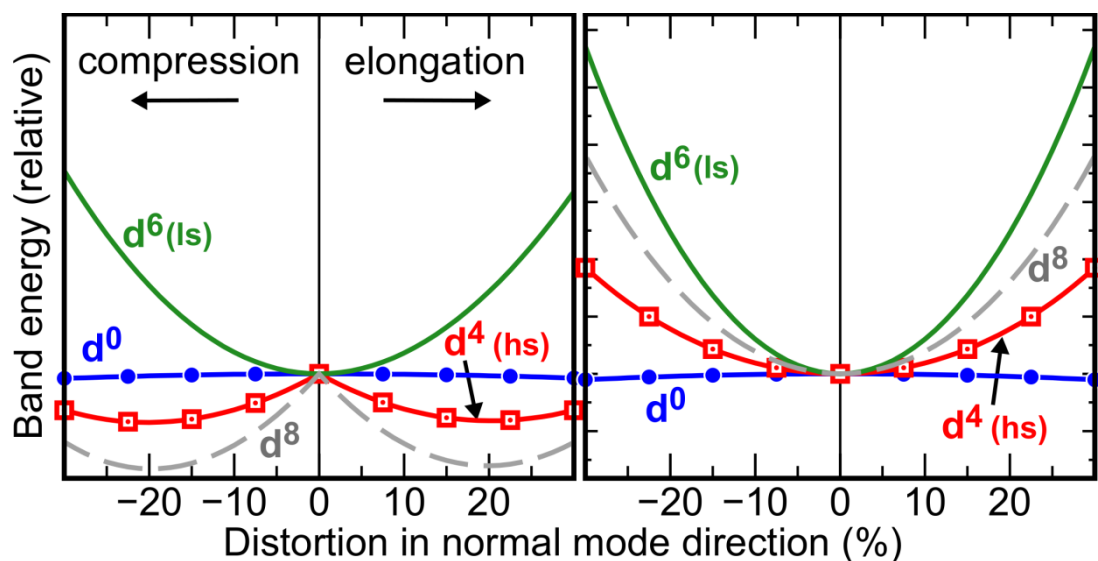


Figure 28 : courbe d'évolution des niveaux d'énergie des orbitales MT-O en fonction de la déformation de la liaison [101]

Cette catégorie de matériaux est importante car elle fait partie avec les Li-rich NMC des rares matériaux en rupture avec la stratégie actuelle consistant à augmenter le taux de nickel et surtout elle permet de se projeter au-delà. Malheureusement, comme la plupart des matériaux type Li-rich, les rocksalt désordonnés souffrent d'une chute rapide des performances en cyclage. L'origine est majoritairement attribuée à la perte d' $O_{2(g)}$ qui survient durant l'extraction du Li. En effet, si nous prenons l'exemple de $Li_{1,2}Mn_{0,4}Ti_{0,4}O_2$, le degré d'oxydation du titane est (+IV), et est maximal pour cet élément. L'extraction de Li ne peut donc être liée à l'oxydation du titane. En revanche le manganèse est au degré (+III) et l'extraction de Li peut s'appuyer en partie (ici 0,4 Li) sur l'oxydation du manganèse III en manganèse IV. Le reste de la capacité provient donc de l'oxydation du réseau oxygène passant de O^{2-} à O_2^{n-} ($n \leq 2$) puis enfin $O_{2(g)}$ [99],[102]. Cette perte d'oxygène engendre un réarrangement local qui densifie la structure en bloquant les chemins de conductions du réseau percolant.

Malgré cette dégradation, les performances obtenues sont remarquables, il est possible en fonction de la composition du matériau d'atteindre des capacités entre 200 et 300 mAh.g⁻¹ pour un potentiel moyen de décharge autour de 3 V. A titre de synthèse, la Figure 29 regroupe les capacités de plusieurs matériaux.

Composition de la cathode	Capacité (mAh.g ⁻¹)	Référence
$Li_{1,25}Mn_{0,5}Nb_{0,25}O_2$	200-300	[93]
$Li_{1,23}Ni_{0,155}Ru_{0,615}O_2$	295	[103]
$Li_{1,2}Mn_{0,4}Ti_{0,4}O_2$	250	[99]
$Li_{1,25}Nb_{0,25}V_{0,5}O_2$	250	[92]
Li_4MoO_5	300	[104]
$Li_{1,3}Nb_{0,3}Fe_{0,4}O_2$	250	[104]
Li_2RuO_3	300	[104]
$Li_4Mn_2O_5$	355	[105]
$Li_{1,2}Co_{0,13}Ni_{0,13}Mn_{0,54}O_2$	300	[106]
$Li_{1,3}Nb_{0,3}Mn_{0,4}O_2$	275	[94]
$Li_{1,3}Nb_{0,3}Mn_{0,4}O_2$	275	[107]

Figure 29 : tableau récapitulatif des performances de certains oxydes de structure rocksalt désordonnée

La température de cyclage joue également un rôle dans les performances du matériau, la cinétique et la mobilité ionique étant améliorées quand la température augmente. Il apparaît dans les profils de charge une rupture de pente communément associée à la part de la capacité correspondant à la contribution de l'oxygène, ce que l'on peut voir en Figure 30.

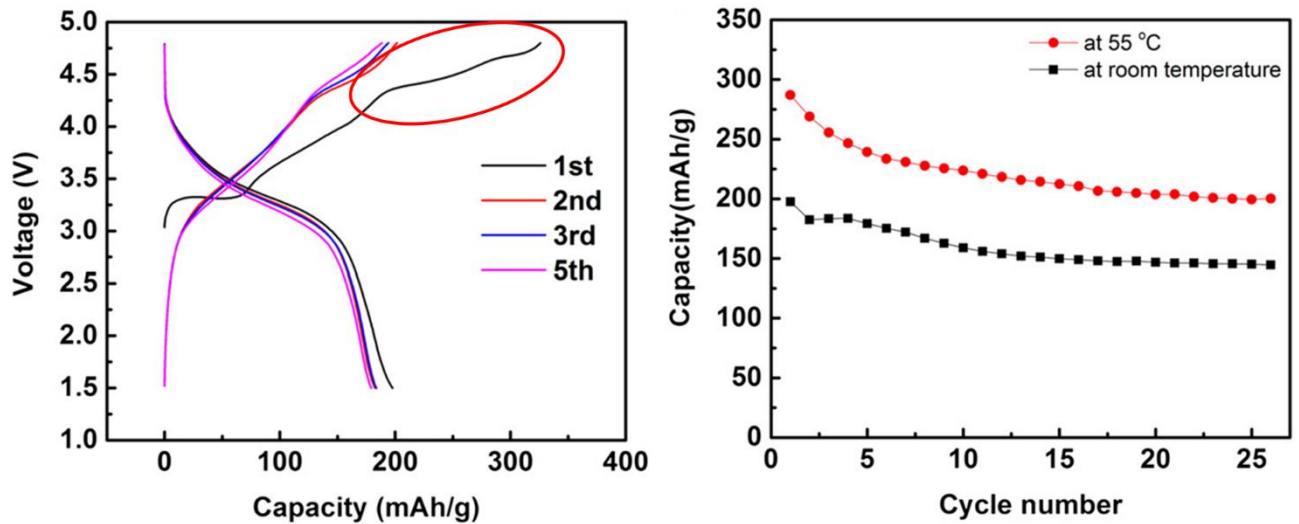


Figure 30 : cyclage d'une rocksalt désordonnée $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_2$ [93] (part de la contribution de l'oxygène cerclé en rouge)

Cette revue de différents matériaux met en évidence que leur capacité est relativement peu impactée par la nature des métaux de transition et dépend en particulier de la quantité totale de Li. L'utilisation de métaux de transition de plus haute valence permet d'en utiliser une quantité plus faible mais ceux-ci sont généralement plus denses et donc conduisent à une réduction de la capacité massique. En revanche, la cyclabilité dépend du métal de transition stabilisant les liaisons O-O. Plus cette stabilisation est efficace, meilleure sera la cyclabilité, en particulier, si la part de la capacité due à la contribution de l'oxygène est importante. Pour optimiser la stabilité en cyclage, il est donc possible soit de limiter la contribution de l'oxygène, et donc maximiser la quantité de métal de transition actif, soit d'utiliser des métaux de transition spécifiques tel que ruthénium ayant un effet sur la stabilisation de la liaison O-O, [104].

2. Rocksalt désordonnée de type Oxyfluorures

Dans le but de réduire cette dégradation, le groupe du professeur Ceder a élaboré une théorie de substitution de l'oxygène par le fluor [108], [109]. L'idée est que l'oxydation des O^{2-} , qui à terme engendre la densification du réseau, peut être endiguée en substituant l'Oxygène (O) par le Fluor (F). Cela aurait ainsi 2 effets : premièrement réduire la valence du métal de transition responsable de l'activité redox et ainsi augmenter sa part dans la réaction d'insertion/désinsertion du Li ; et deuxièmement la présence de F permet d'éviter l'oxydation des liaisons O-O en les remplaçant par des liaisons O-F qui sont plus difficiles à oxyder et ne peuvent pas conduire à un départ sous forme gazeuse. En outre, l'oxydation de l'oxygène étant la source d'une partie de la capacité, la limiter revient à limiter la capacité du matériau. Cependant la réduction de la valence du métal de transition permet d'accéder à plus d'oxydation de sa part, et ainsi compenser cet effet. Le matériau final obtiendrait donc une capacité similaire mais avec une meilleure cyclabilité. Un schéma de cette optimisation est présenté en Figure 31.

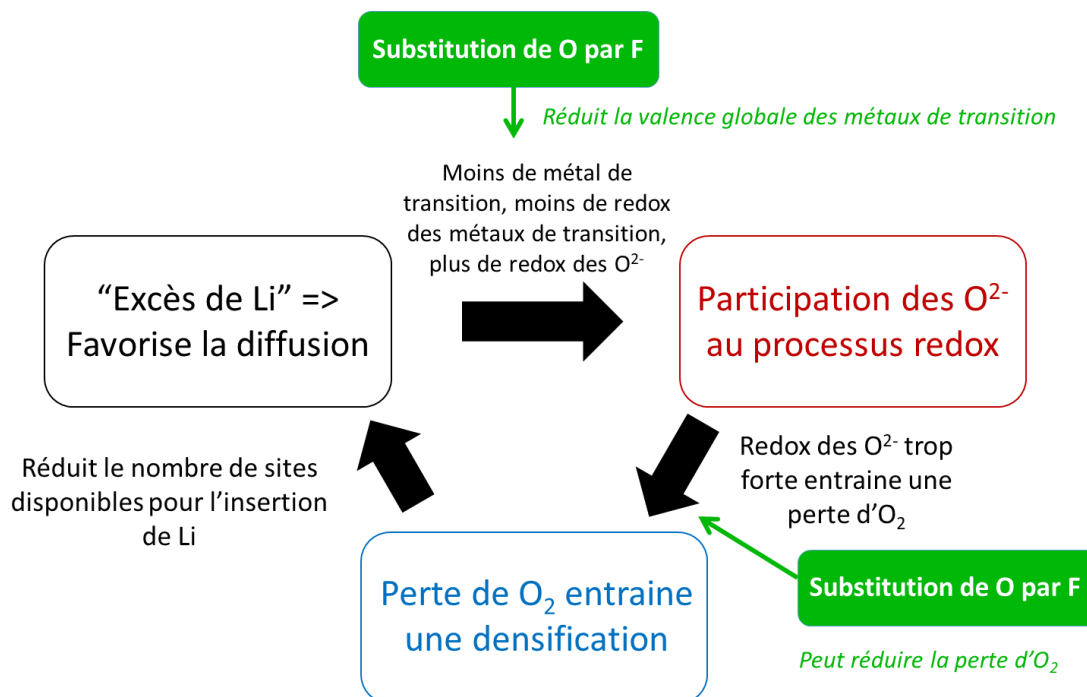


Figure 31 : schématique des effets de la substitution de l'oxygène par le fluor

Encore une fois cette théorie a été testée et prouvée expérimentalement à plusieurs reprises [110], [111], [112],[113]. On peut voir une liste non-exhaustive regroupant plusieurs matériaux vérifiant cette théorie en Figure 32.

Composition de la cathode	Capacité (mAh.g ⁻¹)	Référence
Li _{1,2} Mn _{0,6+0.5x} Nb _{0,2-0.5x} O _{2-x} F _x (x=0; 0,05; 0,1; 0,15)	233-272	[112]
Li ₂ VO ₂ F	350	[113]
Li _{1,9} Mn _{0,95} O _{2,05} F _{0,95}	280	[114]
Li _{1,2} Ti _{0,35} Ni _{0,35} Nb _{0,1} O _{1,8} F _{0,2}	275	[115]
VO ₂ F	262	[116]
Li _{2,1} Ti _{0,2} Mo _{0,7} O ₂ F	265	[117]
Li _{1,19} Ni _{0,59} Nb _{0,22} O _{1,46} F _{0,54}	280	[108]
Li _{1,13} Ni _{0,57} Nb _{0,3} O _{1,75} F _{0,25}	265	[108]

Figure 32 : tableau récapitulatif des performances de certains oxyfluorures de structure rocksalt désordonnée

Par exemple, on constate sur la Figure 33 qu'après fluoration l'allure des courbes de cyclage ne présente plus (ou très peu) la rupture de pente caractéristique de la contribution de l'oxygène, et ce tout en conservant une capacité totale similaire.

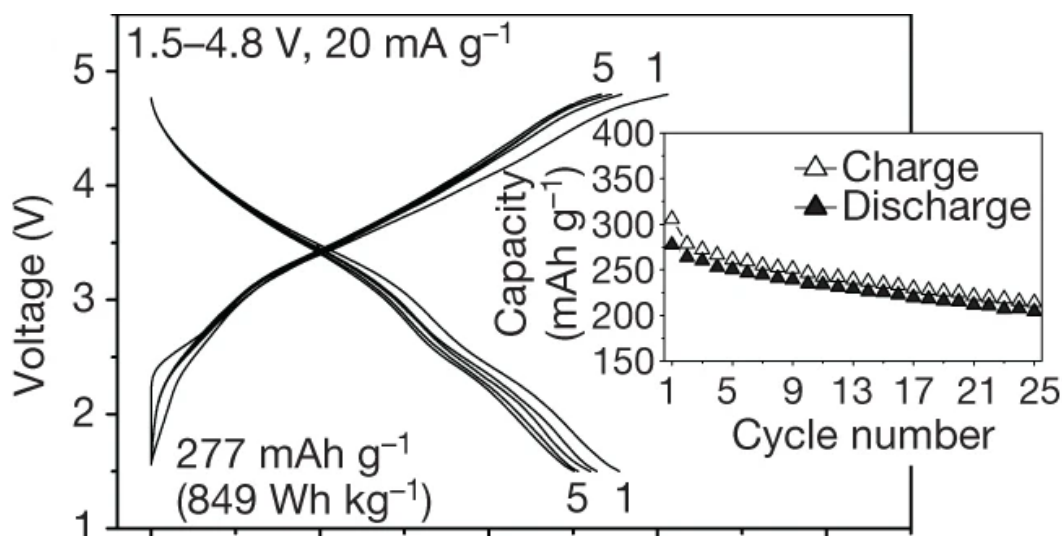


Figure 33 : cyclage d'une rocksalt désordonnée $\text{Li}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2\text{F}$ [110]

Malgré cette amélioration certains problèmes demeurent, en particulier en ce qui concerne la synthèse de ces composés qui sont en général métastables et demandent des conditions extrêmes pour leur formation. Le plus souvent la mécanosynthèse est la voie privilégiée pour l'obtention de telles structures, ce qui malheureusement conduit à des structures imparfaites, elles peuvent présenter des lacunes, des inhomogénéités de composition et généralement sont d'une faible cristallinité. Dans cette thèse nous explorerons l'impact de la fluoration en se concentrant sur la synthèse dite tout solide (par traitement thermique), qui est en particulier la voie privilégiée pour les synthèses industrielles.

VI. Conclusion

Les batteries prennent de plus en plus de place dans notre vie de tous les jours et leur capacité s'est vue démultipliée en l'espace de quelques années. Cependant cette rapide évolution se confronte à plusieurs problèmes d'ordre technique, économique, politique, etc..., l'une des premières limitations étant la capacité des électrodes positives. Les électrodes les plus courantes sont les structures lamellaires à base de nickel ; les stratégies d'amélioration de ces dernières passent généralement par l'augmentation du taux de nickel. Cette stratégie arrivant à ses limites (avec des matériaux à quasiment 100% de taux de Nickel), il est nécessaire pour continuer d'accroître la densité d'énergie des batteries de se tourner vers des matériaux en rupture. La famille des oxydes lamellaires Li-rich promet une alternative intéressante permettant à la fois de s'affranchir de l'utilisation du cobalt mais également d'augmenter les capacités des matériaux. Ces composés ont bénéficié d'une grande attention mais les problèmes de chute de potentiel et de migration des cations n'ont à l'heure actuelle pas de solution. Les composés Li-rich désordonnés qui sont le sujet de cette thèse ne semblent pas être soumis à ces limitations et donc leur étude offre un potentiel très intéressant pour la recherche et l'innovation. Ceci étant, ce type de matériaux pose un certain nombre de problèmes, notamment une dégradation en cyclage à cause d'une réactivité de l'oxygène. La fluoration est une des solutions d'optimisation

pressentie pour résoudre ces difficultés. La synthèse de ces composés est particulièrement difficile et se fait généralement par des voies de mécanosynthèse qui compliquent le plus souvent la reproductibilité et l'analyse de leurs propriétés.

Le but de cette thèse est d'explorer la synthèse et les propriétés électrochimiques des structures rocksalt désordonnées riches en lithium et en particulier l'impact de la fluoration sur ces dernières.

Au vu de l'étude de matériaux comparables dans littérature, nous avons choisi d'étudier la composition $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$. La synthèse du matériau pur fait l'objet d'un chapitre de cette thèse. En effet, nous avons vu au cours de cette revue de la littérature que différentes techniques de synthèses sont utilisées comme la mécanosynthèse ou la synthèse solvothermale. Dans le cadre d'un procédé industriel, la synthèse tout solide est privilégiée car elle est simple et permet une bonne reproductibilité et homogénéité du matériau c'est donc l'approche qui a été choisie dans cette thèse dans le contexte de la collaboration avec le fabricant de matériaux de batteries Umicore.

Nous avons également insisté dans cette étude bibliographique sur le fait que l'étude d'un matériau passe par un système électrochimique complet qui consiste en un assemblage complexe de beaucoup d'éléments variant individuellement dans leurs propriétés et compositions et pouvant ainsi affecter le système complet ou interagir entre eux. Dans cette optique, nous avons choisi de fixer le plus de paramètres possibles comme l'électrode négative, le séparateur ou l'électrolyte utilisé. Nous avons cependant pour des raisons de réactivité dû porter une attention particulière à la formulation des électrodes. Dans un même temps, nous avons pu constater à travers la littérature que certaines propriétés ou traitements du matériau sont particulièrement importants en ce qui concerne les propriétés électrochimiques finales telles que la taille des particules, la présence ou non d'un revêtement ou le dopage. Pour ces raisons un chapitre sera consacré à l'optimisation de la synthèse et de la mise en forme du matériau actif.

Enfin, en ce qui concerne la fluoration, nous avons choisi de favoriser l'étude des hauts taux de fluoration pour mieux en discerner l'impact, ce qui correspond à des compositions allant jusqu'à $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$. Cela permet ainsi de comparer les matériaux en gardant les quantités de Li, Nb et Mn identiques et de se concentrer sur l'impact du Fluor qui fera l'objet du dernier chapitre.

Chapitre II : Equipements et méthodes

I. Synthèse tout solide

La synthèse dite tout solide est la méthode la plus largement utilisée pour la préparation de solides polycristallins à partir d'un mélange de précurseurs solides. Des solides qui ne réagissent pas ensemble à température ambiante sur des échelles de temps normales peuvent être soumis à des températures beaucoup plus élevées pour qu'une réaction chimique se produise. Les facteurs dont dépendent la faisabilité et la vitesse d'une réaction à l'état solide comprennent les conditions de réaction (atmosphère, température), les propriétés structurales des réactifs (structure cristalline), la surface spécifique des solides, leur réactivité et le changement d'énergie libre thermodynamique associé à la réaction (réaction favorable thermodynamiquement) [118], on parle généralement de barrière thermodynamique. La vitesse de diffusion des éléments au travers d'un cristal (ou d'un cristal à l'autre) est également favorisée par la température élevée.

A. Four tubulaire

Le four tubulaire utilisé est un four MTF 12/38/850 de la marque Carbolite®, le montage comprend un tube hôte en quartz auquel peut être relié un système de contrôle de l'atmosphère permettant de travailler sous argon (Ar), argon hydrogéné (Ar +H₂ 5%) ou oxygène (O₂). Ce système permet d'atteindre 1000°C en utilisation constante (1100°C pour un traitement inférieur à 1h). Les montées en température se font dans la limite de 5°C/min au maximum et 0,1°C/min au minimum. Les descentes en température peuvent être contrôlées dans le cas des descentes lentes, en effet, la descente en température s'effectue par dissipation par convection avec l'air extérieur, ainsi les descentes plus rapides seront limitées par les facteurs physiques du laboratoire. Un exemple de ce type de four est proposé en Figure 34



Figure 34 : montage de four tubulaire

B. Four à moufle

L'utilisation des fours tubulaires limite malheureusement la quantité de précurseurs utilisés pour plusieurs raisons. Premièrement la hauteur du creuset utilisé est contrainte par leur géométrie et leur zone de chauffe homogène est restreinte. Pour résoudre ce problème, un système de four à moufle carbolite® CWF 11/13 est utilisé dans le cadre de cette thèse. Cependant au contraire des fours tubulaires, le contrôle de l'atmosphère n'est pas assuré par ce type de fours. La vitesse de chauffe est limitée aux valeurs de 0,1 à 10°C/min ; la vitesse de refroidissement peut être contrôlée pour une descente lente (de l'ordre de quelques degrés par minutes), le four ne possédant pas de système de refroidissement interne, celui-ci s'effectue par dissipation par convection avec l'air extérieur.

C. Pyrolyse de spray

La pyrolyse de spray est une technique qui permet un traitement thermique dont les durées de chauffage et de refroidissement sont considérées comme extrêmement rapides (flash), de l'ordre de quelques minutes. Ce genre d'équipement est généralement fabriqué sur mesure en fonction des besoins mis en jeu. Il présente généralement un échantillonnage associé à un vecteur qui entraîne l'échantillon à travers une zone de chauffe jusqu'à un point de collecte ou de mise en forme. Un exemple de montage mis en œuvre est présenté en Figure 35.

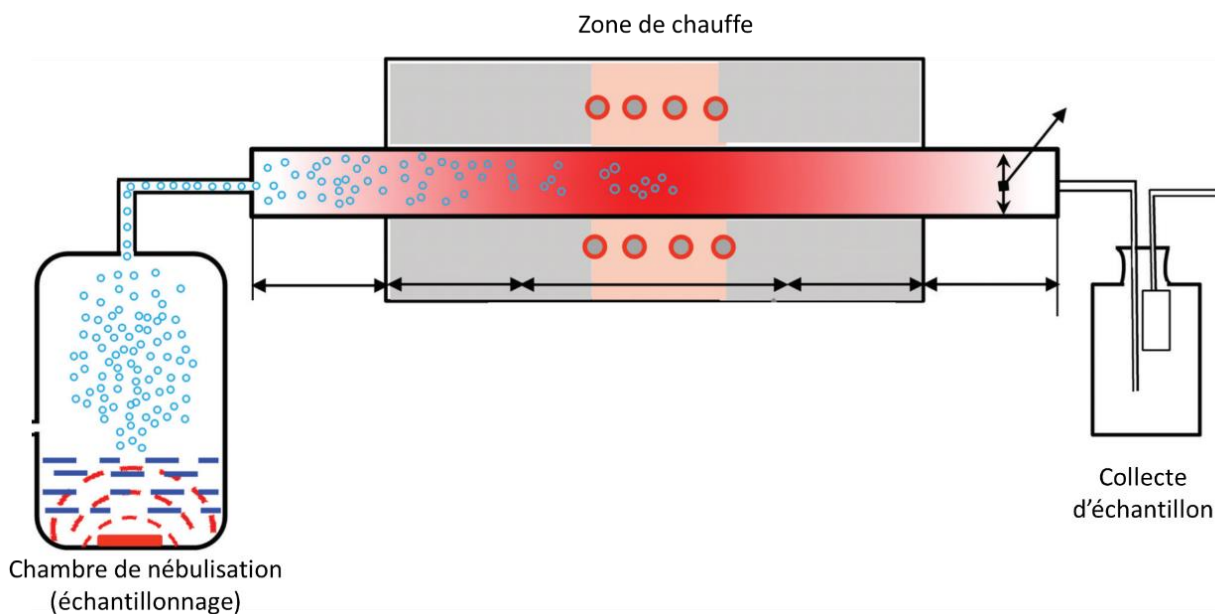


Figure 35 : schéma de montage de pyrolyse de spray [119]

D. Creusets

La calcination nécessite un contenant permettant d'atteindre la température requise pour la synthèse sans se dégrader, en gardant une intégrité physique et sans avoir d'interaction avec le contenu. Il existe plusieurs matériaux de creusets présentant des caractéristiques propres à chacun : température maximum d'utilisation, porosité, inertie chimique, contamination atomique. Différentes géométries peuvent être utilisées pour s'adapter à la quantité à synthétiser ou à la forme du four. En fonction des synthèses pratiquées les matériaux utilisés dans cette thèse se trouvent parmi les suivants : l'alumine (Al_2O_3), la magnésie (MgO), le carbone vitreux (C) et le platine (Pt).

II. Broyage et homogénéisation

La finalité d'un broyage peut être à la fois la réduction de la taille des particules et/ou leur homogénéisation. En effet, on a pu le voir notamment pour les réactions par voie tout solide, les temps de diffusion sont longs et donc une homogénéisation pré synthèse peut présenter un intérêt. Une réduction de taille des particules peut être désirable pour les mêmes raisons car elle permet un mélange des particules plus intime. Ces raisons ne sont pas exhaustives et le broyage est un outil important de la chimie des matériaux car c'est une manière de contrôler la granulométrie.

A. Mortier automatique

La première manière de broyer (et d'homogénéiser) un matériau ou un mélange de poudres est classiquement d'utiliser un mortier et un pilon. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un mortier et un pilon en agate (SiO_2) qui a une grande résistance sur l'échelle de Mohs et donc une grande résistance à l'usure. L'agate possède aussi une certaine inertie chimique vis-à-vis d'une majorité d'éléments.

Si la réduction de taille est possible au moyen d'un mortier classique, elle reste mineure et souvent ces mortiers servent plutôt de mélangeur grossier. Nous avons utilisé un équipement similaire, un mortier automatique Retsch RM200. La pression appliquée à la poudre à broyer est largement supérieure à celle d'un mortier manuel et est contrôlable, ce qui permet une réduction de taille avec une très bonne reproductibilité.

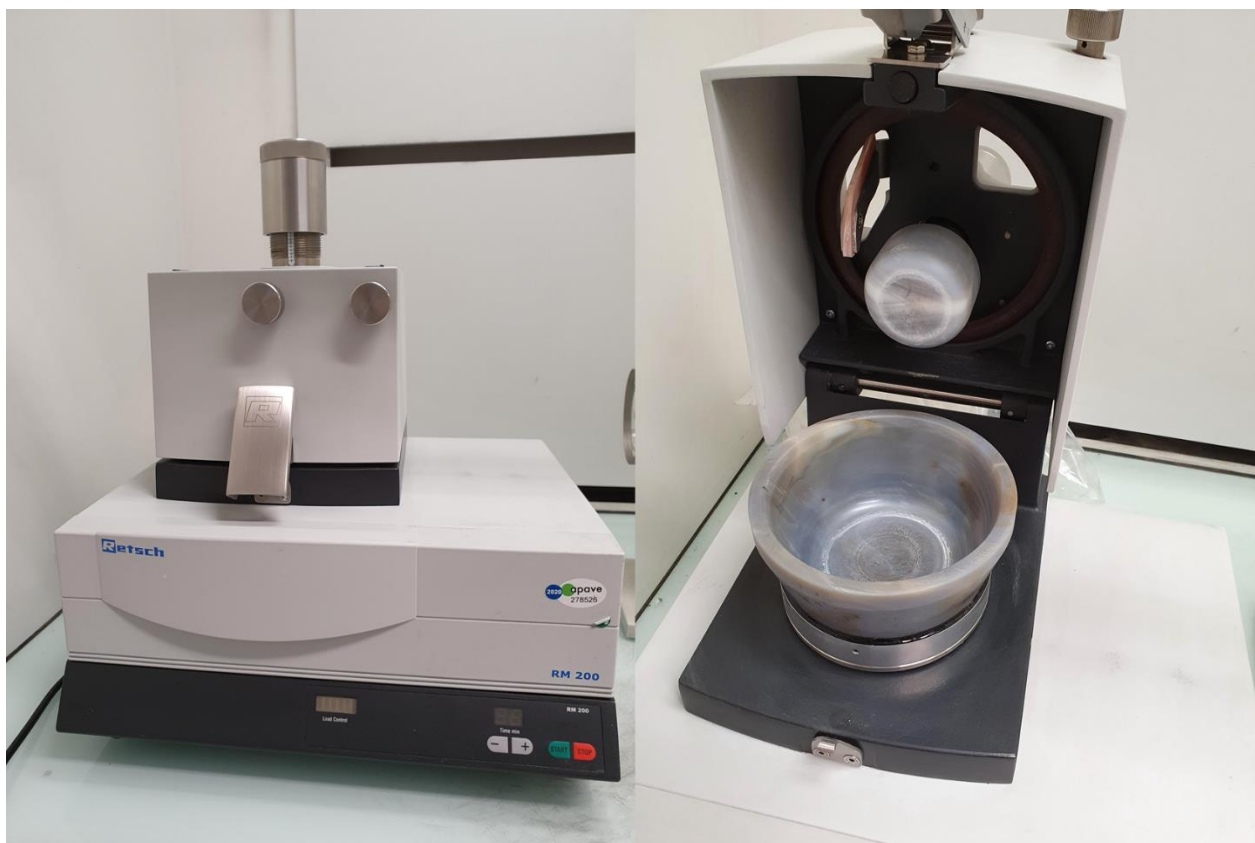


Figure 36 : photos d'un mortier automatique Retsch

B. Broyeur à billes

Les mortiers automatiques ne permettent cependant pas de réduire la taille des particules à des valeurs inférieures à $10\mu\text{m}$. Pour ce faire des systèmes plus énergétiques sont nécessaires. Les broyeurs à billes sont les systèmes utilisés dans le cadre de cette thèse pour remplir ce rôle. Ces broyeurs se composent d'une enceinte dans laquelle un moteur fait tourner une roue solaire sur laquelle sont fixés un bol de broyage et son contrepoids. Les matériaux à broyer ou à homogénéiser sont placés dans un bol de broyage rempli de billes issues du même matériau que le bol. Une fois rempli, le bol de broyage est placé sur la plateforme de fixation et agité selon 2 modes de broyage : centrifuge et planétaire. En broyage centrifuge seule la roue solaire est en rotation (généralement entre 200 et 500 tr/min), ceci transfère une force centrifuge aux billes et aux matériaux qui force leur écrasement contre les parois du bol. En broyage planétaire, la plateforme de fixation est, elle aussi, animée d'un mouvement de rotation (inverse de la roue solaire) ce qui transfère un mouvement d'agitation chaotique aux billes et matériaux comme on l'observe sur la Figure 37. Cette technique permet de favoriser la mobilité des billes (et donc leur énergie cinétique) ainsi que de favoriser les collisions. La technique de broyage centrifuge est donc plus adaptée à la réduction de taille des particules et l'homogénéisation, alors que le broyage planétaire est plus adapté à l'apport d'énergie.

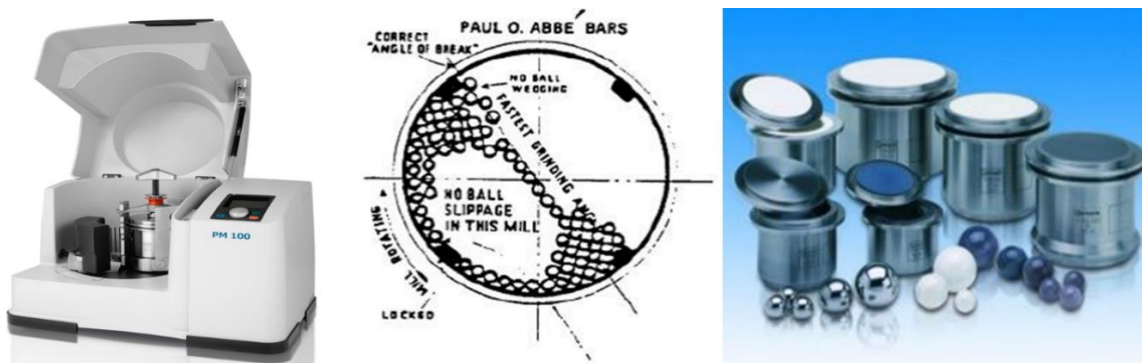


Figure 37 : montage de broyeur à billes [120]

Les principaux paramètres qui peuvent être modifiés et qui affectent le broyage sont : la vitesse de rotation, la taille des billes, la densité des billes et enfin la durée de broyage.

Un des problèmes les plus classiques de l'utilisation de broyeurs à billes est le colmatage. En effet, les forces de pression et plus largement l'énergie mise en jeu dans l'utilisation des broyeurs à billes, permettent d'un côté la rupture de fortes liaisons mais aboutissent également à la création de certaines autres. Un phénomène de coalescence des particules entre elles ainsi qu'avec toutes les surfaces libres apparaît et peut s'accumuler dans les zones de vide ou de faible passage (par exemple les angles du bol, le couvercle, etc...), c'est le colmatage. Pour résoudre ce problème, plusieurs solutions sont possibles, les plus courantes s'appuient sur l'utilisation de lubrifiant ou d'un solvant.

Les deux modèles de broyeurs utilisés dans le cadre de cette thèse sont :

- RETSCH Planetary Ball Mill PM 100
- RETSCH Centrifugal Ball Mill CM 100

C. Granulomètre

Nous avons expliqué précédemment que la granulométrie joue un rôle majeur dans les propriétés des particules, il est donc nécessaire de pouvoir la contrôler et donc d'avoir une méthode pour la mesurer de manière représentative. Si certaines méthodes telles que l'imagerie électronique permettent d'accéder à une mesure de la taille des particules, le nombre de particules à mesurer pour obtenir un résultat statistiquement pertinent est trop important pour être réalisable.

Pour obtenir de tels résultats nous utilisons un granulomètre Malvern mastersizer S model MSS. Cet appareil fonctionne sur le principe de la diffusion laser. Dans une mesure par diffusion laser, un faisceau laser passe à travers un échantillon de particules dispersées et l'intensité de la lumière diffusée est mesurée en fonction de l'angle. Les grosses particules diffusent de la lumière aux petits angles et les petites particules diffusent de faibles intensités aux grands angles, ce que l'on peut voir en Figure 38. Les intensités diffusées sont ensuite analysées pour calculer la taille des particules en utilisant la théorie de diffusion de Mie. La taille des particules représente le diamètre de la sphère équivalente ayant le même volume que la particule.

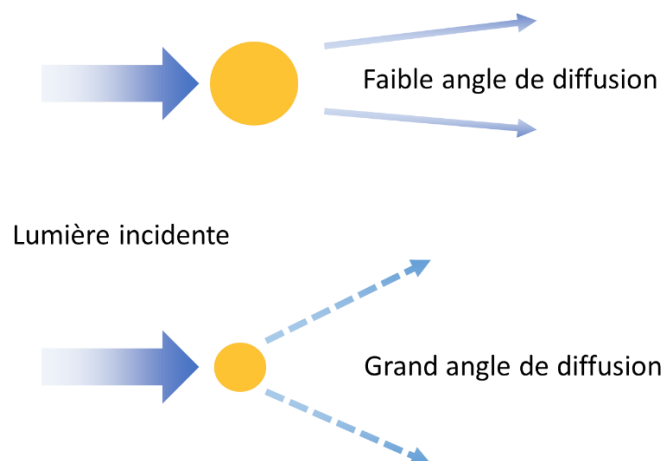


Figure 38 : schéma des angles de diffusion en fonction de la taille des particules selon la théorie de Mie

Cette technique permet de mesurer une grande quantité de particules en un temps réduit rendant réalisable, de manière pratique, une mesure statistique d'une distribution de tailles de particules.

Notre appareil fonctionne avec l'utilisation d'une suspension de poudre dans un solvant dont on fait un blanc. Cette suspension est homogénéisée par une agitation mécanique et peut être soumise à des ultrasons pour permettre de casser les agglomérats et ainsi mesurer efficacement les particules individuelles. On peut voir ce système complet en Figure 39, avec au fond le système principal contenant le laser et la cellule, à droite l'homogénéiseur, à gauche la sonde ultrasonique.



Figure 39 : granulomètre laser

III. Electrochimie

A. Formulation d'électrode

Afin de déterminer les caractéristiques électrochimiques d'un matériau il est nécessaire de le mettre en forme ; ainsi une électrode est formulée. Comme mentionné précédemment, une électrode est constituée généralement de trois éléments : la matière active, un agent conducteur et un liant qui sont déposés sur un collecteur de courant métallique comme on le voit sur la Figure 40.

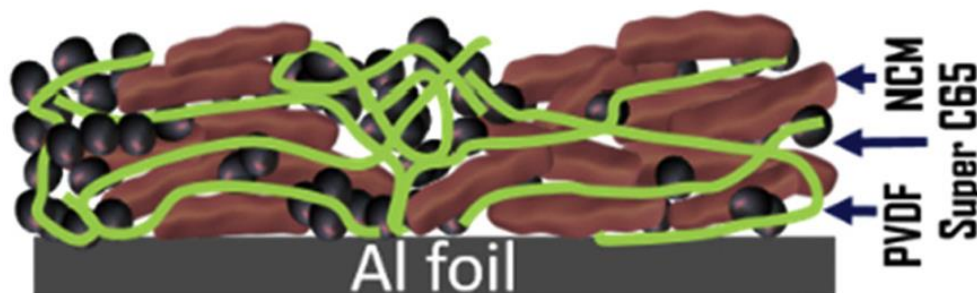


Figure 40 : schéma d'une électrode classique

Cet assemblage permet d'une part d'assurer le contact électronique entre le matériau et le collecteur de courant grâce à l'agent conducteur et d'autre part la tenue mécanique grâce au liant polymère. Enfin, le contrôle de la porosité par une étape de compression permet d'assurer le contact entre le matériau actif et l'électrolyte une fois le système complet assemblé.

De manière classique, dans le cadre de cette thèse, nous parlerons souvent de formulation 80/10/10 correspondant respectivement aux ratios massiques utilisés de matière active/carbone SP/Pvdf. Ce mélange est fait par simple pesée des différents éléments qui sont mélangés manuellement grâce à un mortier et un pilon en agate. De la NMP est ajoutée pour obtenir la consistance de l'encre désirée. L'encre est ensuite étalée sur une feuille d'aluminium de 25 μ m, au moyen d'une racle de 100 μ m d'épaisseur. Cette électrode est ensuite séchée pour évaporer la NMP à 55°C pendant 24h (sous extraction). Des portions d'électrodes (généralement des disques de $\Phi=14$ mm de diamètre) sont découpées puis comprimées sous 10 T.cm⁻² de pression. Ces dernières sont enfin pesées et mesurées pour en déterminer la masse de matière active exacte ainsi que l'épaisseur.

B. Système complet

Une fois les électrodes préparées, il est possible de les assembler en pile bouton pour évaluer les performances électrochimiques. L'assemblage doit se faire en atmosphère contrôlée (boîte à gant) pour préserver le lithium qui réagit fortement avec l'humidité de l'air. L'électrolyte présente les mêmes problèmes de réactivité qui peut conduire notamment à la formation d'acide fluorhydrique (HF). L'atmosphère de la boîte à gants présente donc en général des taux d'eau et d'oxygène inférieurs à 0,1ppm, l'atmosphère reste propice au travail pour des taux allant jusqu'à 20 ppm au maximum.

Le système complet de pile bouton se compose d'un grand capot en acier inoxydable (inox), d'une électrode positive (l'objet du test), d'un viledon (séparateur poreux) qui sert de réserve d'électrolyte, d'un électrolyte de composition EC:DMC:EMC 1:1:1 en masse + 1 M LiPF₆ (noté LPX); d'un séparateur (20 μ m) en polyéthylène/polypropylène (PE/PP) Celgard 2400, d'une électrode négative sous la forme d'une pastille de lithium de diamètre 16mm et d'épaisseur 150 μ m, d'une cale en inox de diamètre 16 mm et d'épaisseur 500 μ m, d'un ressort en inox, d'un joint torique en Téflon et d'un petit capot en inox. Ce montage est représenté dans la Figure 41.

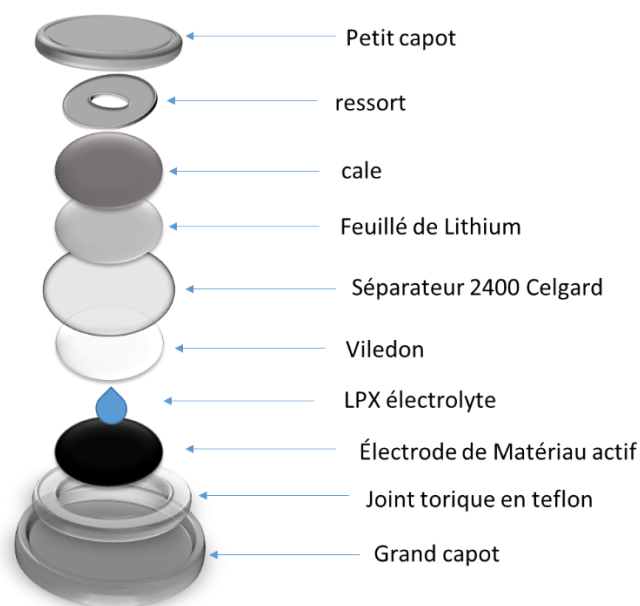


Figure 41 : schéma éclaté d'une pile bouton

IV. Tests électrochimiques

Une fois le système complet formé, il est possible de tester les propriétés électrochimiques grâce à différentes techniques d'analyses.

A. Cyclage Galvanostatique

Le cyclage Galvanostatique est une technique d'analyse qui consiste à soumettre la cellule électrochimique à un courant constant et d'observer l'évolution du potentiel en fonction du temps. C'est la technique privilégiée pour évaluer la capacité d'un matériau.

Dans le cas de l'analyse de matériaux pour le Li-ion, le potentiel de la cellule est mesuré par rapport à un feuillet de Lithium métal utilisé comme contre-électrode, on parle de demi-cellule.

Le fait que le courant appliqué soit constant permet de déterminer, à chaque instant, la quantité de lithium inséré et désinséré dans la structure du matériau à tester. On peut donc en déduire une évolution de la capacité en fonction du potentiel qui, rapportée à la masse de matière active (mAh.g^{-1}), est la manière classique de déterminer les performances électrochimiques d'un matériau comme indiqué en Figure 42. Le courant appliqué est traditionnellement exprimé en fonction de la capacité du matériau : il est soit rapporté à la masse de matériau actif (en mA.g^{-1}), soit noté en régimes de C avec la notation C/n , où C est le courant nécessaire (A) pour cycliser la cellule en 1h sur la base de la capacité théorique du matériau (charge puis décharge) et n un entier.

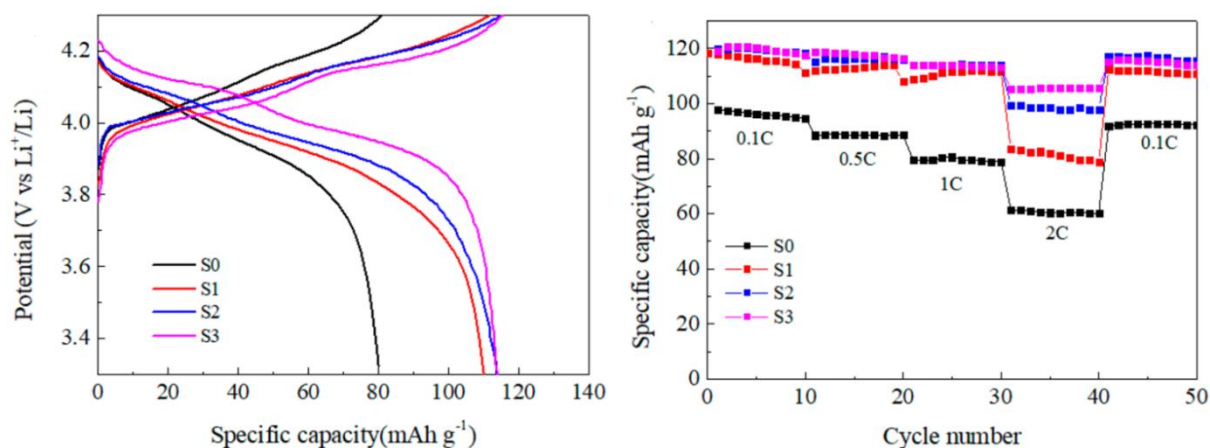


Figure 42 : exemple de cyclage galvanostatique sur plusieurs cycles [59]

Dans notre cas, les matériaux sont évalués avec une capacité théorique de 300 mAh.g⁻¹ ce qui correspond approximativement à une extraction de 85% du Li de la structure. Le régime de cyclage sera précisé en fonction de l'expérience menée.

B. Technique de titrage galvanostatique intermittente (GITT)

La technique de titrage GITT est une technique de mesure électrochimique galvanostatique qui permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les grandeurs liées à la thermodynamique du système pour un matériau considéré, comme les potentiels d'équilibre ou les coefficients de diffusion. Le principe, comme pour un cyclage galvanostatique classique, est d'appliquer un courant constant à la cellule et de mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps. Mais dans le cas spécifique d'une mesure par GITT, ce courant est appliqué de manière intermittente. De faibles pulses de courant sont appliqués à la cellule pendant une brève période puis la cellule est placée au repos le temps que les mécanismes électrochimiques atteignent un état d'équilibre comme le montre la Figure 43.

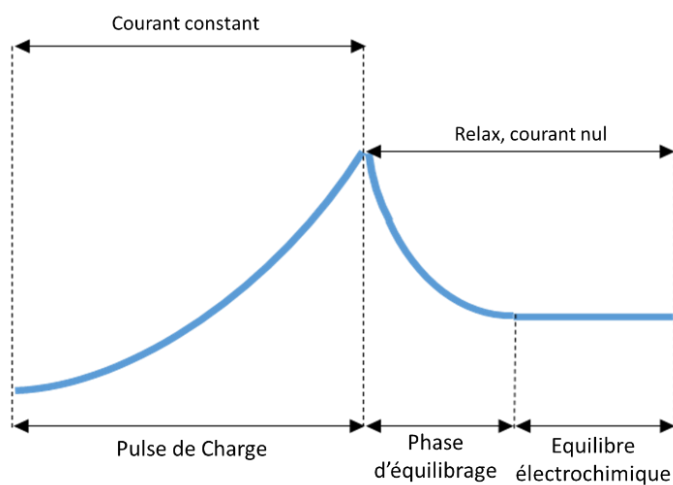


Figure 43 : schéma d'un pulse de charge GITT

Ceci a pour but de réduire l'impact de facteurs parasites indépendants de l'électrochimie qui affectent le potentiel tels que la polarisation due à un mauvais contact électronique ou encore la diffusion du Li dans la structure. Il est également possible de caractériser ces interactions parasites grâce à des modèles physiques. Ainsi, sachant que cette technique permet d'effectuer des mesures entre des états qui s'équilibrent grâce à une diffusion du Lithium, il est possible d'obtenir une valeur du coefficient de diffusion des ions Lithium dans le matériau. Les différents états d'équilibre permettent également de mettre en évidence les évolutions de la structure à travers une rupture de pente ou un plateau.

V. Imagerie

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que la morphologie d'un matériau peut affecter ses propriétés électrochimiques. L'imagerie électronique permet d'étudier la morphologie des particules ainsi que la structure des matériaux. Elle est donc très utile pour interpréter les phénomènes électrochimiques observés.

A. MEB/EDX (Microscope électronique à balayage)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de reconstituer l'image d'un échantillon dont la surface est balayée par une sonde électronique. La matière réagit alors en réémettant des électrons et des rayons X. La détection des électrons et des rayons X réémis permettra respectivement l'obtention d'images et l'analyse chimique du matériau. Les électrons peuvent subir plusieurs types d'interactions. Les images obtenues présenteront des contrastes qui seront fonction de la nature du de la radiation détectée.

- Ils peuvent entrer en collision avec un autre électron présent dans la matière, expulser ce dernier et le remplacer, l'électron expulsé est appelé électron secondaire. La détection de ce type d'électrons est caractéristique de la topographie de l'échantillon.
- Ils peuvent être rééjectés par un noyau d'atome et ressortir de l'échantillon, ils sont alors appelés les électrons rétrodiffusés. Ils proviennent d'une profondeur plus importante dans l'échantillon. De ce fait, la résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera relativement faible, de l'ordre du micromètre ou de quelques dixièmes de micromètre. En revanche, les images réalisées avec les électrons rétrodiffusés bénéficient du fait que ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important d'électrons/protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase (ou contraste chimique).
- Ils peuvent expulser un électron de cœur et créer une lacune dans la couche de valence interne de l'atome. Cette vacance est alors rapidement comblée par un électron des couches de valence externe émettant un rayonnement X (transition radiative) caractéristique de la transition entre ces niveaux d'énergie, et donc caractéristique de la nature de l'atome. Ce rayonnement est utilisé dans les spectroscopies EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy).

- Ils peuvent expulser un noyau de cœur et crée une vacance dans la couche de valence interne de l'atome. Cette vacance est alors rapidement comblée par un électron des couches de valence externe, son énergie est alors transférée à un autre électron des couches externes qui est expulsé hors de l'atome. Ce rayonnement est couramment connu sous le nom d'électron Auger.

Toutes ces interactions ne se produisent pas dans le même volume. La « poire d'interaction » donnée Figure 44, est communément utilisée pour en rendre compte. Le volume d'interaction varie en fonction de l'énergie des électrons incidents (modulée, en pratique, par la tension d'accélération), de la nature de l'échantillon cible et de la taille et focalisation du faisceau incident. La poire d'interaction est d'autant plus grande que la tension d'accélération est élevée, que le numéro atomique et la densité de la cible sont faibles, et que le faisceau d'électrons est étalé. La résolution effective, c'est-à-dire la distance minimale entre deux points pour qu'ils soient séparés sur l'image, dépend du volume d'interaction.

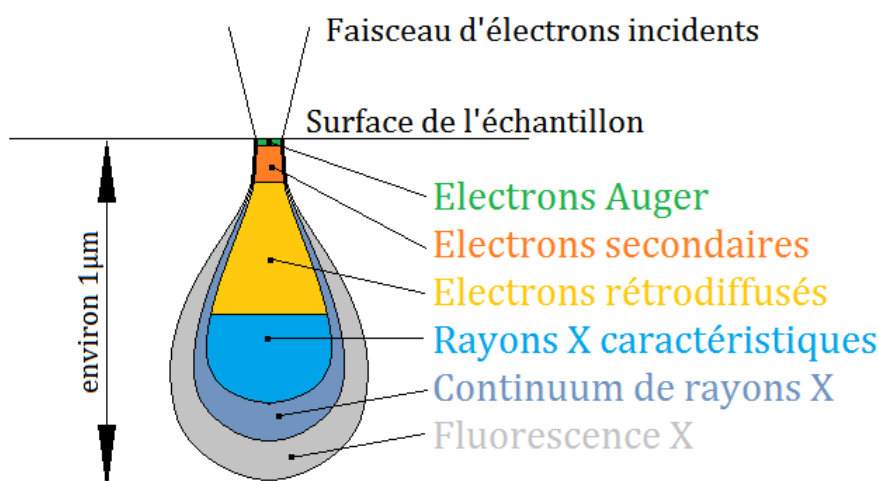


Figure 44 : schéma de la poire d'interaction dans un échantillon MEB

L'équipement utilisé pendant la thèse est le MEB LEO 1530 de Zeiss.

B. MET (Microscopie électronique en transmission)

Le Microscope électronique en Transmission utilisé dans le cadre de cette thèse est un MET Osiris produit par FEI équipé d'une source FEG 200 kV, d'un détecteur de rayons X « super-X » permettant les analyses par spectroscopie de rayons X et d'un Gif quantum SE permettant les analyses par spectroscopie de perte d'énergie des électrons

1. Mode MET

De même que pour le MEB, la microscopie électronique en transmission (MET, ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons émis et la matière à caractériser. Contrairement au MEB, le faisceau d'électrons est parallèle et « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une « image », dont la résolution peut atteindre des valeurs de l'ordre de l'échelle atomique et inférieure. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction.

Une approche grossière consistant à comparer le MET à un microscope optique nous donne une indication sur la résolution atteignable. Les lois de Rayleigh nous indiquent que la plus petite distance de résolution atteignable pour une source de lumière est :

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin\beta}$$

Où δ est la distance de résolution, λ est la longueur d'onde de la source lumineuse, μ est l'indice de réfraction du milieu et β l'angle de collection de la lentille.

En première approximation on peut considérer $\mu \sin\beta$ comme égal à 1 ce qui nous donne une résolution d'environ la moitié de la longueur d'onde de la source. Par exemple une source de photons bleus de longueur d'onde $\lambda=400$ nm aura au maximum une résolution d'environ 200nm

Dans un MET, la longueur d'onde d'un électron dépend de son énergie selon la relation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{1/2}}$$

Ainsi pour notre situation, nous travaillons avec une tension d'accélération de 200 kV, soit une énergie des électrons de 200 keV, une résolution de 0,0025nm, soit bien plus petit que la taille d'un atome. En réalité bien sûr, cette résolution maximale n'a pas de sens réel mais l'ordre de grandeur mentionné reste valide.

L'intensité de la « lumière » générée va, elle, être proportionnelle à la quantité d'électrons générés et correspond donc à l'intensité du courant utilisé, dans notre cas 200nA.

Les différents éléments de l'outil MET dont on retrouve le schéma en Figure 45 sont les suivants :

- L'enveloppe totale cylindrique est appelée la colonne, elle constitue l'enceinte qui maintient le vide et accueille chacun des différents éléments du MET.
- Le canon à électrons est placé tout en haut de la colonne, il génère les électrons avec l'énergie demandée (via la tension d'accélération) et avec une certaine intensité (brillance). Il existe plusieurs types de sources, avec leur avantages et défauts, mais globalement les électrons sont éjectés d'une pointe (métallique ou céramique) sous l'effet d'une forte tension. L'équipement que nous utilisons est équipé d'un canon de type FEG (Field Emission Gun).
- La lentille condenseur (l'équipement peut en comporter plusieurs) a une focale variable et est placée juste sous le canon. Elle permet de donner une forme et une largeur au faisceau. Pour une utilisation en mode MET, le faisceau doit être parallèle.

L'échantillon qui doit être analysé doit être transparent aux électrons. Son épaisseur doit donc être idéalement de l'ordre de la centaine de nanomètres.

- Sous l'échantillon une lentille objectif (l'équipement peut également en comporter plusieurs) sert à focaliser les électrons transmis en fonction de leur angle de sortie (et donc l'angle de diffraction)
- Le diaphragme de lentille objectif est un élément physique placé dans le plan focal image de la lentille objectif et a la forme d'un disque percé en son centre. Il sert à limiter la « lumière » venant de la lentille objectif pour ne recueillir que les électrons désirés, ce choix d'électrons peut varier en fonction de ce que l'on cherche à observer.
- La lentille intermédiaire est une lentille de focalisation variable, elle est placée sous le plan image de la lentille objectif et permet notamment d'agrandir le plan observé. Par sa variabilité, elle permet de fournir une image de l'objet observé (si son plan focal objet est dans le plan image de la lentille objectif) ou de la figure de diffraction de l'objet (si son plan focal objet est dans le plan focal image de la lentille objectif)
- La lentille de projection est une lentille de focale fixe qui permet d'agrandir encore plus l'objet observé.

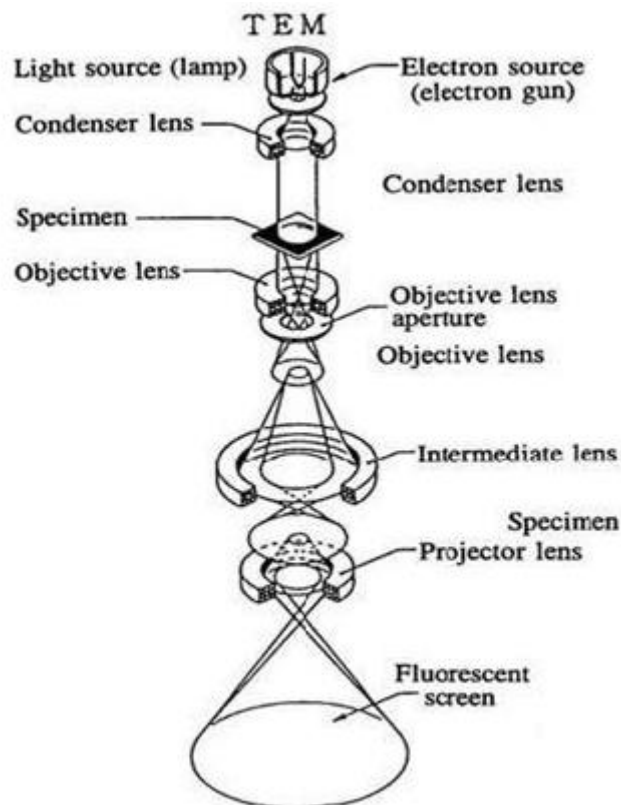


Figure 45 : schéma d'un MET

Grâce à cette combinaison de lentilles, il est possible de passer d'un mode « image » à un mode diffraction par une simple manipulation.

En mode image, on observe sur l'écran (ou une caméra) une image agrandie de l'objet qui résulte de l'interaction des faisceaux transmis et diffractés. Pour être interprétée sans équivoque une image Haute Résolution nécessite donc de recourir à des simulations d'images.

En mode diffraction, l'image obtenue sur l'écran correspond à la figure de diffraction associée à l'objet observé (intersection de son réseau réciproque avec la sphère d'Ewald).

2. Mode STEM/EDX (Scanning transmission electron microscopy)

Comme mentionné précédemment la lentille condenseur sert à contrôler la forme du faisceau après sa sortie du canon. En mode STEM, le système condenseur focalise les électrons en une sonde à la surface de l'échantillon. L'utilisation que l'on peut faire du STEM est différente du MEB pour 2 raisons : la résolution spatiale et l'énergie. Le fait de travailler sur un échantillon très fin (de l'ordre de 100nm) et avec une forte énergie des électrons (200 keV) a pour conséquence de limiter très fortement l'élargissement de la sonde dans l'échantillon. L'analyse peut donc être considérée comme ponctuelle avec une résolution sub-nanométrique. Par conséquent, l'analyse par EDX s'en voit considérablement améliorée par rapport à ce qui peut être réalisé dans un MEB : l'énergie élevée des électrons permet d'exciter les niveaux électroniques de tous les atomes et la faible épaisseur de l'échantillon évite la formation d'une poire d'interaction.

3. EELS (electron energy loss spectroscopy)

Un autre avantage de la Microscopie Electronique en Transmission est la possibilité d'utiliser la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS). Un spectromètre positionné en bas de la colonne (GIF, GATAN) sépare les électrons en fonction des pertes d'énergie qu'ils ont subi en traversant l'échantillon. Ces pertes d'énergie des électrons sont caractéristiques des différents éléments chimiques en présence. Il est ainsi possible de réaliser non seulement des analyses élémentaires mais également d'étudier la structure électronique des matériaux et en particulier de déterminer les degrés d'oxydations des différentes espèces. La spectroscopie EELS est particulièrement adaptée à l'étude des éléments légers.

VI. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

A. Principe

Le phénomène de diffraction est une interaction particulière entre la lumière et la matière qui se produit lorsqu'une onde lumineuse rencontre un obstacle de la même taille que sa longueur d'onde. La propagation de l'onde interfère avec l'objet pour former des interactions constructives et destructives. Ce principe peut être appliqué à un matériau cristallin en utilisant des rayons X. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, il est

possible d'observer une diffraction sur un plan cristallin de taille et d'orientation spécifiques pourvu que l'angle et la longueur d'onde le permettent (voir Figure 46). On obtient la relation de diffraction suivante appelée loi de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$, avec d la distance interréticulaire (plan cristallin), θ l'angle entre la source lumineuse et la surface de l'échantillon (plan de référence), n un entier (ordre de réflexion) et λ la longueur d'onde de la source lumineuse.

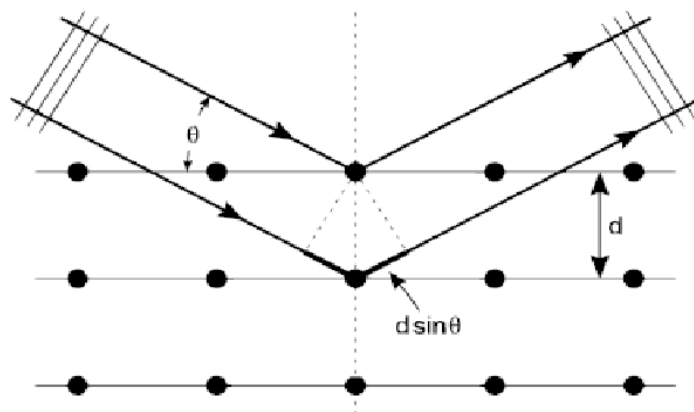


Figure 46 : schéma de diffraction sur plan cristallin

B. Equipement

Différents paramètres peuvent varier selon l'équipement utilisé. Dans notre cas, nous utilisons un diffractomètre BRÜKER D8 Advance en montage θ - 2θ avec les conditions suivantes :

- tube avec anticathode au cuivre : $\lambda K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ - $\lambda K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$
- tension : 40 kV – Courant : 30 mA (en conditions standard)
- détecteur rapide LynxEye Ouverture 3°
- filtre au Ni pour atténuer la raie $K\beta$
- pas de monochromateur
- fente de divergence : 2 mm (en conditions standard)
- fente anti-diffusion : 8 mm

Ces paramètres doivent être connus pour le traitement correct des données recueillies, mais ne constituent pas des paramètres limitants du système et peuvent donc être modifiés en fonctions des besoins et des possibilités techniques.

C. Analyse de poudre

L'analyse de matériaux par DRX peut se faire par l'analyse de monocristaux ou l'analyse de poudre polycristalline. Dans une poudre d'échantillon, l'orientation des plans cristallins varie de manière aléatoire de telle sorte que pour un angle donné une famille de plans (parallèle entre eux) diffracte (loi de Bragg). Ainsi, lors d'une analyse, on obtient un diffractogramme où l'intensité détectée est

exprimée en fonction de l'angle de diffraction (θ). A partir de ce diffractogramme, on peut déterminer le type de structure en étudiant la position des pics ainsi que leur allure et leur intensité. En utilisant une base de données il est possible de déterminer la nature du matériau formé. Dans notre cas nous utilisons les Fiches de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) : base de données PDF-4.

Dans le cadre de la thèse, l'analyse DRX nous sert d'analyse de routine pour confirmer l'obtention de la phase rocksalt désordonnée désirée. En effet, la théorie de diffusion garantissant aux matériaux de type rocksalt désordonnés la conduction des ions lithium n'est valide qu'avec cette structure. L'obtention systématique de la structure rocksalt désordonnée est donc un facteur indispensable de cette étude sachant qu'en l'absence de celle-ci, la conduction du lithium ne peut être ni assurée, ni même expliquée si elle existe malgré tout.

Le protocole utilisé pour l'analyse DRX varie selon la nature de l'échantillon à tester. Malgré tout, la totalité des échantillons testés l'est sous forme de poudre. On peut mentionner les cas les plus courants suivants :

- La poudre n'est pas sensible à l'air et disponible en grande quantité (plusieurs grammes). La poudre est placée dans une coupelle en quartz dont la hauteur s'inscrit précisément dans le plan de référence du goniomètre. L'échantillon est balayé entre 10 et 85° pour l'angle 2θ avec un pas de 0,02° la durée de comptage par pas pour la détermination de l'intensité est de 0,9s.
- La poudre est sensible à l'air et disponible dans de grandes quantités (plusieurs grammes). Elle est placée dans une coupelle en quartz mais est préparée sous atmosphère contrôlée en boîte à gants, puis elle est recouverte d'une feuille de Kapton® de 5 μ m bordée d'adhésif Kapton® pour maintenir l'étanchéité. Dans ce cas le balayage en angle est le même mais le temps de comptage par pas est doublé pour compenser la perte d'intensité par absorption du Kapton®.

D. DRX *in situ*

Le cyclage électrochimique d'un matériau peut entraîner la modification de sa structure lors de l'insertion ou désinsertion du Lithium. Pour suivre ces évolutions dans le temps et mieux comprendre les mécanismes en jeu, nous utilisons les mesures DRX *in situ*. Cette méthode consiste à placer la cellule d'analyse électrochimique au sein d'un système d'analyse DRX pour permettre d'effectuer parallèlement l'une ou l'autre des analyses. Cette technique a pour avantage de réduire de manière significative la charge de travail pour la mise en forme d'échantillon pour l'analyse de plusieurs niveaux de charge. Cela permet également de faire plusieurs analyses sur le même matériau en s'affranchissant de la variabilité de la cellule (grammage, formulation, etc...). Dans notre cas la cellule d'analyse DRX *in situ* se présente comme suit en Figure 47.

La cellule se présente comme une cellule électrochimique en pile bouton, à ceci près que la base est composée d'un empilement d'une fenêtre de Béryllium (Be) et d'un feuillet protecteur en aluminium (3 μ m). En effet, le Béryllium risque de s'oxyder au contact de l'électrolyte pour une tension au-delà de 4V. Ces 2 éléments sont primordiaux au bon fonctionnement de la cellule mais ont pour effet d'absorber une grande partie des rayons X générés pour l'analyse rendant nécessaire l'utilisation d'un temps de comptage long. Le cœur de la cellule se compose d'une « électrode » positive qui ne contient qu'un mélange de poudre de matière active et de carbone SP (agent conducteur). En général, un mélange 75/25 en masse est utilisé (mais les ratios peuvent être adaptées selon les besoins). Le liant est éliminé, la fenêtre Be remplace le collecteur de courant et le séparateur utilisé est en fibres de

verre (Wattman). Le reste de la cellule fonctionne de la même manière qu'une pile bouton et est également préparée en boîte à gant sous atmosphère Ar. Le programme de cyclage classique pour ce type d'analyse est un cycle de charge/décharge en GITT à C/50 (soit 6 mA.g^{-1} pour une capacité théorique de 300 mAh.g^{-1}).

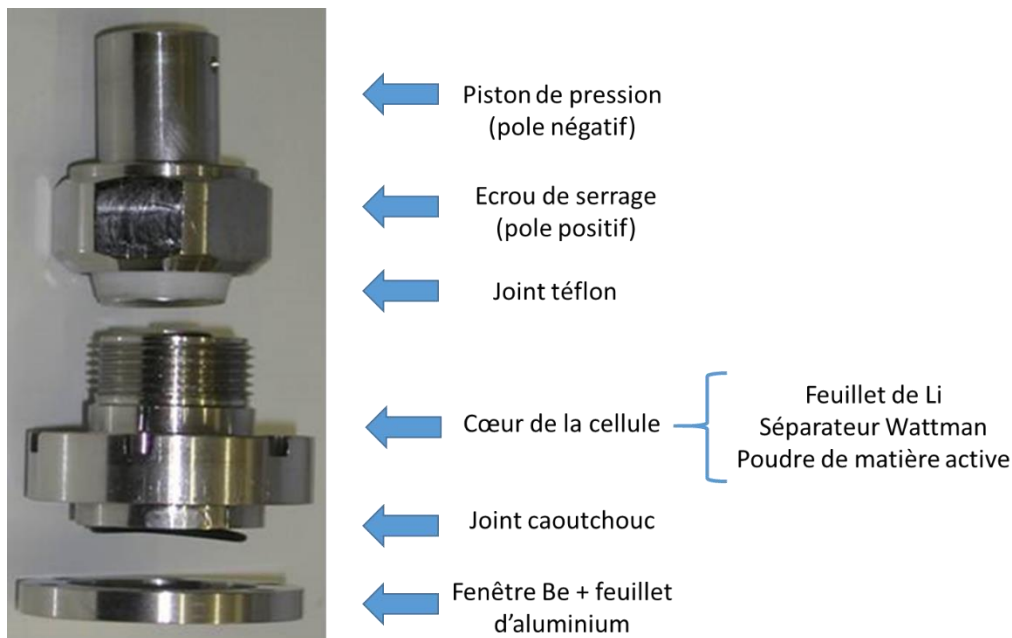


Figure 47 : photo détaillée de la cellule in situ DRX

L'utilisation de la GITT est ici un peu particulière. Elle permet d'instaurer un temps de repos pendant lequel l'analyse DRX peut être conduite sur un état d'équilibre. Ainsi le cyclage se fait sur 3h entre 4,8V et 1,5V avec 4h de temps de repos ; l'analyse DRX se fait sur 3h après la 1^{ère} heure de repos, entre 10 et 85° (2Θ) avec un pas de 0,02 et un temps de comptage de 2,9s par pas. Une représentation schématique est illustrée en Figure 48.

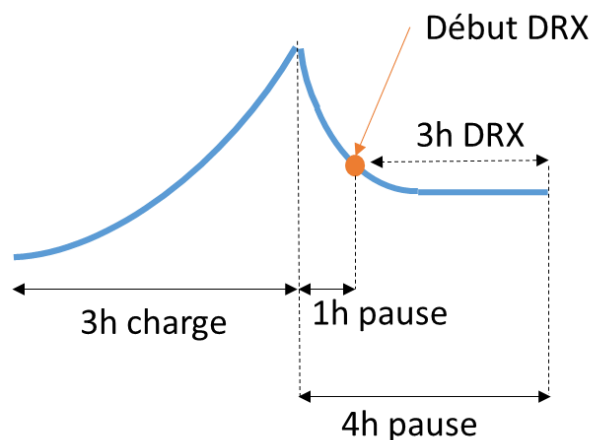


Figure 48 : Schéma représentatif du test électrochimique appliqué lors d'une analyse DRX in situ

E. Affinement

En complément de l'analyse de routine associée à l'analyse du diffractogramme, il est possible d'obtenir des données structurales du cristal analysé grâce à des techniques d'affinement.

1. Pattern Matching

L'affinement classique de pics de diffraction (aussi appelé pattern matching) s'appuie sur les caractéristiques de l'appareil utilisé et sur des modèles de réseaux de Bravais. Cette technique nécessite de connaître grossièrement les paramètres de maille et le groupe d'espace de la structure à affiner. Les intensités des pics ne sont alors pas reliées à la composition du matériau ou à la position des atomes mais simplement calculées par la relation suivante :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \cdot \Omega_{ik}$$

Avec

- y_{bi} L'intensité du bruit de fond au pas de mesure i
- $\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ la forme du pic k à l'angle de Bragg $2\theta_k$
- I_k L'intensité intégrée de la k^e raie du diffractogramme

Les intensités sont modifiées par itération jusqu'à obtenir la correspondance avec les résultats expérimentaux (affinement) selon la formule suivante :

$$I_k(n+1) = \sum_i I_k^{calc} \cdot \Omega_{ik} \cdot \frac{y_i - y_{bi}(n)}{y_{ci} - y_{bi}(n)}$$

La position des pics découlant des paramètres de maille, cette méthode nous permet d'obtenir des paramètres de maille affinés ainsi que l'indexation des raies. Cependant les intensités ne sont pas reliées aux positions des atomes et donc il n'est pas possible d'obtenir une résolution structurale. Cet affinement permet néanmoins d'établir les bases de cette résolution.

2. Affinement Rietveld

Cette méthode d'affinement développée par le chercheur éponyme [121] repose sur l'affinement du diffractogramme comme la somme de toutes les composantes individuelles de Bragg (hkl). La position des raies doit être définie préalablement (voir pattern matching) mais l'intensité des raies est calculée à partir d'un modèle structural approché. De même que précédemment, les résultats sont comparés aux données expérimentales en chaque point par itérations successives. Chaque itération vient modifier les paramètres du modèle pour minimiser le résidu M (écart entre théorie et expérimental) qui est mesuré par :

$$M = \sum \omega_i (y_i - y_{ci})^2$$

Avec

- y_{ci} l'intensité calculée au i^e pas du diffractogramme
- y_i l'intensité observée (expérimentalement) au i^e pas du diffractogramme
- ω_i la pondération statistique du i^e pas, $\omega_i = \frac{1}{y_i}$ lors d'un affinement par la méthode des moindres carrés en considérant que l'unique source d'erreur est due à la statistique de comptage obéissant à une loi de Poisson

Le logiciel Fullprof [122] nous permet de calculer l'intensité en chaque point comme la somme des contributions de chaque facteur. De même que pour le pattern matching, chaque itération de calcul vient modifier les paramètres choisis jusqu'à obtenir la meilleure correspondance possible entre l'intensité calculée et l'expérimentale. Les facteurs de contribution sont les suivants :

- Le facteur d'échelle, le bruit de fond
- Le décalage du zéro, les paramètres de maille
- Les positions atomiques
- La fonction de profil, l'asymétrie
- Les facteurs d'occupation atomique

Pour mesurer cette correspondance entre les diffractogrammes calculé et expérimental, des facteurs de confiance sont calculés. Les facteurs les plus utilisés sont le facteur de profil R_p , le facteur de profil pondéré R_{wp} , et le critère statistique χ^2 :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Avec :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_i^2}}$$

Et :

- N le nombre de points du diffractogramme
- P le nombre de paramètres affinés
- C le nombre de contraintes
- (N-P+C) le nombre de degrés de liberté

Plus la valeur de ces facteurs est faible plus le résultat est statistiquement pertinent ; χ^2 est égal à 1 dans le cas idéal.

VII. Analyse de surface

L'interaction entre de multiples éléments composant un accumulateur induit l'existence d'interfaces nombreuses, dans cette thèse nous aborderons cette question au moyen notamment de plusieurs méthodes d'analyses.

A. Analyse Infra-Rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Elle s'appuie sur l'interaction lumière-matière dans le cas particulier du rayonnement électromagnétique dit infrarouge allant en fréquence de 400cm^{-1} à 4000cm^{-1} (longueur d'onde $25\mu\text{m}$ à $2,5\mu\text{m}$). On peut également mentionner l'infrarouge lointain ($1000\text{--}25\mu\text{m}$) et le proche infrarouge ($2,5\text{--}0,7\mu\text{m}$).

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Les fréquences de résonance peuvent être, dans une première approche, liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques des terminaisons. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière.

Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupes chimiques. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique. Il est donc possible de comparer des spectres expérimentaux à des bases de données. Dans cette thèse nous utilisons NIST2017 pour la base de données et l'appareil est un Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific

B. Analyse acido-basique

Le titrage acido-basique est une technique d'analyse qui permet de déterminer la quantité d'acide ou de base présente dans un échantillon. Elle se fait dans un milieu aqueux et grâce à l'intermédiaire d'une solution titrante de concentration connue précisément. Elle se base sur le fait qu'en milieu aqueux un acide fort se dissocie pour former l'espèce H_3O^+ , que les bases fortes se dissocient pour former HO^- , et que $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Le pH de la solution (soit $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$) peut être mesuré en fonction de la quantité de solution titrante ajoutée à la solution titrée.

En ajoutant progressivement la solution titrante à la solution titrée, le pH se rapproche du point d'équilibre entre espèce acide et espèce basique (pK_a) avant de repartir dans le sens opposé. Ceci crée un point d'inflexion dans la courbe qui traduit le volume équivalent vérifiant la relation $C_A V_A = C_B V_B$, avec respectivement C_A , C_B les concentrations des solutions titrante et titrée, et V_A , V_B les volumes de solutions titrante et titrée à l'équivalence. La seule inconnue du système (C_B) peut alors être déterminée.

Une des utilisations qui peut être faite de ce genre de titrage dans le cadre de cette thèse est de quantifier les espèces carbonates en surface d'un matériau.

C. Analyse BET

L'analyse dite BET (pour Brunauer, Emmett et Teller) repose sur la propriété qu'ont les solides de fixer des molécules sur leur surface. Ces interactions sont généralement électrostatiques et donc faibles mais également réversibles. Ces phénomènes dépendent de plusieurs facteurs thermodynamiques, cinétiques et chimiques. Un des intérêts de cette méthode est de permettre de mesurer une surface développée en contrôlant respectivement ces différents paramètres et en mesurant la quantité de molécules adsorbées.

En particulier, la méthode peut être appliquée à un échantillon à tester en mesurant une quantité de molécules de gaz adsorbées. La quantité adsorbée évoluant en fonction de la température et de la pression partielle du gaz, il est possible de tracer un isotherme d'adsorption liant la masse de gaz adsorbée à la pression partielle. Dans le cas d'un gaz connu, en général $N_{2(g)}$, le volume de gaz peut être relié à sa masse et on obtient alors pour une température donnée la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Avec :

- V est le volume adsorbé à la pression P
- V_m est le volume d'une monocouche
- P_0 est la pression de vapeur saturante de l'échantillon
- C est la constante BET qui est caractéristique de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

De manière pratique, les mesures sont réalisées sur l'appareil de modèle TriStar II du fabricant Micromeritics en utilisant une méthode de cinq points pris pour P/P_0 entre 0,01 et 0,3 après un dégazage à 180 °C jusqu'à 20 mbar. Ce prétraitement permet d'assurer l'absence de molécule sur la surface en début de test. L'évolution du volume de gaz adsorbé permet de remonter à la surface du matériau, en faisant une hypothèse sur la surface occupée par une molécule de diazote on peut calculer une surface à partir de V_m . Une valeur de la surface spécifique en $m^2.g^{-1}$ est alors obtenue.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de rocksalt désordonnées de type oxyde

I. Synthèse tout solide

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de focaliser nos efforts sur la compréhension des matériaux rocksalt désordonnés, en particulier la composition $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ pour $0 < x < 0,6$. Les études provenant de la littérature pour ce type de matériaux se consacrent presque exclusivement à des matériaux synthétisés par mécanosynthèse. L'approche considérée dans cette thèse est de synthétiser ce type de matériaux par voie tout solide, ce qui devrait permettre d'obtenir des matériaux d'une plus grande cristallinité, facilitant ainsi l'étude structurale, mais également permettant d'envisager une industrialisation plus simple. Dans cette optique d'étudier l'évolution des propriétés électrochimiques du matériau en fonction de la quantité de fluor, il était donc nécessaire de commencer par synthétiser et caractériser les matériaux de type oxydes, tout autant pour mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation du fluor que pour avoir une base de réflexion sur les propriétés électrochimiques de ce type de matériaux.

A. Four tubulaire

Ainsi pour la synthèse des matériaux oxydes, la composition visée est $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$. Pour une synthèse tout solide, les matériaux précurseurs utilisés sont : Li_2CO_3 , Mn_2O_3 et Nb_2O_5 en proportions stœchiométriques. La synthèse est faite dans un creuset en alumine, qui possède une grande inertie chimique ainsi qu'une résistance thermique allant jusqu'à 2000°C , ce qui est largement suffisant pour l'utilisation qui en est faite. Un four tubulaire est utilisé et permet de réaliser un traitement thermique sous atmosphère argon (Ar) pour empêcher l'oxydation du manganèse Mn (+III) en Mn (+IV). Ces travaux s'appuient sur la littérature pour définir un protocole de synthèse et établir le traitement thermique suivant :

- un balayage d'argon de 2h (80mL/min)
- une montée en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C
- suivie d'un plateau de 12h à cette température
- puis une descente en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cependant cette vitesse de refroidissement étant limitée par la convection avec l'air ce taux de descente ne peut être maintenu et donc malgré la programmation du four, le taux de refroidissement tombe à des valeurs de $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 700°C et 200°C puis d'environ $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ en dessous de 200°C .

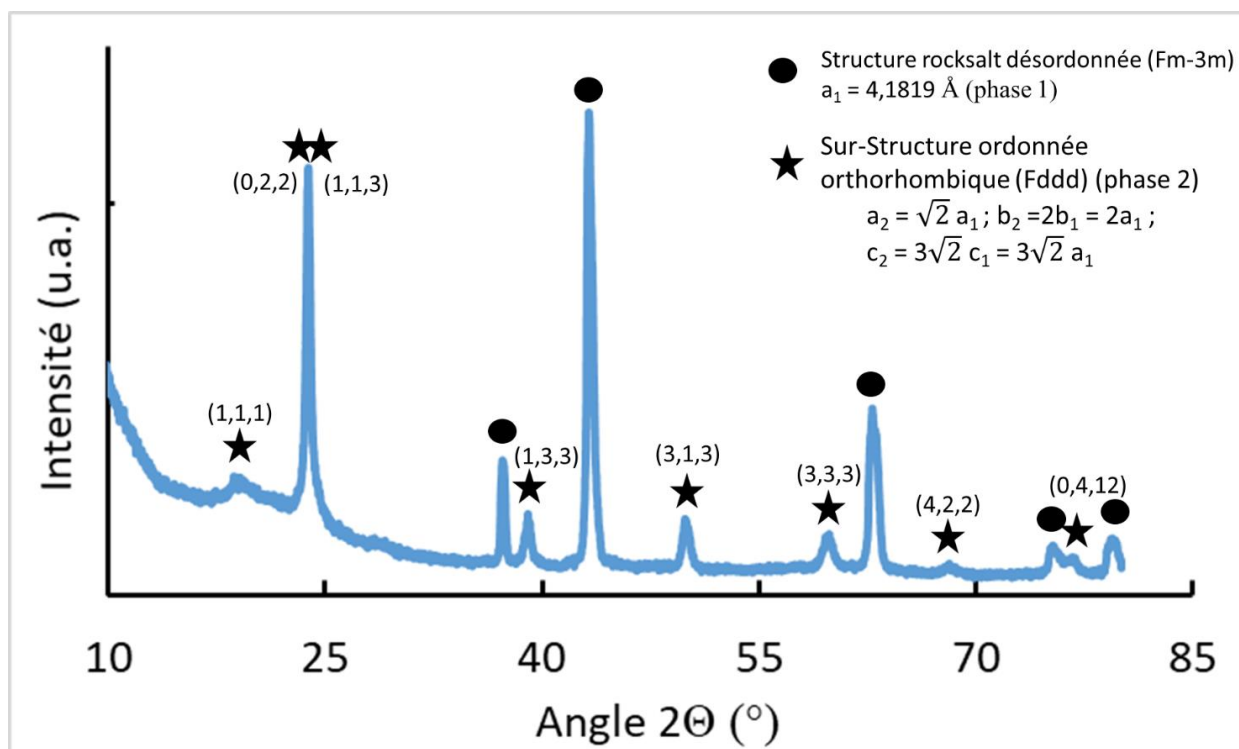


Figure 49 : Diffractogramme de rayons X de l'oxyde obtenu par la synthèse en four tubulaire

Si l'analyse par diffraction des rayons X du matériau obtenu révèle la phase désirée de rocksalt désordonnée, comme on peut le voir dans la Figure 49, on y observe également une grande proportion de phase indésirable.

La première hypothèse abordée a d'abord été celle d'une possible contamination croisée des différentes étapes de préparation, à savoir l'homogénéisation des précurseurs au broyeur à billes (voir chapitre III partie II.A) ou le creuset. Ont donc été respectivement remplacés le bol de broyage et le creuset par des versions neuves et vierges de toute possible contamination croisée, sans effet sur la structure obtenue à l'issue de la réaction malheureusement.

Puisqu'une oxydation du Mn était une possibilité en cas de contact avec l'oxygène de l'air à haute température, l'impact de la vitesse du balayage d'argon a été étudié en passant par un balayage plus lent à 50mL/min, un balayage rapide à 150mL/min et un balayage long de 4h à 80mL/min. Encore une fois ces résultats se révèlent sans impact sur la structure finale et la présence de cette phase indésirable.

Sachant que le matériau désiré est partiellement formé et que la phase indésirable ne semble pas provenir d'une contamination extérieure, il a été envisagé d'augmenter la proximité des précurseurs qui, si elle n'est pas optimale, peut compromettre une réaction tout solide. Les précurseurs ont été pastillés à 10 T/cm² (500MPa), encore une fois sans impact sur la structure finale.

La position des pics de Bragg de cette phase n'a pas permis de formellement l'identifier mais il semble qu'il s'agisse de l'émergence d'une sur-structure. Cette phase semble évoluer à partir de la phase rocksalt vers une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace (Fddd) et dont les pics sont indexés et les paramètres de maille peuvent être déterminés comme multiples des paramètres de maille de la rocksalt respectivement $a_2 = \sqrt{2} a_1$; $b_2 = 2b_1 = 2a_1$; $c_2 = 3\sqrt{2} c_1 = 3\sqrt{2} a_1$.

Nous avons donc décidé de caractériser le matériau par analyse MET pour tenter de comprendre l'origine de cette phase indésirable. Comme on peut le voir dans la Figure 50, en particulier dans le coin supérieur gauche (phase 3), une série de plans cristallins parallèles est visible. Ce type de structure suggère la présence d'une phase ordonnée (ressemblance par exemple avec les structures lamellaires) en particulier par l'observation de la FFT (Fast Fourier Transform ou transformé de Fourier rapide en français, qui est l'analogue de la diffraction associée à la zone analysée) qui montre une série de spots intenses dont la distance est divisée en deux par des spots moins intenses

Une structure cubique désordonnée correspondrait plus à la partie basse de l'image (phase 1) avec une structure de lignes en croix. Cependant, nous le verrons dans la partie III de ce chapitre, dans notre cas, la phase rocksalt désordonnée présente une structure particulière.

L'observation des FFT semble également confirmer cette approche car les taches de diffractions de la phase 2 peuvent être indexées sur les raies obtenues en DRX dans le cas d'une sur-structure orthorhombique (groupe d'espace Fddd).

De même la phase 3 semble être une sur-structure de la phase 2 avec un simple doublement de la maille cristalline, d'où la structure apparemment lamellaire.

Comme mentionné, plus haut, la structure désordonnée observée possède une structure particulière qui se retrouve dans l'observation de la FFT et sera expliquée en partie III.

Il semble donc que nous ayons la formation d'une sur-structure qui se serait développée à partir du matériau désordonné faisant ainsi disparaître certains éléments de symétrie de la structure (nouveaux pics de Bragg).

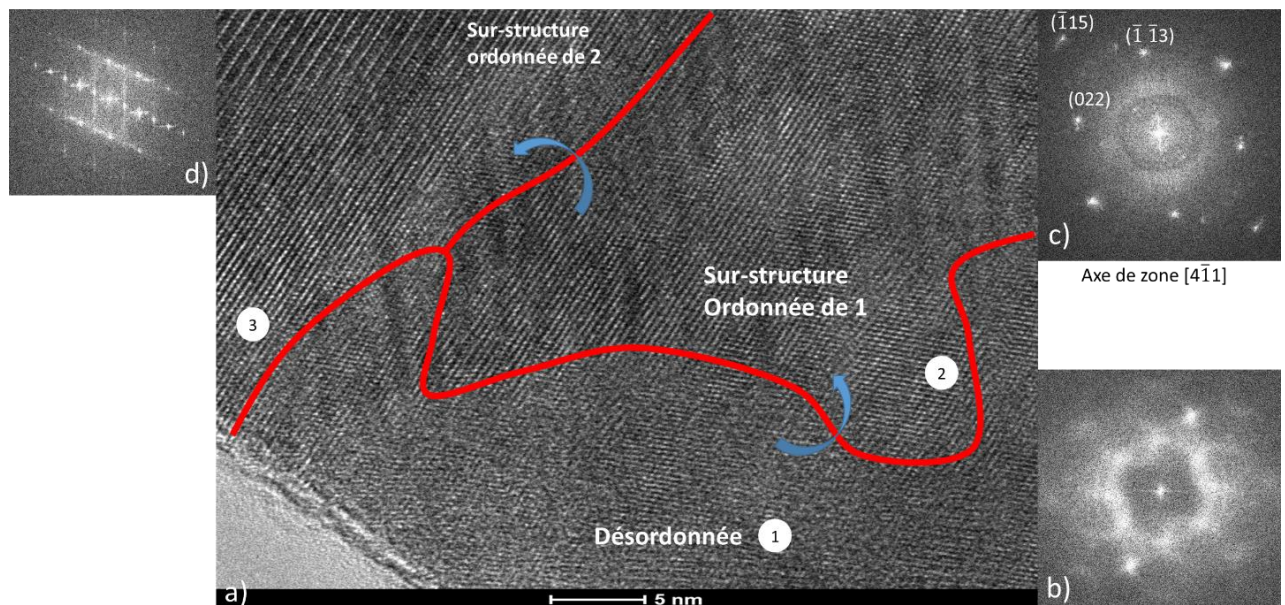


Figure 50 : a) image MET-HR de l'oxyde synthétisé en four tubulaire avec en rouge la démarcation des zones de cristallinité b) la FFT de la structure désordonnée 1 c) la FFT de la sur-structure indexé 2 d) la FFT de la sur-structure 3

Or dans la littérature les phases ordonnées se forment plutôt à plus basse température autour de 700°C-800°C alors que les phases désordonnées se forment plutôt à plus haute température autour de 1000°C.

Les paramètres choisis pour la synthèse correspondant à ces caractéristiques de formation des phases désordonnées, les résultats obtenus nous ont poussé à nous interroger sur la phase de descente en température, qui est la phase sur laquelle le moins de contrôle peut être exercée, de par l'équipement utilisé.

Il est ainsi possible que la lente descente en température conduise à des états d'équilibre et à de la diffusion faisant évoluer la phase rocksalt désordonnée vers une phase ordonnée.

Il a donc été décidé d'ajouter une étape de trempe, ce qui nécessite une première adaptation de l'équipement du four tubulaire.

B. Trempe

Ainsi un système garantissant un contrôle de l'atmosphère Argon tout en permettant une entrée et sortie de la zone de chauffe de manière facile a été développé et est présenté en Figure 51

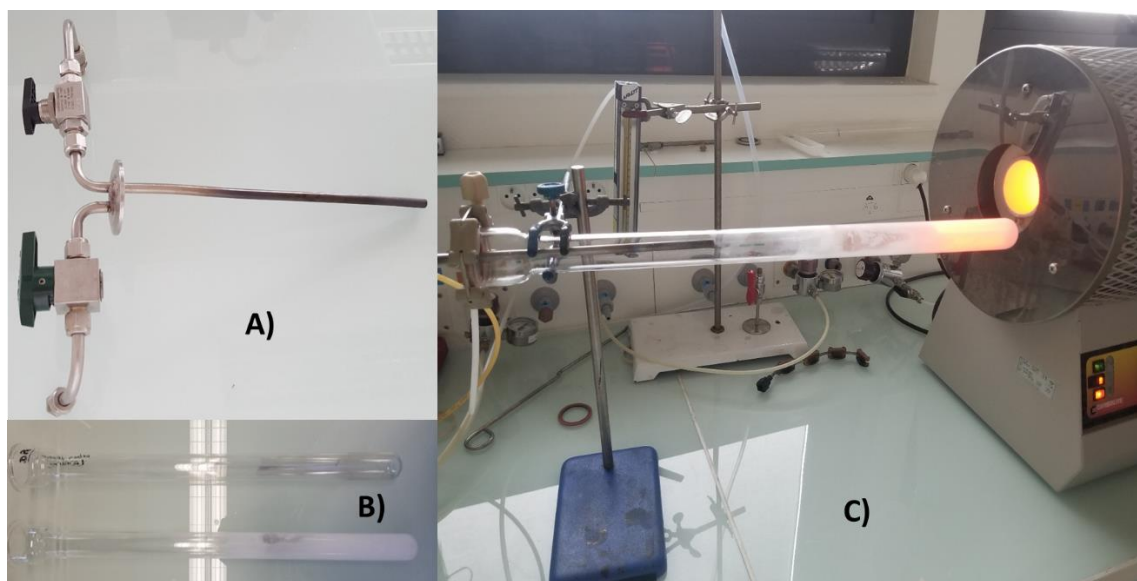


Figure 51 : A) système de contrôle de l'atmosphère ; B) demi-tube en quartz C) système de trempe complet en cours d'utilisation

Le protocole se voit alors repensé comme suit :

- Balayage Ar pendant 2h (50mL/min)
- Montée en température à 5°C/min jusqu'à 1000°C
- Plateau en température de 12h
- Trempe à l'air sous Ar (descente à environ 50°C/min)

Cette synthèse permet enfin d'obtenir le matériau désiré sans impureté comme présenté en Figure 52.

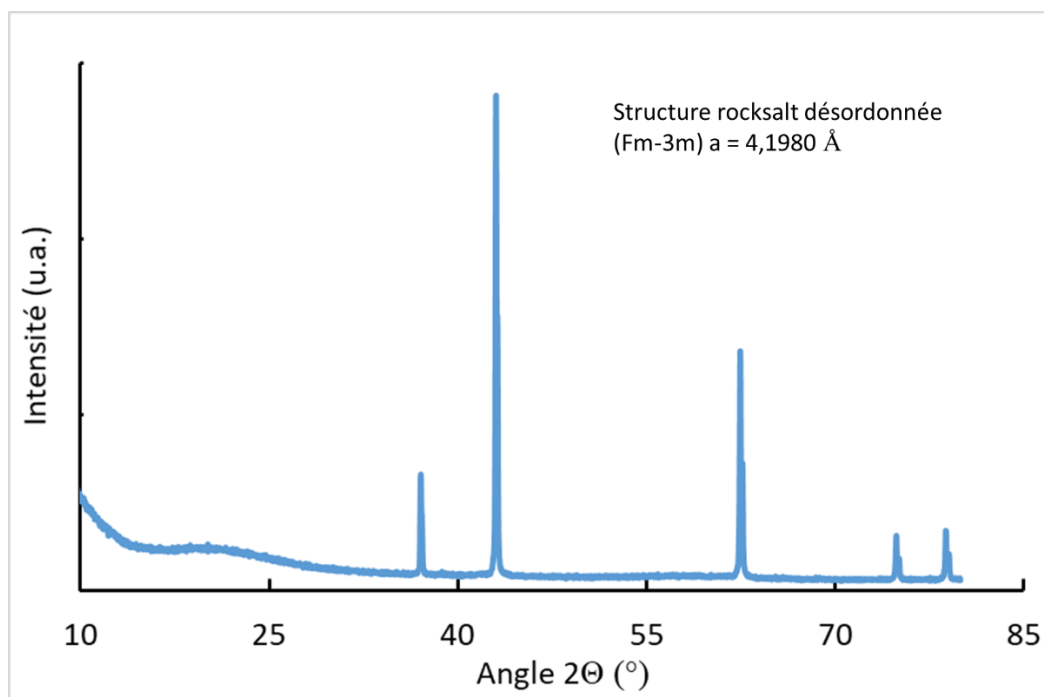


Figure 52 : Diffractogramme de rayons X de l'oxyde obtenu par la synthèse avec trempe

Avec une température de traitement élevée, une durée de traitement longue et l'utilisation de précurseurs pouvant agir comme fondants (Li_2CO_3), toutes les conditions sont réunies pour une forte croissance des grains lors de la synthèse.

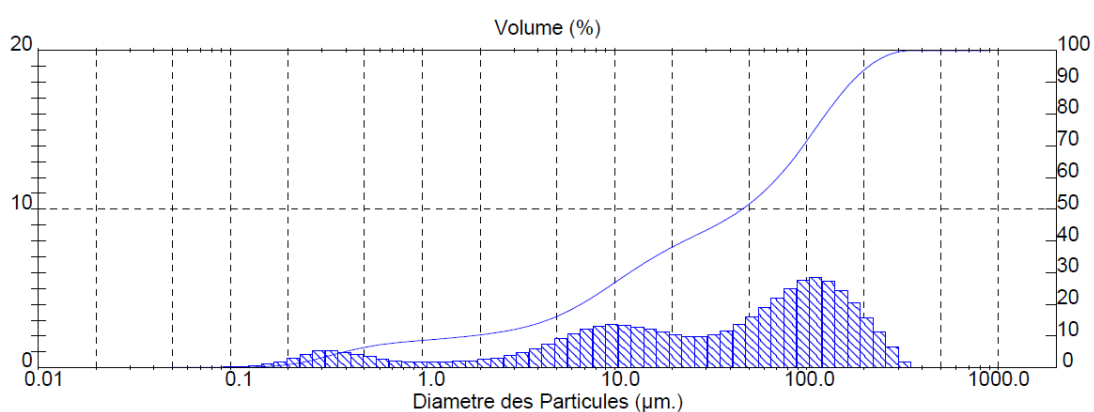


Figure 53 : granulométrie de l'oxyde obtenu par trempe

Comme on peut le voir sur la Figure 53, à l'issue de la synthèse, la distribution de tailles de particules est trimodale avec une majorité des particules ayant une taille centrée autour de 100μm.

Cette taille étant beaucoup trop élevée pour l'utilisation en tant que matériau actif d'électrode, il est alors nécessaire de modifier la synthèse pour permettre la réduction de la taille des particules.

C. Optimisation

Les facteurs favorisant la croissance des particules étant connus, la mise en place d'un protocole pour explorer les possibilités de réduire la croissance pendant la synthèse, a été étudiée. Le but étant de réduire la granulométrie sans dégrader la structure du matériau, tout type de traitement postérieur à l'obtention du matériau a été évité.

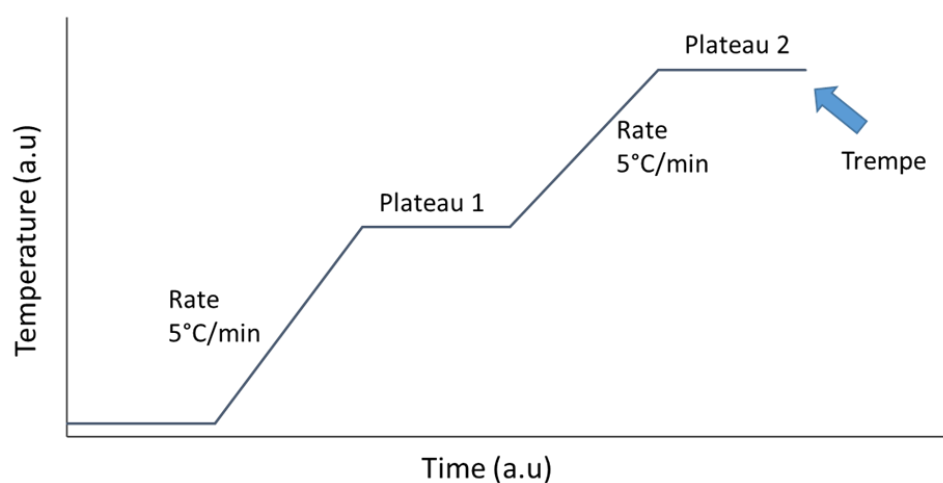


Figure 54 : Schéma du protocole de traitement thermique

L'objectif est d'introduire un plateau intermédiaire pendant la phase de chauffe comme on peut le voir Figure 54, pour faciliter la réaction et réduire la durée du traitement en particulier à haute température. Une variété de facteurs a été explorée, incluant la température et la durée du traitement à chaque plateau.

Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau suivant :

Temperature du plateau 1 (°C)	temps passé au plateau 1 (h)	temperature du plateau 2 (°C)	temps passé au plateau 2 (h)	taille des particules finale $D(v; 0,9)$ (μm)	obtention de la phase
na	na	1000	12	170,9	oui
na	na	800	12	150,32	non
na	na	1000	2	135,5	oui
na	na	1000	0,25	10,74	LiMnO2 petite impureté
na	na	900	1	8,64	LiMnO2 impureté
800	1	1000	1	234,35	oui
800	2	1000	1	207,19	oui
700	1	1000	1	190,78	oui
700	2	1000	1	211,24	oui

Figure 55 : tableau récapitulatif des traitements thermiques effectués sur le matériau oxyde

Il est difficile, en particulier pour une distribution trimodale, de trouver un nombre unique pour décrire une distribution de tailles de particules. Il a donc été choisi de se focaliser sur la taille moyenne de la population de taille de particule la plus élevée en tant que critère. Il est également nécessaire de conserver la phase cristalline pure, pour ceci l'analyse DRX est notre moyen de contrôle.

La première ligne du tableau correspond à la synthèse présentée Figure 52, de là nous avons essayé de comprendre l'impact de la température ainsi que de la durée de traitement. Nos données montrent que le plateau intermédiaire n'a pas d'influence sur la taille finale des particules. Il apparaît également qu'il est impossible de réduire la température en dessous de 1000°C tout en obtenant la phase.

Ainsi, si les conditions nécessaires pour obtenir une réduction de taille tout en maintenant la phase ne permettent pas une réduction substantielle, il apparaît donc qu'une méthode alternative doit être trouvée pour permettre une réduction de taille effective.

II. Réduction de la taille des particules

La réduction de la taille des particules n'est donc pas une opération simple et doit faire l'objet d'une étude poussée. La solution logique et classique pour la réduction de taille est le broyage des particules. Comme mentionné en partie I.A, la taille des particules à 100 μm est beaucoup trop grande pour être utilisée pour des tests électrochimiques. Généralement les électrodes formulées ont une épaisseur d'une trentaine de microns et nécessite une taille de particules de l'ordre de quelques microns pour être compatible avec une utilisation en Li-ion.

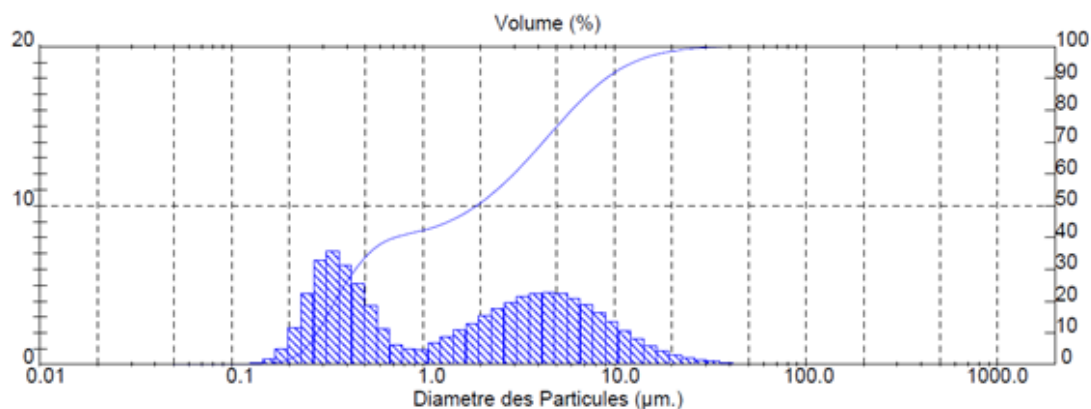
A. Broyage des précurseurs

La première approche abordée a été de réduire la taille des particules de précurseurs dans l'idée que si les précurseurs utilisés sont petits, même si la croissance est grande, la taille finale restera petite.

Le protocole d'homogénéisation des précurseurs est originellement le suivant :

- Broyage centrifuge à 400 tr.min^{-1} pendant 5h (5min broyage/10min pause pendant 15h)
- Bol de 250mL en YSZ / Billes de 10mm en YSZ
- Ratio(massique) billes/poudre =10 ; Ratio(v/v) billes/poudres = 5
- Voie liquide dans l'éthanol absolu, atmosphère Ar

Ce broyage permet d'obtenir la granulométrie présentée en Figure 56, avec des particules de précurseurs en moyenne de 4 μm pour la population la plus grande.

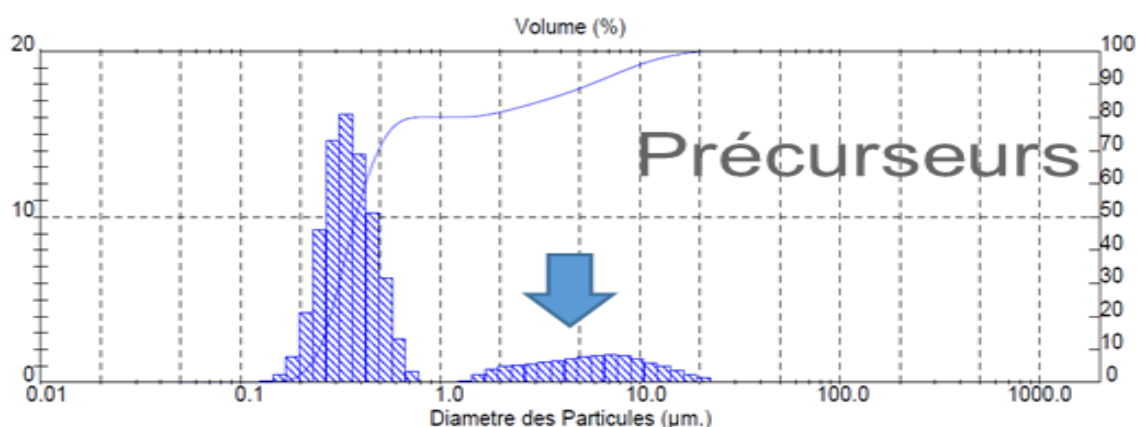


La synthèse basée sur l'utilisation des précurseurs présentant une telle granulométrie conduit à une forte croissance des particules, en particulier centrée autour de 100µm à la suite du traitement thermique, qui correspond aux résultats présentés en Figure 53.

Le protocole de broyage des précurseurs est modifié pour obtenir une granulométrie à dominante submicronique. Nous espérons ainsi obtenir une taille des particules finales (après traitement thermique) de taille inférieure à 100µm.

Le protocole est adapté, passant d'une taille de billes d'un diamètre $\Phi=10\text{mm}$ à $\Phi=0,8\text{mm}$, ce qui a pour effet de favoriser les collisions tout en réduisant l'énergie cinétique des billes et favorise donc la réduction de taille du matériau et minimise les transformations structurales.

Grâce à cette utilisation, la réduction de taille des précurseurs présentée en Figure 57 est obtenue.



En utilisant ces précurseurs pour une calcination, une distribution de particules inattendue est obtenue. Les particules obtenues après traitement thermique présentent une granulométrie centrée autour de 80µm et une population monomodale, comme présenté en Figure 58. Contrairement aux traitements précédents présentant une population trimodale.

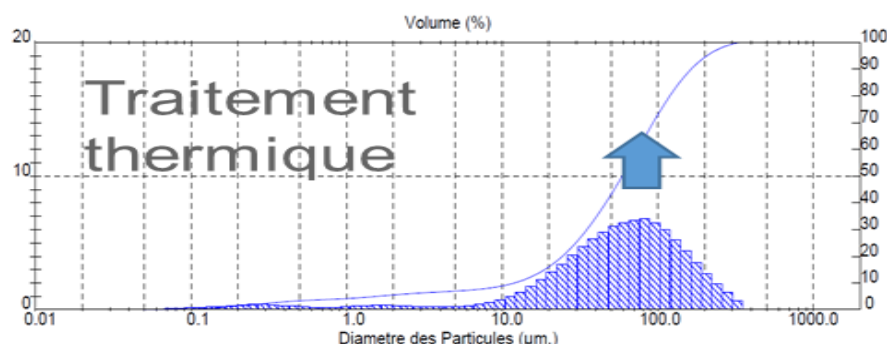


Figure 58 : granulométrie après traitement thermique

Au lieu de réduire la taille des populations comme prévu, une homogénéisation de la taille des particules finales (post synthèse) est observée. Malgré l'effet intéressant que ce traitement pourrait avoir au niveau industriel, il ne permet cependant pas de réduire la taille des particules suffisamment pour mener les tests électrochimiques. Plutôt que de traiter la poudre de précurseurs, l'alternative est de procéder à un broyage de la poudre après le traitement thermique.

B. Broyage post synthèse

Le traitement de la poudre ayant lieu post synthèse, une attention particulière a été portée afin d'éviter de modifier la phase rocksalt désordonnée.

1. Broyage mécanique

Un broyage de la poudre est réalisé par un broyage mécanique avec un mortier automatique. La poudre à réduire est broyée au niveau le plus fin pendant 10min. La distribution de taille des particules passe d'une distribution trimodale centrée autour de 100µm pour la population la plus grande comme montrée en Figure 53, à une distribution bimodale centrée autour de 7µm pour la population la plus grande comme montrée en Figure 59

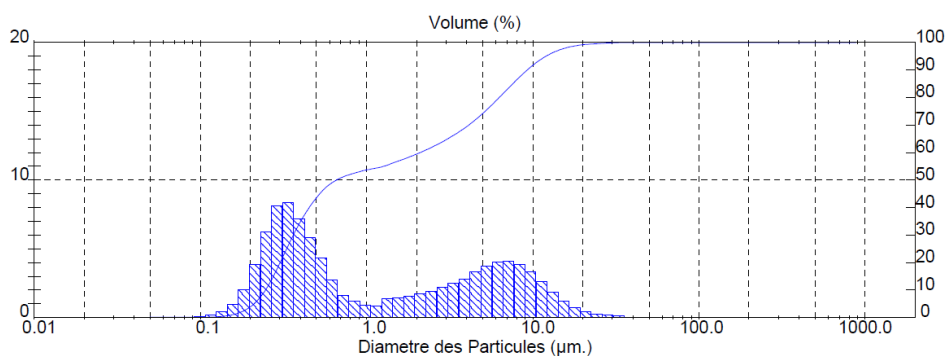


Figure 59 : granulométrie de poudre oxyde broyée au mortier automatique

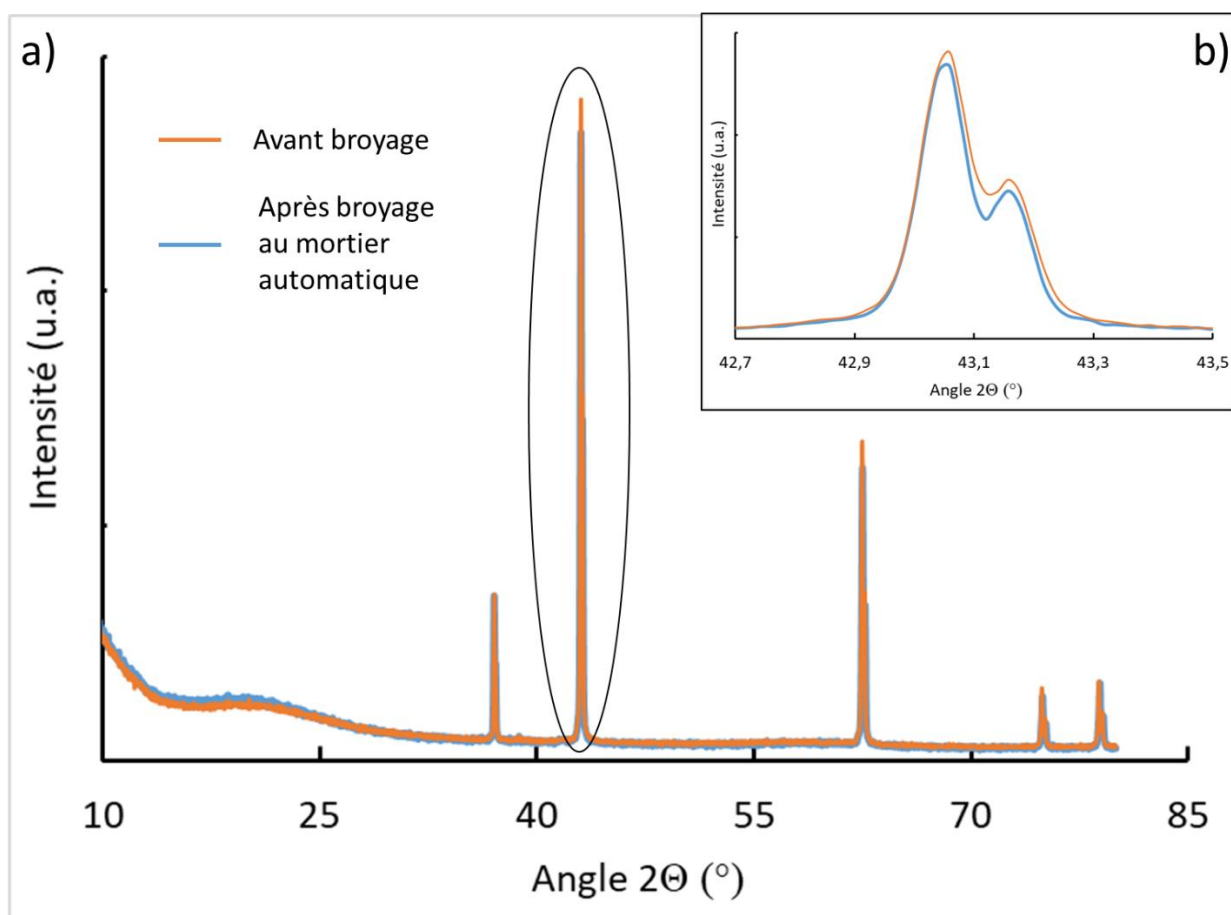


Figure 60 : Diffractogramme de rayon X d'un matériau oxyde avant et après broyage au mortier automatique, b) zoom de la zone cerclée

La Figure 60, montre une très légère perte d'intensité ainsi qu'un léger déplacement des pics après broyage. Ces différences peuvent être expliquées par une variation de la hauteur d'échantillon dans leur préparation pour l'analyse DRX. Une fois corrigée, cette variation permet d'obtenir une valeur du paramètre de maille commun aux 2 structures de $4,1980\text{\AA}$ et ne semble donc pas indiquer de variation de la structure.

Cette taille de particules est compatible avec les tests électrochimiques, cependant pour une utilisation optimale il est nécessaire d'accéder à des tailles submicroniques. En effet, les matériaux de type rocksalt désordonnée ayant de faibles conductivités ionique et électronique, pour améliorer leurs capacités et assurer l'accessibilité à l'intégralité du Li de la structure, il est nécessaire de réduire au maximum les distances parcourues par les ions et donc de réduire la taille des particules le plus possible.

2. Broyage « ball milling »

L'utilisation du mortier automatique limite grandement l'énergie qui peut être apporté au système pendant le broyage. Pour améliorer le broyage, il est nécessaire de changer d'équipement. Comme nous l'avons vu précédemment, un équipement particulièrement adapté à ce genre de réduction de taille de particules est le broyeur à billes. Comme nous avons pu le mentionner dans la présentation de cet équipement, un des problèmes majeurs qui peut être rencontré dans l'utilisation d'un broyeur

à billes est celui du colmatage. Pour résoudre ce problème, différentes techniques peuvent être employées

a. Broyage en voie liquide

La méthode classique pour éviter le colmatage est d'utiliser un lubrifiant qui a pour inconvénient de réduire l'énergie transférée des billes vers le matériau mais possède l'intérêt d'éviter les interactions entre les particules ce qui prévient le colmatage.

Le protocole de broyage est le suivant :

- Broyage centrifuge à 400 tr.min^{-1} pendant 5h (5min broyage/10min pause pendant 15h)
- Bol de 50mL en YSZ / Billes de 0,8 mm en YSZ
- Ratio(massique) billes/poudre =10 ; Ratio(v/v) billes/poudres = 5
- Voie liquide dans l'hexane, atmosphère argon

Nous avons commencé par utiliser l'hexane en tant que lubrifiant, qui est une utilisation classique car les alcanes ont une faible réactivité, malheureusement l'interaction est limitée avec les surfaces des oxydes. En effet, les surfaces de type oxydes ont plus d'affinité avec les solvants polaires, l'hexane étant un solvant fortement apolaire, il n'a pas permis d'empêcher le colmatage.

Nous avons donc décidé d'employer un solvant polaire de type alcool, tel que l'éthanol absolu ou l'isopropanol anhydre. Ceci a permis d'éviter le colmatage et nous a permis de réduire la taille des particules de manière effective.

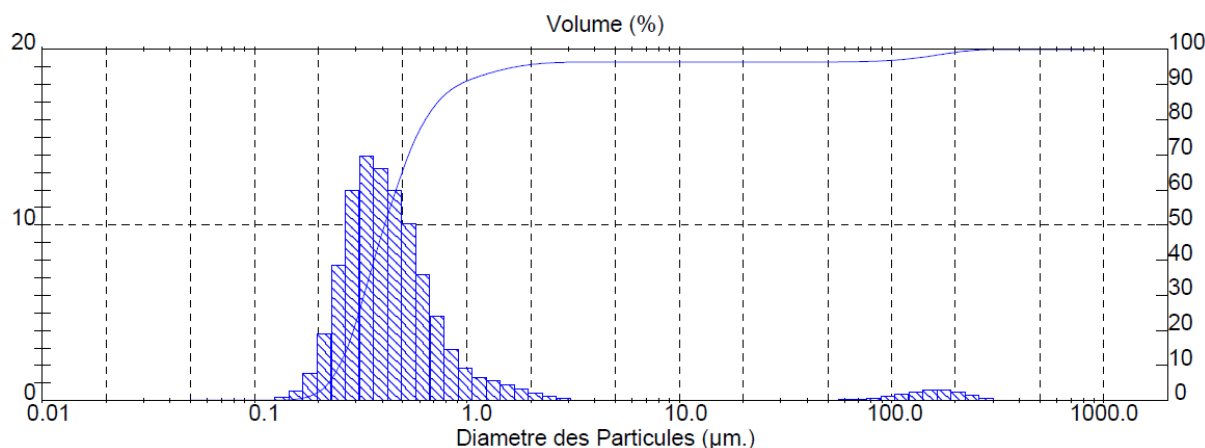


Figure 61 : Granulométrie d'un broyage d'oxyde en voie liquide

On peut voir dans la Figure 61 qu'une grande majorité des particules est maintenant de taille submicronique. Cependant comme on peut le voir dans la Figure 62, le broyage a eu un fort impact sur la structure du matériau, ce qui est quelque chose que nous cherchons à éviter.

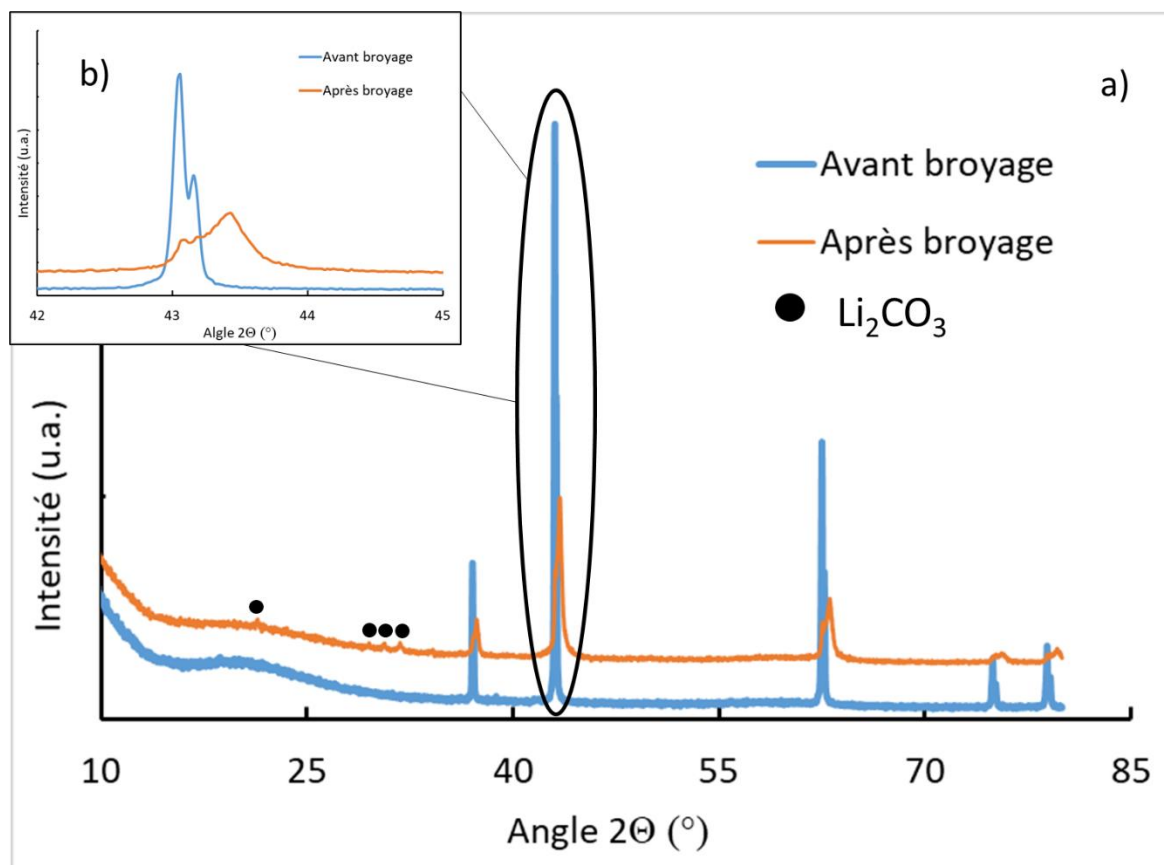


Figure 62 : a) Diffractogramme de rayons X d'un matériau oxyde avant et après broyage en voie liquide, b) zoom de la zone cerclée

Dans le cas présent, on peut voir que le broyage a réduit l'intensité des pics et les a élargis, ceci est un résultat classique attendu en cas de broyage des particules. En effet, le but du broyage est de réduire la taille des particules et donc il réduit la taille des domaines cristallins, on a ainsi une réduction de la taille des domaines de cohérence ce qui se traduit par un élargissement des pics et une diminution de leur intensité. En revanche ce qui était inattendu, c'est la formation d'une phase secondaire de paramètres de maille plus petits ainsi que la formation de carbonate de lithium. Ce que nous déduisons de ces résultats, c'est que sous l'effet du broyage une partie du lithium a quitté la structure hôte et s'est déposée sous forme de Li_2CO_3 au niveau des interfaces nouvellement formées.

La question qu'il est alors nécessaire de se poser est de savoir si c'est le solvant ou la réduction de taille elle-même qui cause les problèmes de perte de Li. En effet, si l'alcool présente une forte affinité avec la surface des particules, permettant ainsi d'éviter le colmatage, il est aussi possible que ces interactions soient la source de réactivité chimique, en particulier dans un cas où l'énergie apportée au système est significative.

b. Broyage en voie carbone (type C)

Notre seconde approche a donc été de trouver un autre moyen de lubrifier le broyage tout en évitant la réactivité des particules. La question des solvants étant problématique, nous avons choisi un lubrifiant solide sous la forme du carbone SP C65, qui est un carbone amorphe de taille nanométrique

($\approx 5\text{-}10\text{nm}$) composé de particules sphériques. Le fonctionnement de cette lubrification bien que non-intuitif est comparable à la lubrification liquide. Les particules de carbone étant beaucoup plus petites que celles à broyer, elles se placent en surface de ces dernières et empêchent les interactions entre elles. Une partie de l'énergie cinétique est également perdue car transférée au carbone, cette fois-ci non pas sous forme de chaleur mais toujours sous forme cinétique forçant les particules à « rouler » les unes sur les autres. Le protocole appliqué est similaire à celui appliqué précédemment.

- Broyage centrifuge à 400 tr.min^{-1} pendant 5h (5min broyage/10min pause pendant 15h)
- Bol de 50mL en YSZ / Billes de 0,8 mm en YSZ
- Ratio(massique) billes/poudre = 10 ; Ratio(v/v) billes/poudres = 5
- Voie carbone (lubrification), atmosphère argon

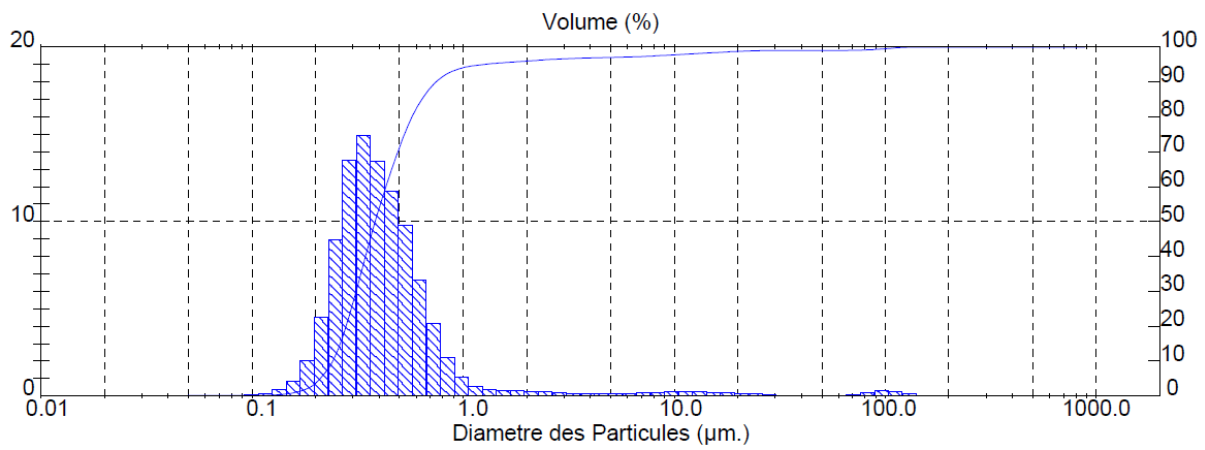


Figure 63 : granulométrie d'un oxyde broyé en voie carbone

Comme on peut le voir sur la Figure 63, une fois de plus, l'utilisation d'un lubrifiant associé à des billes de petites tailles permet d'obtenir une taille de particules majoritairement submicronique. Il est important de noter que l'analyse de la taille des particules ne peut pas être dissociée de l'analyse de la taille du lubrifiant (particules de carbone). Pour cette raison l'intensité des résidus peut apparaître inférieure à celle faite sur d'autres échantillons, l'intensité étant donnée en pourcentage du nombre de particules totales.

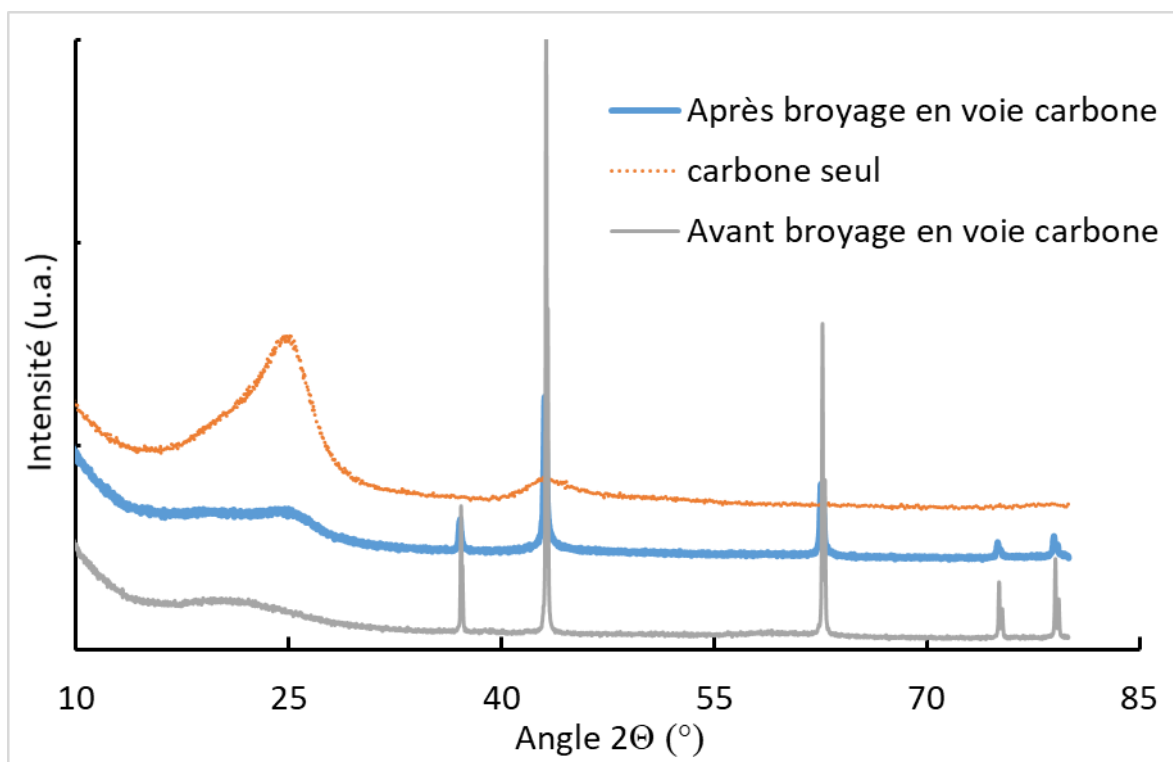


Figure 64 : Diffractogramme de rayons X d'un matériau oxyde avant et après broyage en voie carbone

Comme on l'observe sur la Figure 64, contrairement aux résultats obtenus pour un broyage par voie liquide, il ne semble pas y avoir eu ici de déformation de la phase désordonnée. On note une fois encore l'élargissement des pics ainsi que la diminution de leurs intensités. Il est possible d'expliquer les autres variations du diffractogramme par le signal du carbone seul.

Nous avons donc montré que l'utilisation de ces conditions permet d'obtenir un matériau de taille submicronique tout en gardant la phase rocksalt désordonnée intacte. Cependant l'influence d'un lubrifiant sur le broyage ne pouvant pas être exclu, il serait désirable de pouvoir obtenir un matériau submicronique sans modifier la phase ni utiliser de lubrifiant. Sachant que le colmatage est un des plus importants problèmes du broyage, il est nécessaire de mettre au point un protocole particulier pour permettre un broyage en voie sèche.

c. Broyage en voie sèche

Notre objectif est de réduire la taille des particules en dessous du micromètre, nous avons déjà vu que la taille des particules décroît de concert avec la taille des billes utilisées, notamment en augmentant le nombre de chocs entre billes et particules. Notre principal problème est le colmatage. Deux situations sont envisageables dans le cas d'un broyage centrifuge :

- Colmatage sur les parois du bol
- Colmatage sur la surface des billes

Les billes sont poussées contre la paroi du bol sous la forme d'un empilement compact. La raison pour le colmatage sur la paroi du bol est l'accumulation à chaque révolution de particules dans les espaces

interstitiels, cette accumulation est d'autant plus forte et rapide que la taille des billes est grande car cet espace interstitiel augmente alors.

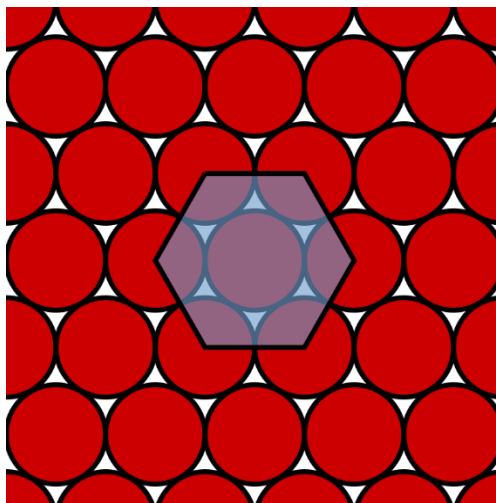


Figure 65 : schéma de l'empilement compact de billes en 2D

La raison pour le colmatage sur la surface des billes vient de l'interaction de surface qu'il peut exister entre le matériau à broyer et le type de matériau du bol (et donc des billes). Dans ce cas, le colmatage augmente de manière inversement proportionnelle à la taille des billes, simplement car leur surface augmente.

Dans l'optique de réduire au maximum ces deux formes de colmatage tout en permettant de s'affranchir de l'utilisation d'un lubrifiant, nous avons choisi d'utiliser un mélange de tailles de billes pour réduire l'espace interstitiel sans réduire la taille des billes de manière significative.

Ce type de broyage tend néanmoins à favoriser la contamination par attrition des billes plus petites par les plus grosses. Il est donc nécessaire pour ce type de broyage en particulier de vérifier la présence de zircon dans l'échantillon final.

Le protocole appliqué est similaire à celui appliqué précédemment.

- Broyage centrifuge à 400 tr.min^{-1} pendant 5h (5min broyage/10min pause pendant 15h)
- Bol de 50mL en YSZ / Billes de 10 et 5mm en YSZ ratio (massique) 1:1
- Ratio(massique) billes/poudre =10 ; Ratio(v/v) billes/poudres = 5
- Voie sèche, atmosphère argon

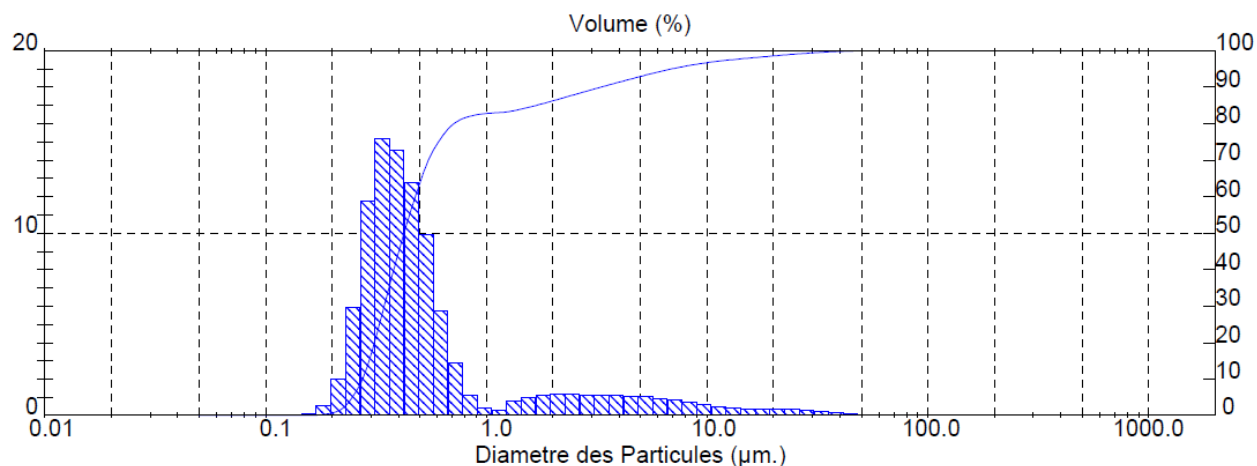


Figure 66 : granulométrie d'un oxyde broyé en voie sèche

Comme on peut le constater sur la Figure 66, le broyage en voie sèche semble moins efficace pour la réduction de la taille des particules que le broyage en voie carbone. Néanmoins, il apparaît qu'une majorité des particules reste de taille submicronique. Il faut également considérer que dans la mesure granulométrique de l'échantillon broyé en voie carbone, les particules de carbone sont comptabilisées et donc peuvent fausser l'allure des ratios entre les différentes populations.

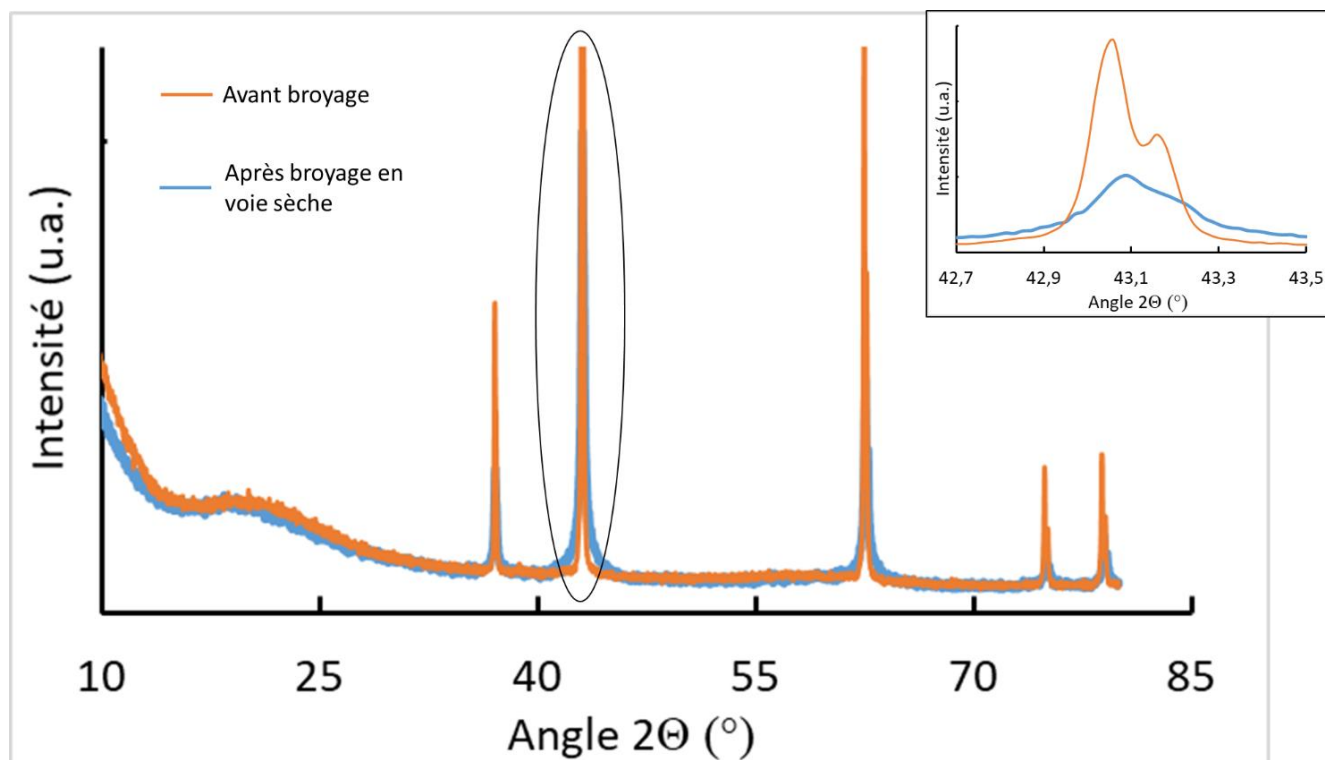


Figure 67 : Diffractogramme de rayon X d'un matériau oxyde après broyage en voie sèche

Comme on peut l'observer sur la Figure 67 dans le cas de la voie sèche, le broyage ne modifie pas la structure cristallographique du matériau. De même que pour le broyage en voie carbone, l'intensité

des pics diminue après le broyage en voie sèche ce qui est cohérent avec une diminution des tailles des domaines cristallins.

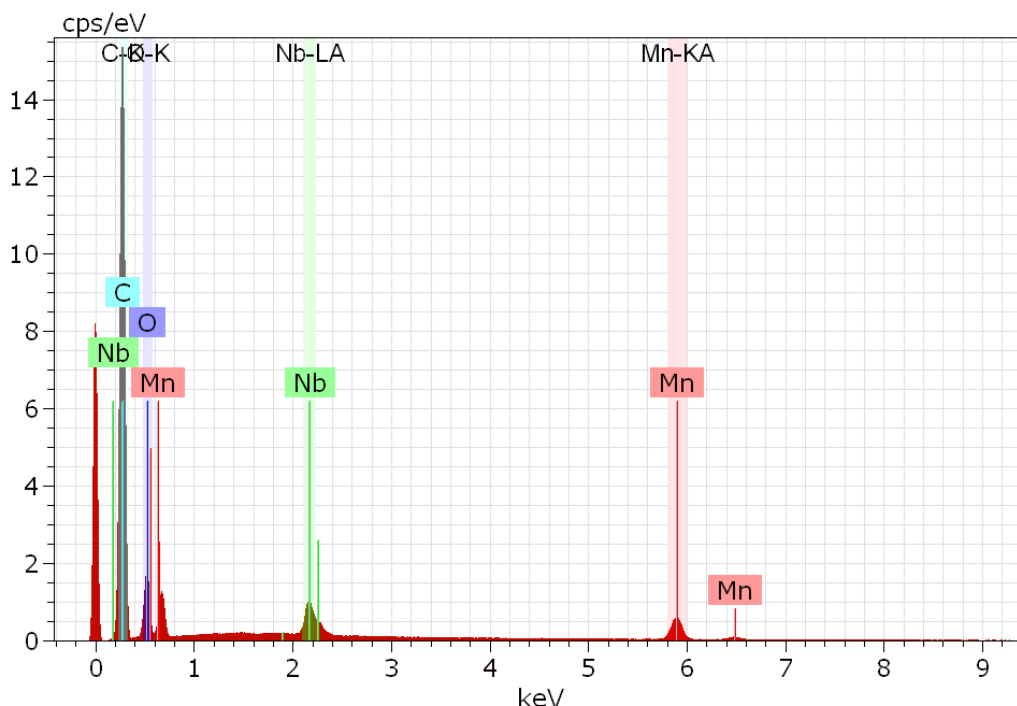


Figure 68 : Scan EDX d'un matériau broyé en voie sèche (analyse d'électrode)

Comme mentionné précédemment, une attention particulière a été portée à la présence de ZrO_2 , pour ce type d'échantillon. Ainsi ni l'analyse DRX en Figure 67, ni l'analyse EDX en Figure 68 ne montrent la présence d'une impureté issue du broyage.

D'après ces résultats, il semble donc que le broyage en voie sèche constitue une méthode alternative pour obtenir un matériau de taille submicronique tout en conservant la structure rocksalt désordonnée.

III. Relation entre structure et électrochimie

Le matériau LMNO ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$) a été obtenu avec la bonne structure de rocksalt désordonnée, ainsi qu'une granulométrie propice à la formulation en électrode, l'étude de la relation qui existe entre ladite structure et les propriétés électrochimiques peut débuter.

A. Structure pristine

1. Impact du broyage

Il a été vu dans la partie précédente (partie II), que plusieurs solutions de broyages ont pu être mises en place pour permettre une formulation d'électrodes dans de bonnes conditions. La méthode la plus simple à mettre en place, le broyage mécanique au mortier automatique en agate (abrégé broyage mécanique pour la suite), permet d'obtenir des particules de tailles autour de 10 μ m. Utilisant un protocole d'enduction classique en ratio massique 80/10/10, ainsi qu'un assemblage en pile bouton (voir chapitre 2), les propriétés électrochimiques du matériau sont testées entre 2,5 et 4,8V à un régime de C/10 à température ambiante.

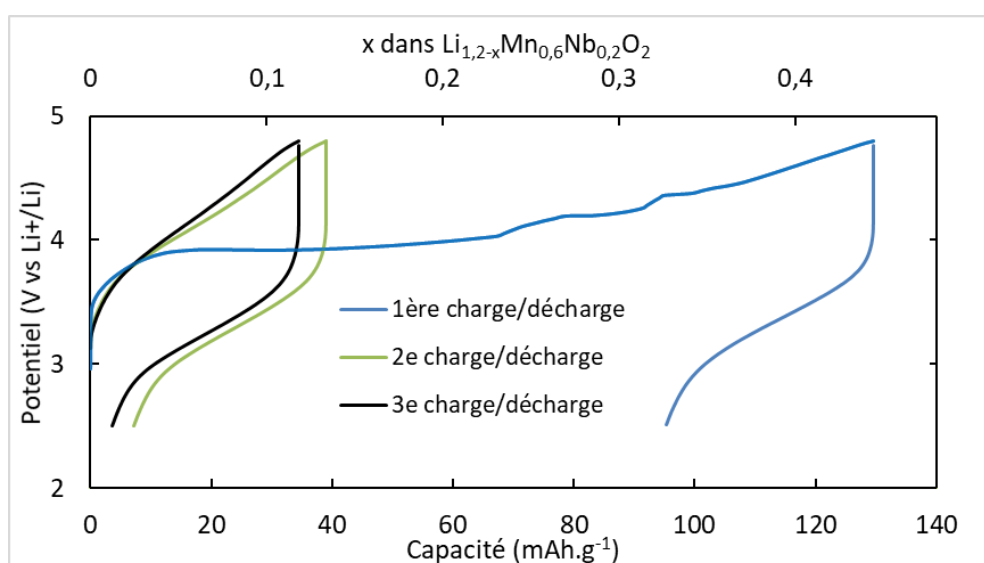


Figure 69 : cyclage galvanostatique d'un matériau oxyde de granulométrie 10 μ m entre 2,5 et 4,8V à un régime de C/10 à température ambiante

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 69, ce type de matériau donne des résultats peu satisfaisants et ne se comparant pas à la littérature. Ces premières observations du comportement électrochimique du matériau ont permis de réaliser notamment que :

- La polarisation est importante, ainsi le régime de cyclage (C/10 ici) doit être abaissé pour laisser plus de temps aux mécanismes électrochimiques d'atteindre un état d'équilibre. Le régime sera donc abaissé à C/30
- Une forte irréversibilité est présente lors de la 1^{ère} décharge, pour permettre d'atteindre une meilleure réinsertion du lithium dans la structure, la tension de décharge est abaissée jusqu'à 1,5V, ce qui d'après la littérature n'a pas d'impact sur l'activité redox du Nb.

Ces nouvelles conditions ont été implémenté et permettent d'obtenir les résultats présentés Figure 70. Nous constatons que la capacité de première charge a été partiellement améliorée passant de 130 mAh.g⁻¹ à 180 mAh.g⁻¹. De même la capacité de première décharge est étendue, cependant le ratio 1^{ère} décharge/1^{ère} charge reste identique à environ 1/3.

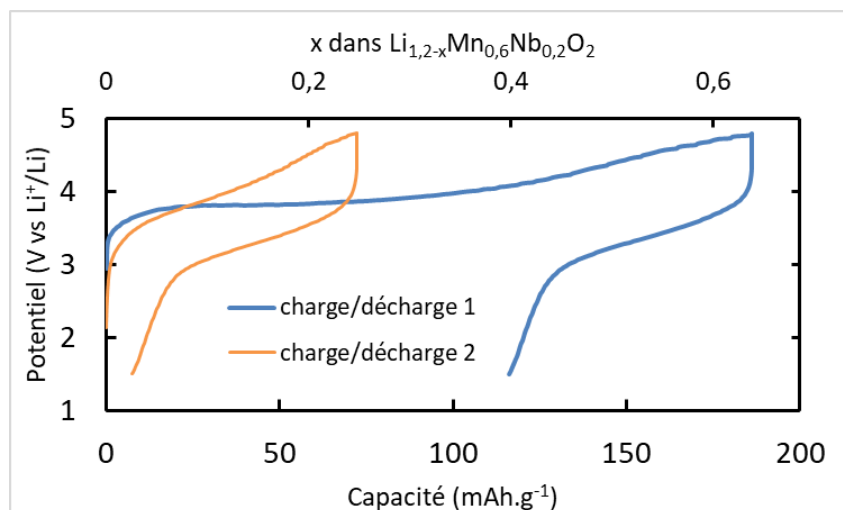


Figure 70 : cyclage galvanostatique d'un matériau oxyde de granulométrie 10 μ m entre 1,5 et 4,8V à un régime de C/30 à température ambiante

On note donc que le changement de régime et l'élargissement de la plage de cyclage permettent d'accéder à une plus grande portion de la capacité. Comme attendu, le lithium ayant plus de temps pour diffuser dans la structure une plus grande fraction peut être extraite. Cependant la part d'irréversibilité reste similaire.

Il est connu que l'utilisation de particules submicroniques s'avère souvent bénéfique pour les propriétés électrochimiques des matériaux (voir chapitre I), en particulier ceux avec une faible conductivité électronique (ex : LFP). La taille des particules semble être le facteur limitant la capacité de 1^{ère} décharge, il est donc choisi de favoriser l'utilisation de particules submicroniques. Pour ce faire le matériau broyé en voie carbone est utilisé pour un assemblage en pile bouton.

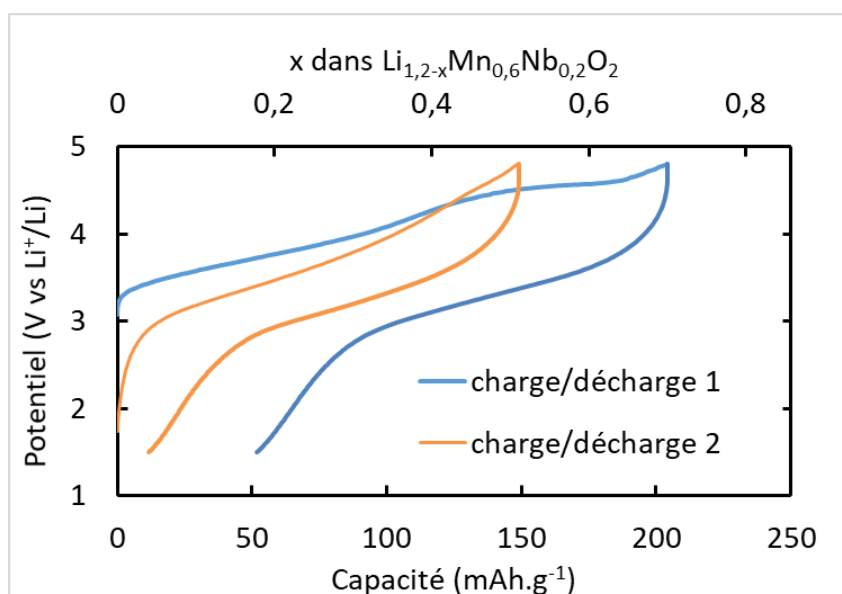


Figure 71 : cyclage galvanostatique d'un matériau oxyde submicronique broyé en voie carbone, entre 1,5 et 4,8V à un régime de C/30 à température ambiante

Comme on l'observe dans la Figure 71, l'utilisation de particules submicroniques améliore à la fois la capacité de de 1^{ère} charge mais permet également une réduction drastique de l'irréversibilité. Ainsi il a d'abord été théorisé que l'utilisation seule de cette granulométrie était responsable de l'amélioration des propriétés.

Contrairement aux matériaux broyés en voie carbone, les matériaux broyés en voie sèche ne subissent pas l'impact du lubrifiant durant le broyage, ils sont donc testés en pile bouton de la même manière.

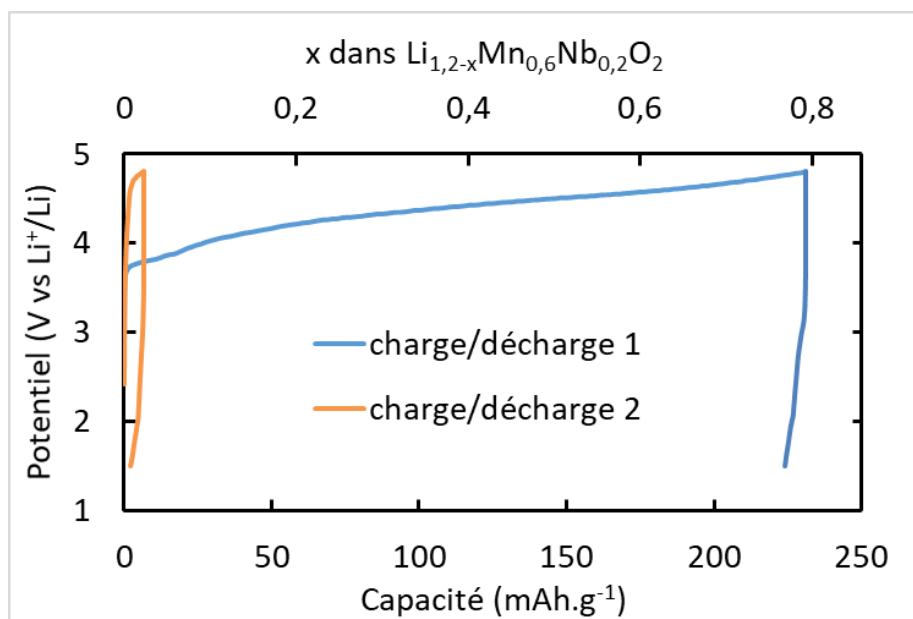


Figure 72 : cyclage galvanostatique d'un matériau oxyde submicronique broyé en voie sèche, entre 1,5 et 4,8V à un régime de C/30 à température ambiante

Or nous observons dans ce cas particulier que le lubrifiant a un effet positif sur le cyclage. Si l'on compare la Figure 72 avec la Figure 71, on constate que si l'accès à la capacité de charge dépend de la taille des particules la capacité de décharge est grandement influencée par l'utilisation de carbone pendant le broyage.

Il existe alors 2 explications pour ce phénomène :

- La lubrification carbone permet une meilleure homogénéisation et un contact plus intime entre le matériau et le conducteur électronique.
- La lubrification carbone permet de créer une barrière de protection, un « coating » carbone qui protège le matériau des dégradations

La recherche d'une réponse dans la structure du matériau et en particulier au niveau de l'état de surface a alors été entreprise grâce à l'utilisation de l'analyse MET.

2. Analyse MET/EDX

Dans un premier temps, l'homogénéité du matériau est vérifiée par analyse EDX. Comme le montre la Figure 73, le matériau est globalement homogène dans sa répartition des métaux.

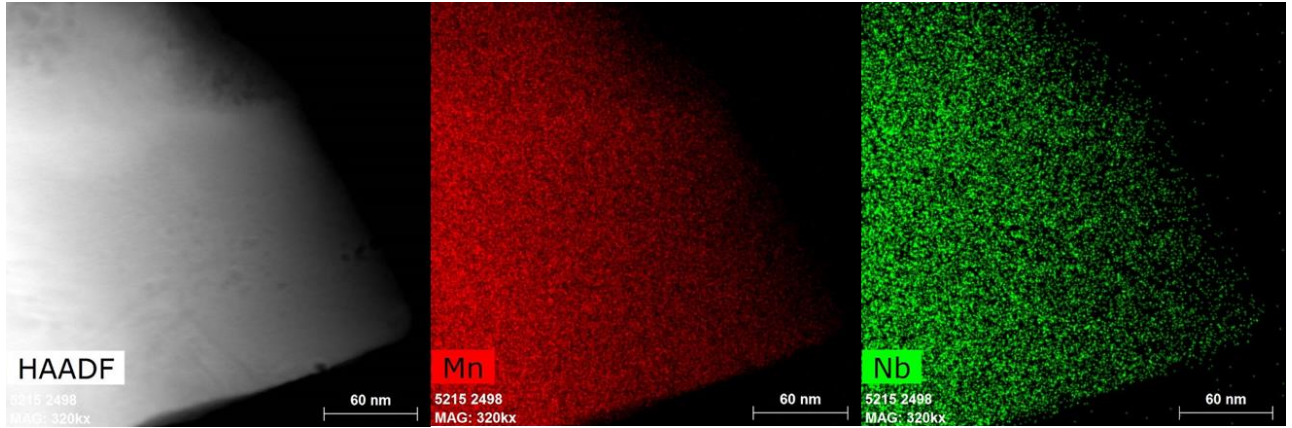


Figure 73 : Cartographie élémentaire par EDX de la répartition des métaux dans un matériau oxyde

Une semi-quantification des éléments en présence peut être effectuée par la méthode Cliff-Lorimer [123], [124] en s'appuyant sur les facteurs k théoriques tabulés dans le logiciel et sur la formule suivante :

$$\frac{I_1}{I_2} = k \frac{C_1}{C_2}$$

Où : I_1 et I_2 sont les intensités des pics relatifs aux éléments 1 et 2 analysés, C_1 et C_2 leurs concentrations respectives dans l'échantillon et k une constante (k facteurs).

Celle-ci confirme que le ratio quantitatif est de 1:3 pour Nb:Mn qui est ce qui est attendu au vu de la composition du matériau.

La composition étant conforme aux attentes, la structure du matériau a été observée localement grâce à l'analyse MET-HR (MET haute résolution).

Sur la Figure 74, il peut être observé une structure inhabituelle, en particulier au niveau de la FFT. On peut y voir la réflexion indexée du plan réticulaire (200) qui correspond à un ordre à longue distance. Sont également présentes des zones de diffusion (entourée en bleu), la diffusion des électrons provenant de la présence de désordre. Il n'est cependant pas possible que le matériau présente une structure cubique partiellement amorphe. En effet, comme observé en Figure 52 l'utilisation de l'analyse DRX montre clairement des pics très fins et intenses, qui sont caractéristiques d'un ordre à longue distance sans phase amorphe. De plus les phases amorphes diffusent généralement de manière égale dans toutes les directions comme dans l'exemple de la Figure 75 or ce qui est observé en Figure 74 montre un motif de diffusion particulier.

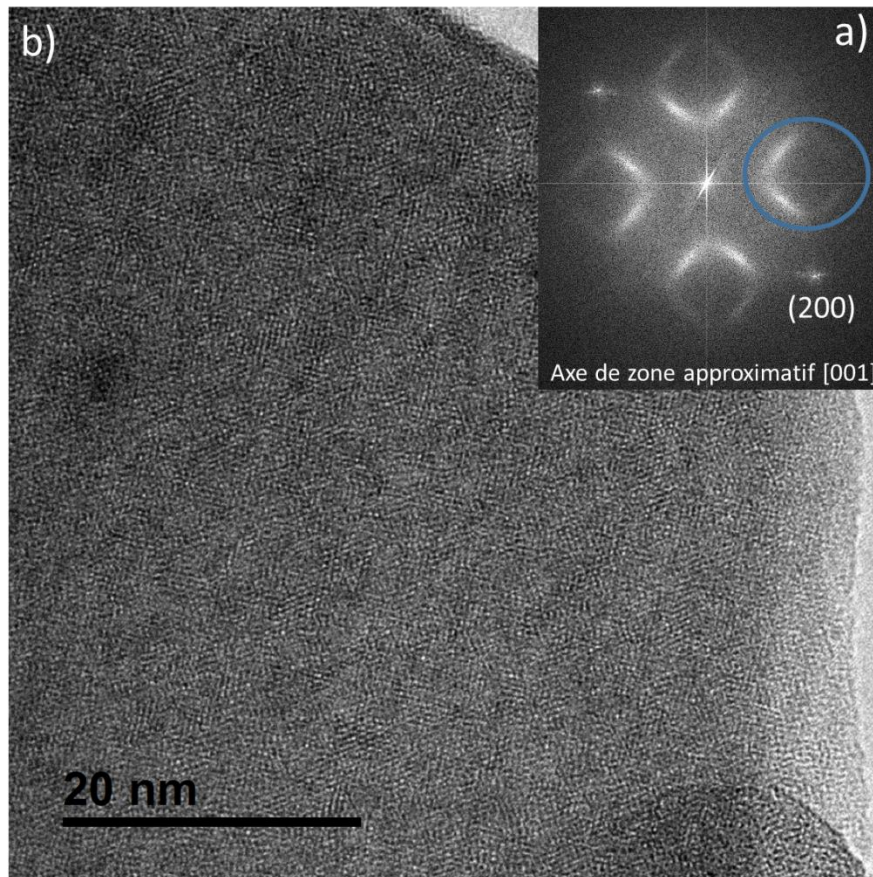


Figure 74 : Observation locale d'un matériau rocksalt désordonnée de type oxyde a) image MET-HR b) FFT associée (diffusion des électrons encerclée)

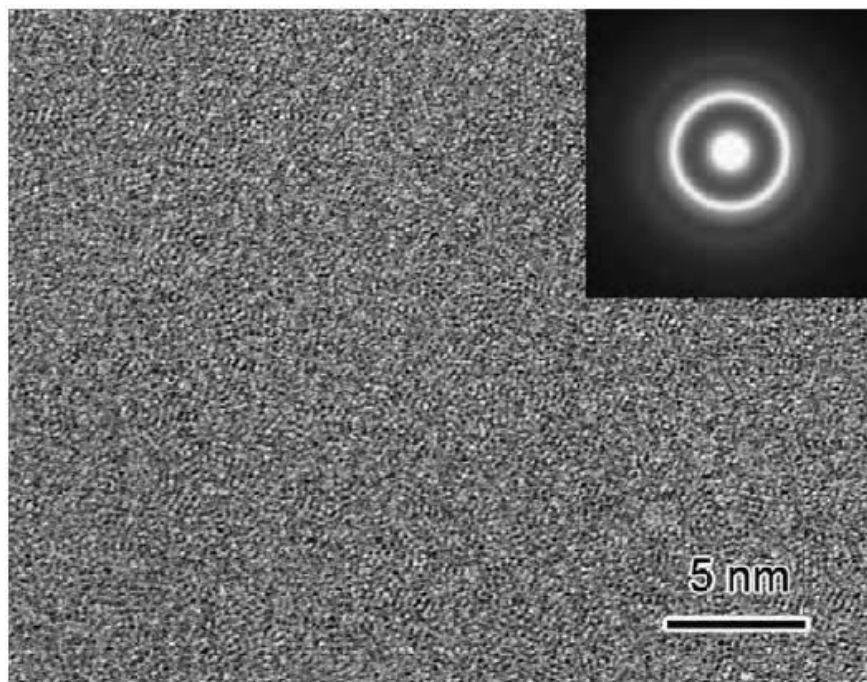


Figure 75 : image HR-MET et sa FFT d'une structure amorphe (verre métallique) [125]

La littérature a apporté une réponse quant à cette structure particulière, la décrivant comme la résultante d'un ordre à courte distance (Figure 76). Une seule différence avec la littérature peut être observée, l'absence de réflexion du plan (020), qui peut s'expliquer par un léger tilt dans l'orientation du cristal, ne permettant pas sa diffraction.

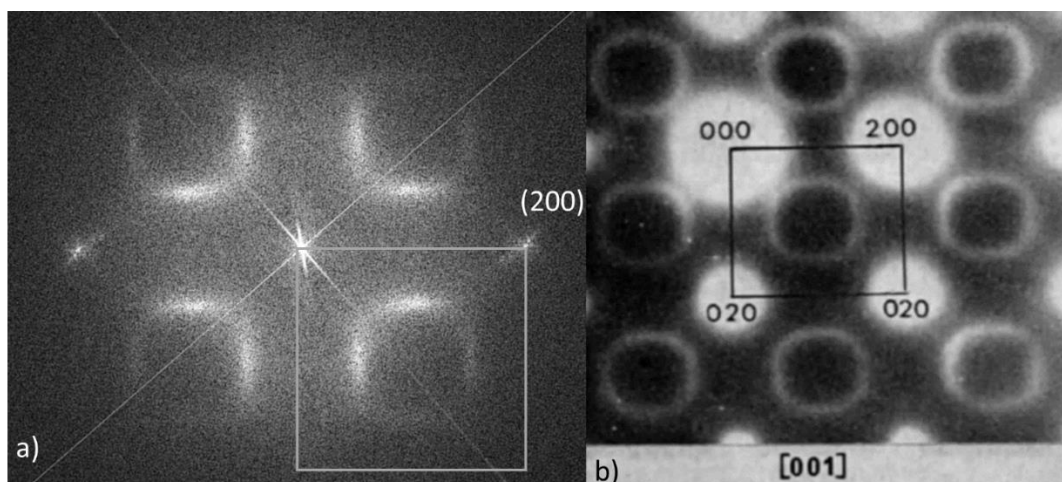


Figure 76 : FFT d'un matériau présentant un ordre à courte distance a) issu de cette thèse b) issu de la littérature [126]

Un aperçu de la structure locale de matériaux rocksalt désordonnés présentant un ordre à courte distance a été abordé en partie I de ce chapitre concernant la synthèse en four tubulaire. Il s'agit du même phénomène observé selon un axe du cristal différent (Figure 50).

Ayant établi que la composition de notre matériau était homogène, l'ordre local observé grâce à l'imagerie MET doit provenir d'un ordre structural.

La Figure 77, montre un schéma de la structure rocksalt désordonnée telle qu'elle est attendue (sans la présence d'ordre à courte distance). Pour qu'un ordre local apparaisse, une certaine déformation doit avoir lieu dans cette structure. Cependant, pour conserver la cristallinité observée en DRX, les familles de plans réticulaires (par exemple les plans marqués en gras) ne peuvent pas être affectées d'une manière détruisant la symétrie du cristal.

Il a alors été formulé l'hypothèse que la source de cette disruption pourrait provenir de l'effet Jahn-Teller. En effet, le matériau est en large partie composé de Mn (+III) qui est soumis dans le complexe MnO_6 à un fort effet Jahn-Teller, conduisant à l'étirement des sommets de l'octaèdre pour lever la dégénérescence entre les orbitales e_g et t_{2g} du manganèse.

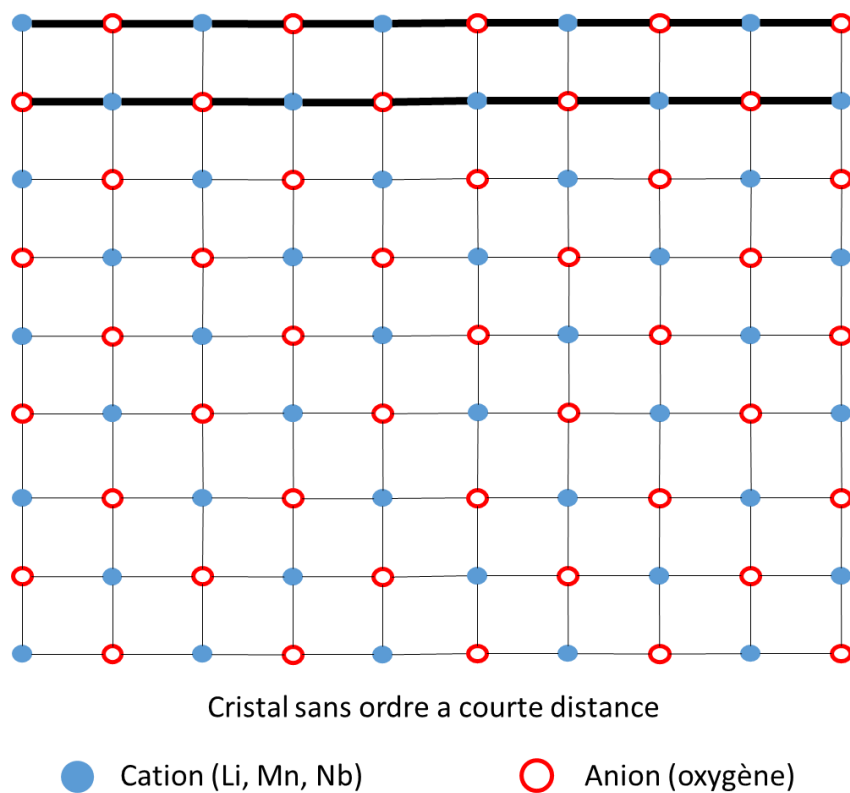


Figure 77 : schéma d'une structure rocksalt désordonnée sans la présence d'un ordre à courte distance

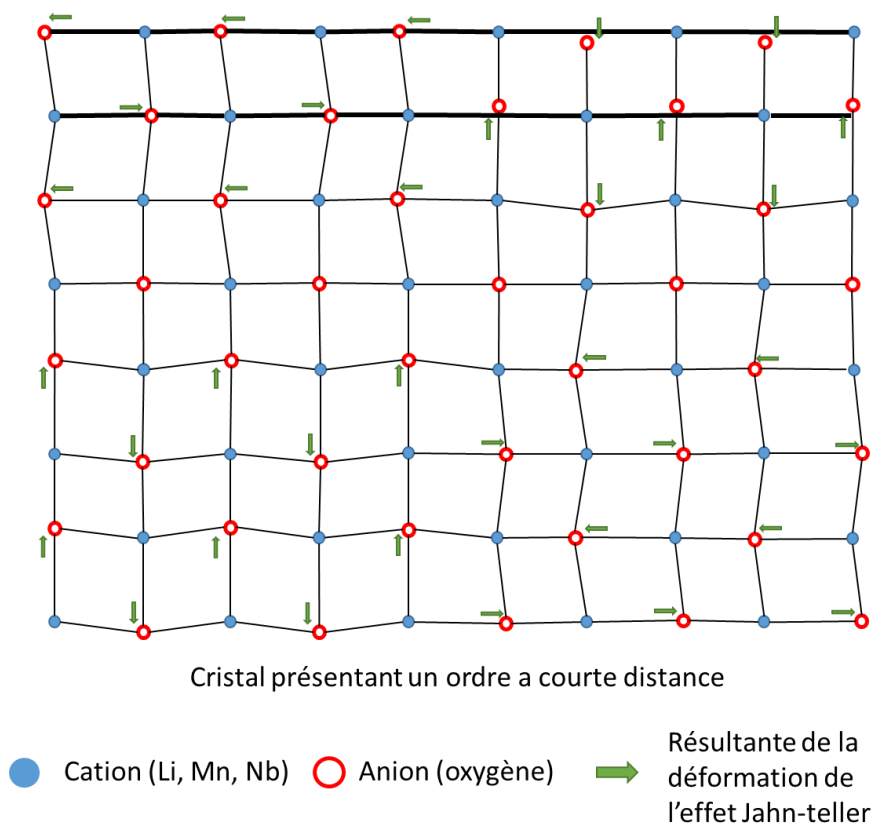
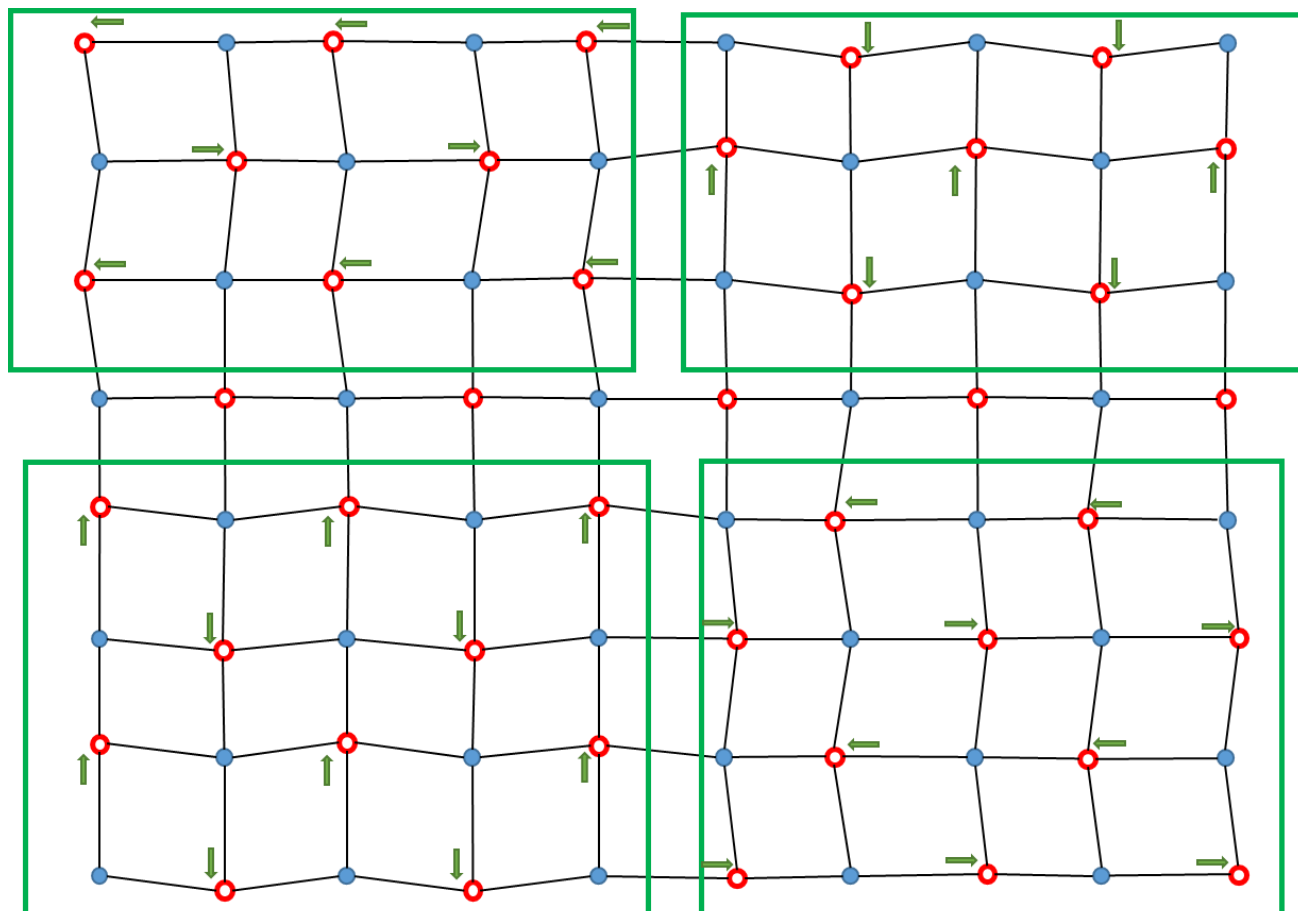


Figure 78 : schéma d'une structure rocksalt désordonnée déformée par l'effet Jahn-Teller

Comme le montre la Figure 78 une telle déformation pourrait à la fois perturber suffisamment l'ordre local pour causer la diffusion des électrons, mais également laisser les distances entre les plans interréticulaires (en gras) statistiquement (en moyenne) identiques aux distances observées dans une structure rocksalt désordonnée sans déformation (Figure 77), la variation de la position des oxygènes se moyennant sur de longues distances. Ceci permettrait la cohérence de la diffraction des rayons X.

Cette déformation permet également la formation d'un ordre local au sein de petits domaines partageant des variations cohérentes entre elles, de l'ordre de quelques atomes, comme représenté sur la Figure 79



Cristal présentant un ordre à courte distance

- Cation (Li, Mn, Nb)
- Anion (oxygène)
- Domaines d'ordre à courte distance
- ➔ Résultante de la déformation de l'effet Jahn-teller

Figure 79 : schéma d'une structure rocksalt désordonnée déformée par l'effet Jahn-Teller et domaines d'ordre à courte distance

Ces domaines bien que s'appuyant sur la même structure rocksalt n'ont pas de cohérence les uns avec les autres à longue distance. Il est probable que la présence d'atomes de Nb d⁰, non sensible à l'effet Jahn-Teller et pouvant accommoder des déformations, limite la taille de ces domaines cohérents.

Cette explication nous permet d'accorder les résultats obtenus à la fois en DRX et en MET. Le matériau est effectivement parfaitement cristallin et chimiquement homogène mais la structure présente une déformation qui mène à un ordre à courte distance causant une diffusion particulière des électrons.

3. Analyse Rietveld

Ainsi une structure particulière est observée pour les matériaux de types oxydes désordonnés. D'après la littérature, cette structure particulière provient d'un ordre à courte distance [126]. L'hypothèse formulée après l'analyse MET est que cet ordre à courte distance provient d'une déformation du squelette oxygène de la structure par l'effet Jahn-Teller du manganèse (+III). Pour prouver cette théorie le diffractogramme de rayons X du matériau a été affiné par la méthode Rietveld dont les résultats apparaissent en Figure 80.

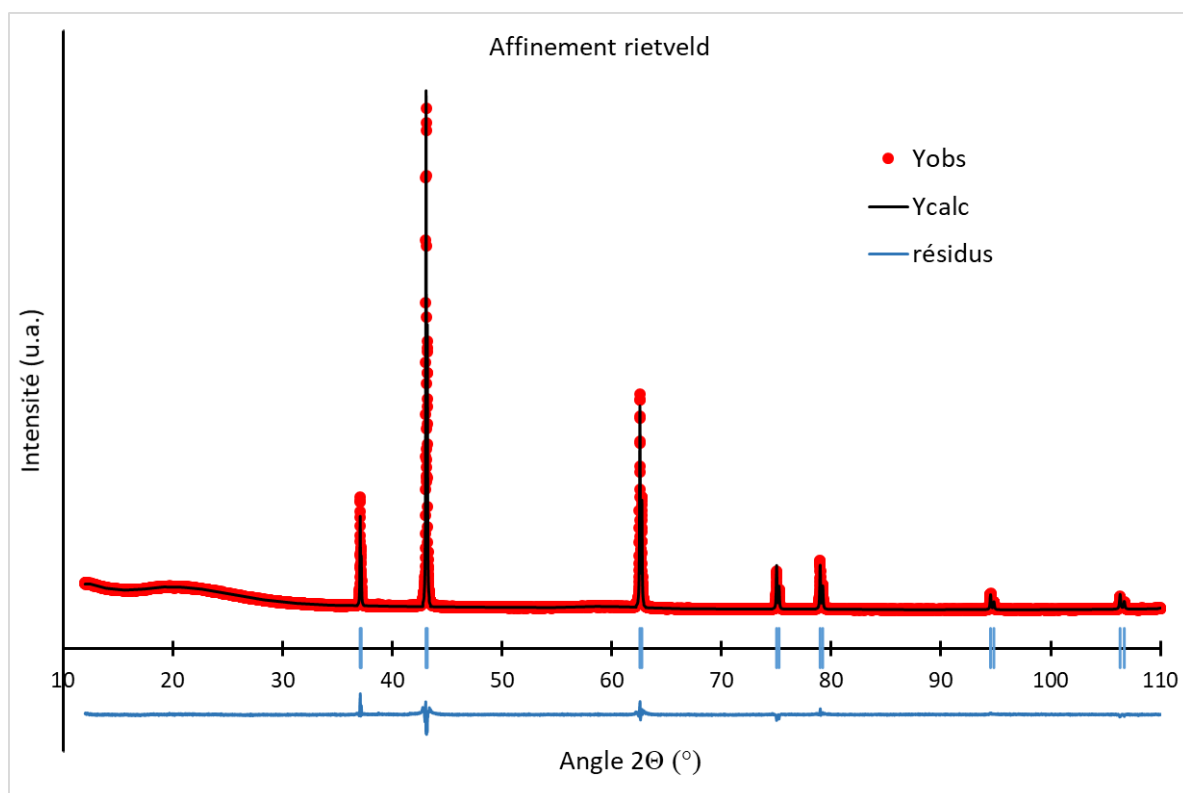


Figure 80 : affinement Rietveld d'un matériau oxyde rocksalt désordonnée



Groupe d'espace : Fm-3m	Paramètre de maille : 4,195313 (Å)	χ^2 : 38,2 Rwp : 11,2
-------------------------	------------------------------------	-------------------------------

Atome	Site de Wyckoff	x	y	z	Occupation (relative)	B iso (Å ²)
O	4b	0,5	0,5	0,5	1	2,689(7)
Li	4a	0	0	0	0,5966	0,983(4)
Nb	4a	0	0	0	0,1009	0,983(4)
Mn	4a	0	0	0	0,3024	0,983(4)

Figure 81 : Tableau récapitulatif de l'affinement Rietveld

Comme on peut le constater d'après la Figure 81, cette analyse a permis d'extraire le facteur B iso (déplacement isotropique) de chaque atome, qui correspond à la variation de position de l'atome autour de son origine dans la structure. Ainsi on voit que comparativement aux métaux, l'oxygène a une position qui varie beaucoup plus, ce qui est cohérent avec une déformation du réseau oxygène, notamment dans le cas de l'effet Jahn-Teller comme le montre la Figure 82.

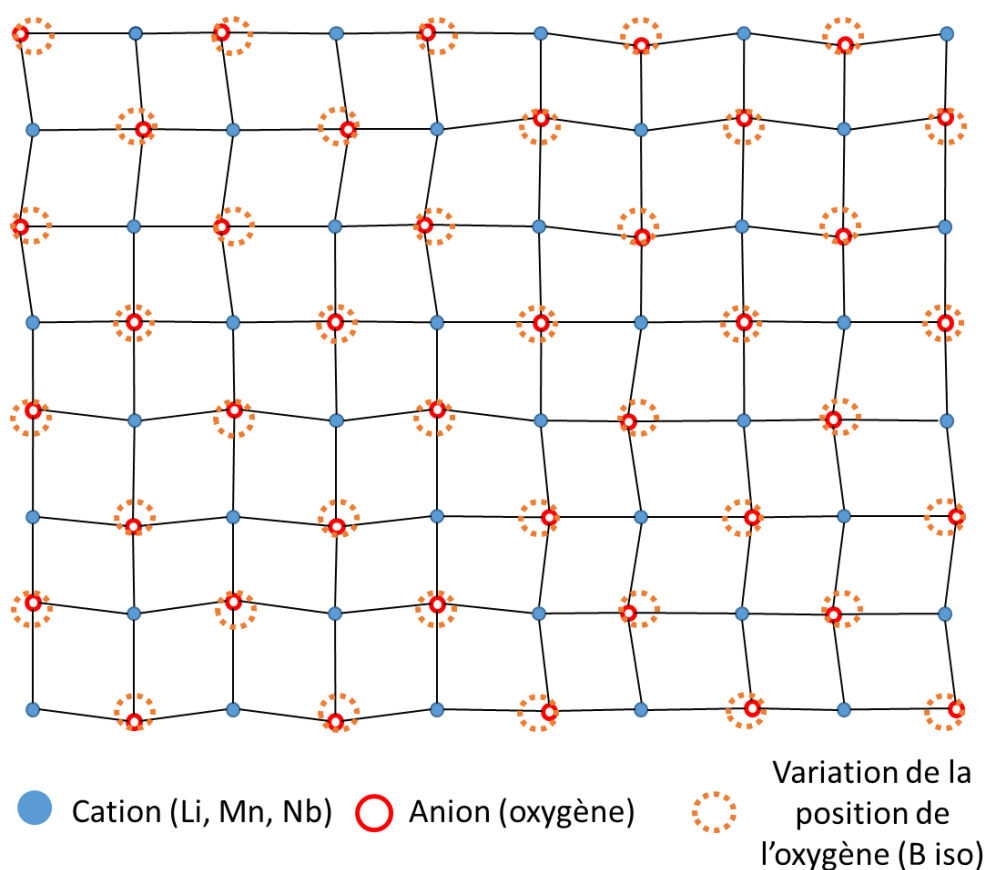


Figure 82 : schéma d'une structure rocksalt désordonnée déformée par l'effet Jahn-Teller dans l'intervalle de variation du B iso

Ainsi l'analyse Rietveld de la structure rocksalt désordonnée obtenue, confirme une certaine variabilité de la position des oxygènes qui est cohérente avec l'hypothèse faite précédemment sur l'origine de l'ordre à courte distance observé.

B. Evolution de la structure pendant le cyclage

La cohérence entre les résultats de l'analyse de la structure pristine donne un certain niveau de confiance quant à l'origine de l'ordre à courte distance comme étant dû à l'effet Jahn-teller. Pour confirmer ces résultats ainsi que pour tenter de comprendre l'origine de la différence de réactivité entre un matériau broyé en voie carbone et un matériau broyé en voie sèche, nous avons analysé l'évolution de la structure au cours du cyclage galvanostatique. Pour ce faire, l'analyse DRX *in situ* du matériau a été couplée avec une analyse MET *post mortem*.

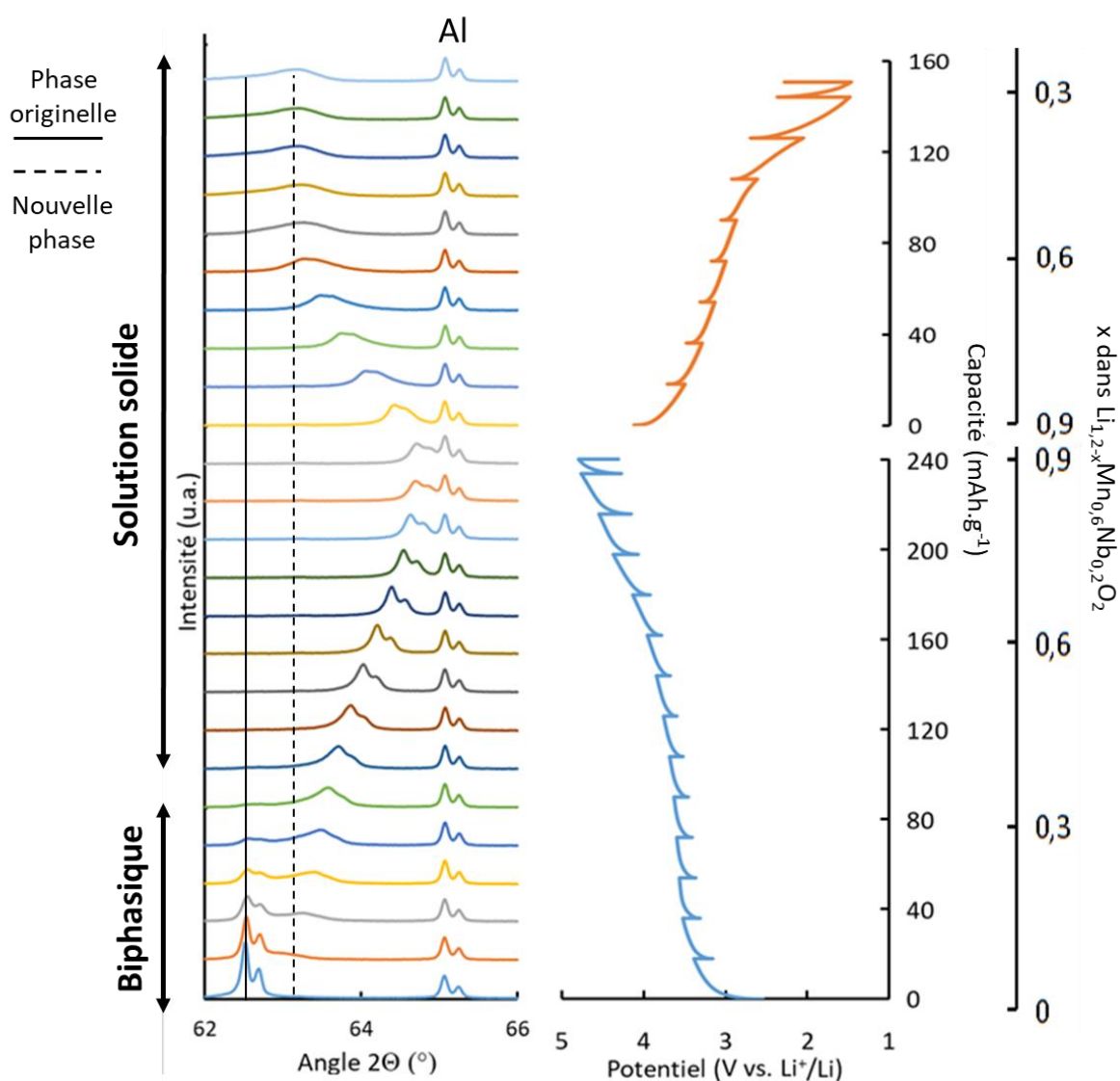


Figure 83 : analyse DRX *in situ* d'un matériau broyé en voie carbone

Premièrement la Figure 83, permet de constater la formation en début de cycle d'une nouvelle phase (activation) et donc l'apparition d'un domaine biphasique. La phase originelle, dont on peut observer la structure locale par imagerie MET (Figure 74) disparaît progressivement jusqu'à ce que le nombre de Li échangés atteigne 0,3 ; ceci correspond à un degré d'oxydation global du Mn de +3,5 qui est le degré à partir duquel l'effet Jahn-Teller devrait disparaître [127]. La phase nouvellement créée devrait ainsi être dépourvue d'effet Jahn-Teller et donc d'ordre à courte distance. En effet lorsqu'on analyse le matériau chargé (Figure 84) et donc cette nouvelle phase, on observe sur l'image MET que la structure correspond parfaitement à une rocksalt désordonnée avec des plans cristallins alignés et sans ordre à courte distance déformant la FFT. Contrairement à la structure pristine du matériau observé en Figure 74, on peut noter dans la Figure 84 que les plans (111) de la structure rocksalt désordonnée sont visibles sur l'intégralité de la particule (en bleu) et ne présentent pas de zones de diffusion. Les différences de contraste observées traduisent les différences d'épaisseur de la particule, les zones les plus foncées étant les plus épaisses.

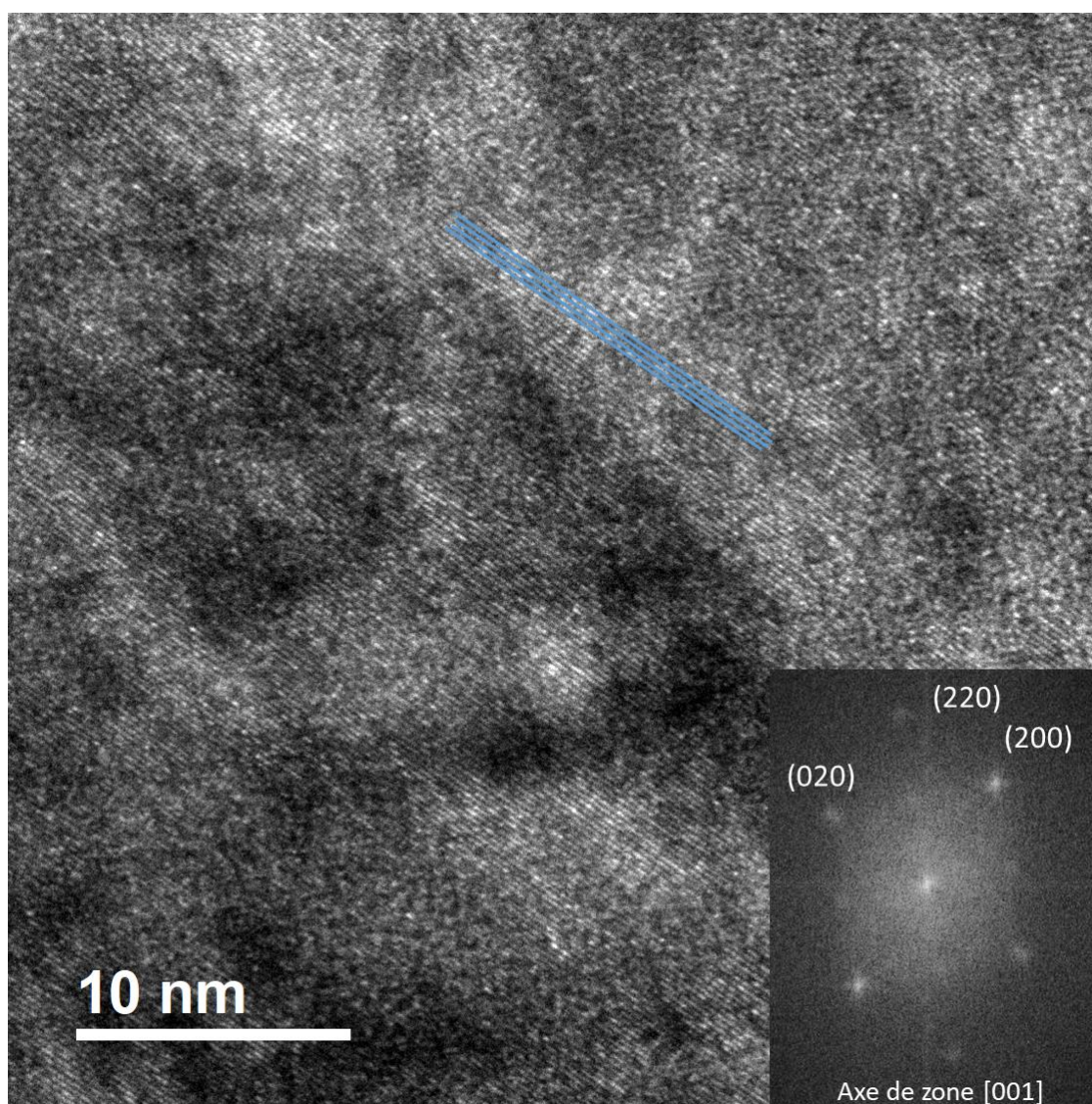


Figure 84 : image HR-MET d'un matériau oxyde broyé en voie carbone puis cyclé à C/30 jusqu'à 4,5V (plan (200) en bleu) et sa FFT

Ces résultats sont confirmés par l'analyse de la FFT, où l'on peut voir l'indexation des plans caractéristiques d'une structure rocksalt sans ordre à courte distance.

Ces résultats nous confortent dans le fait que l'effet Jahn-Teller est la cause non-seulement de l'ordre à courte distance observé dans la structure pristine mais également de l'irréversibilité de première charge découlant de « l'activation ».

Cette nouvelle phase créée désinsère puis réinsère le Li de manière réversible sous la forme d'une solution solide.

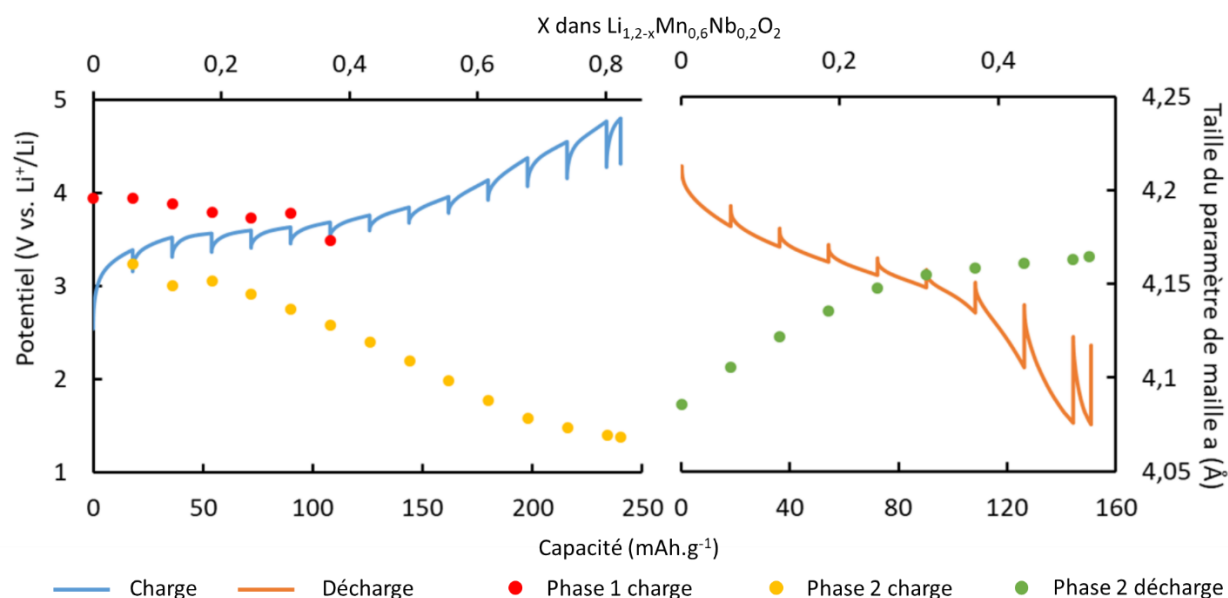


Figure 85 : évolution du paramètre de maille de chaque phase pendant le cyclage

La Figure 85 montre l'affinement de chaque diffractogramme de l'analyse *in situ* et l'évolution du paramètre de maille au cours du cyclage. On y voit que la phase originelle (phase 1) conserve presque le même paramètre de maille tout au long du cyclage (jusqu'à sa disparition) alors que la phase nouvellement créée (phase 2) voit son paramètre de maille réduire à mesure que le lithium est extrait et augmenter lors de la réinsertion.

En phase de décharge, on observe au travers de l'analyse DRX *in situ* une amorphisation progressive du matériau. Il pourrait s'agir d'une simple réduction des tailles des domaines cristallins, mais ceci est infirmé par l'image MET-HR du matériau cyclé (Figure 86), qui montre clairement une amorphisation, en particulier au niveau de la surface au-dessus de la démarcation en bleu.

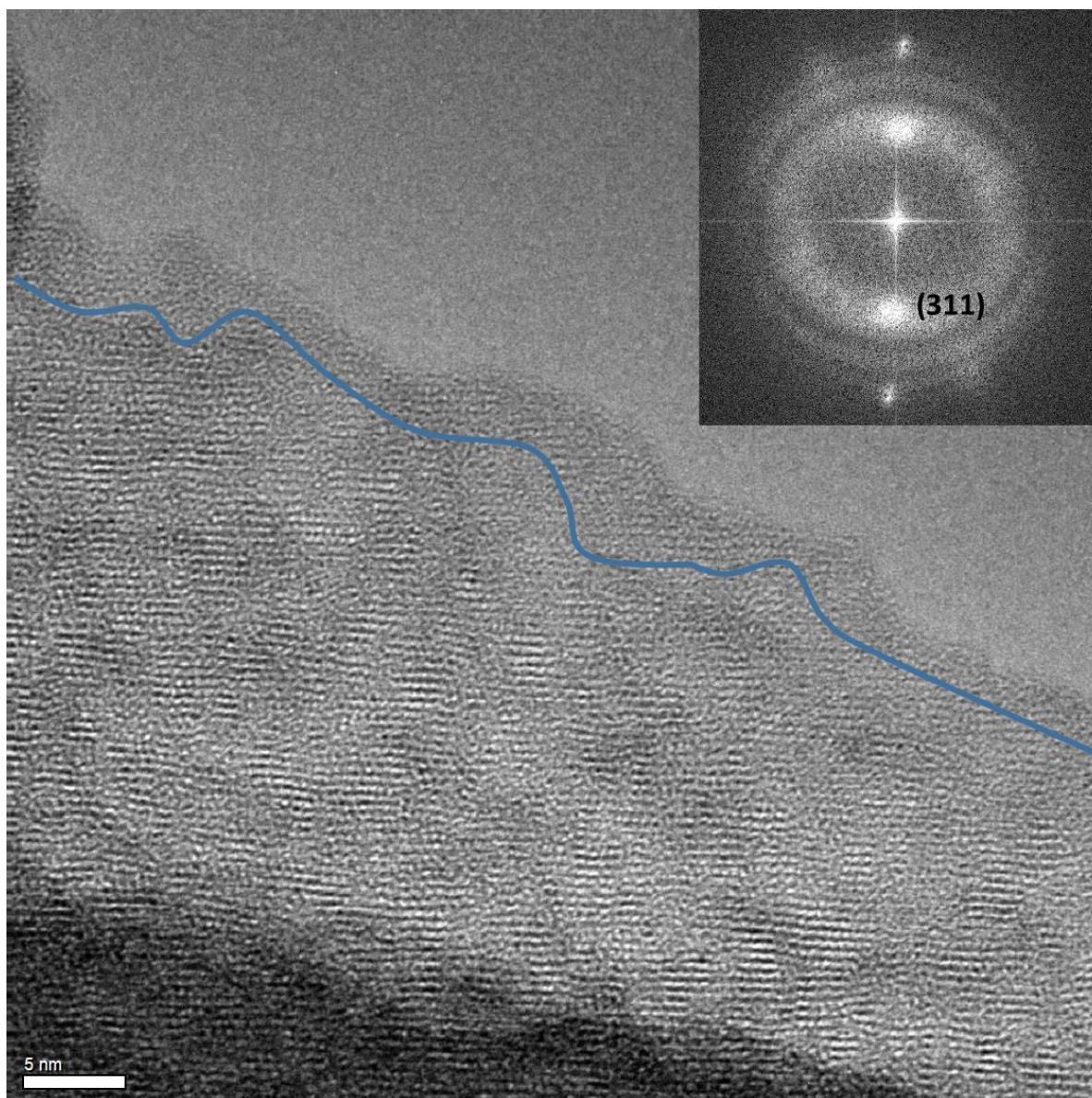


Figure 86 : image HR-MET d'un matériau oxyde broyé en voie carbone puis cyclé a C/30 pour un cycle charge/décharge complet et sa FFT indexée

Encore une fois les images de la FFT confirment les observations faites sur les autres analyses, nous pouvons voir les cercles diffus typiques d'une structure amorphe ainsi que les taches de diffraction correspondant à une structure rocksalt désordonnée (plan réticulaire (311)). La structure ne revient cependant pas à son état d'origine avec l'ordre à courte distance.

En fin de décharge, une forte polarisation se manifeste lors de l'insertion des 0,3 derniers Li. Lors de l'observation l'état de la structure cristalline on s'aperçoit qu'il est impossible de revenir à la phase originelle. Ceci est particulièrement visible en Figure 85 où l'on voit un saut important entre le paramètre de maille de la phase 1 et de la phase 2, la phase 2 ne revenant jamais au même paramètre de maille en fin de cycle.

Il est possible que l'amorphisation ajoute une certaine résistance qui pourrait expliquer la polarisation observée en fin de cycle. Cependant cette amorphisation apparait progressivement tout au long de la phase de décharge alors que la polarisation n'apparait qu'en fin de cycle. Cette polarisation témoigne

d'une barrière énergétique qu'il est impossible de franchir. Ce phénomène se produisant au moment où l'effet Jahn-Teller devrait réapparaître (Mn degré +3,5), nous en concluons que c'est la cause probable de la polarisation.

Pour comprendre, l'effet positif du broyage en voie carbone sur le cyclage du matériau, la même expérience de DRX *in situ* que précédemment est réalisée sur un matériau issu d'un broyage à sec.

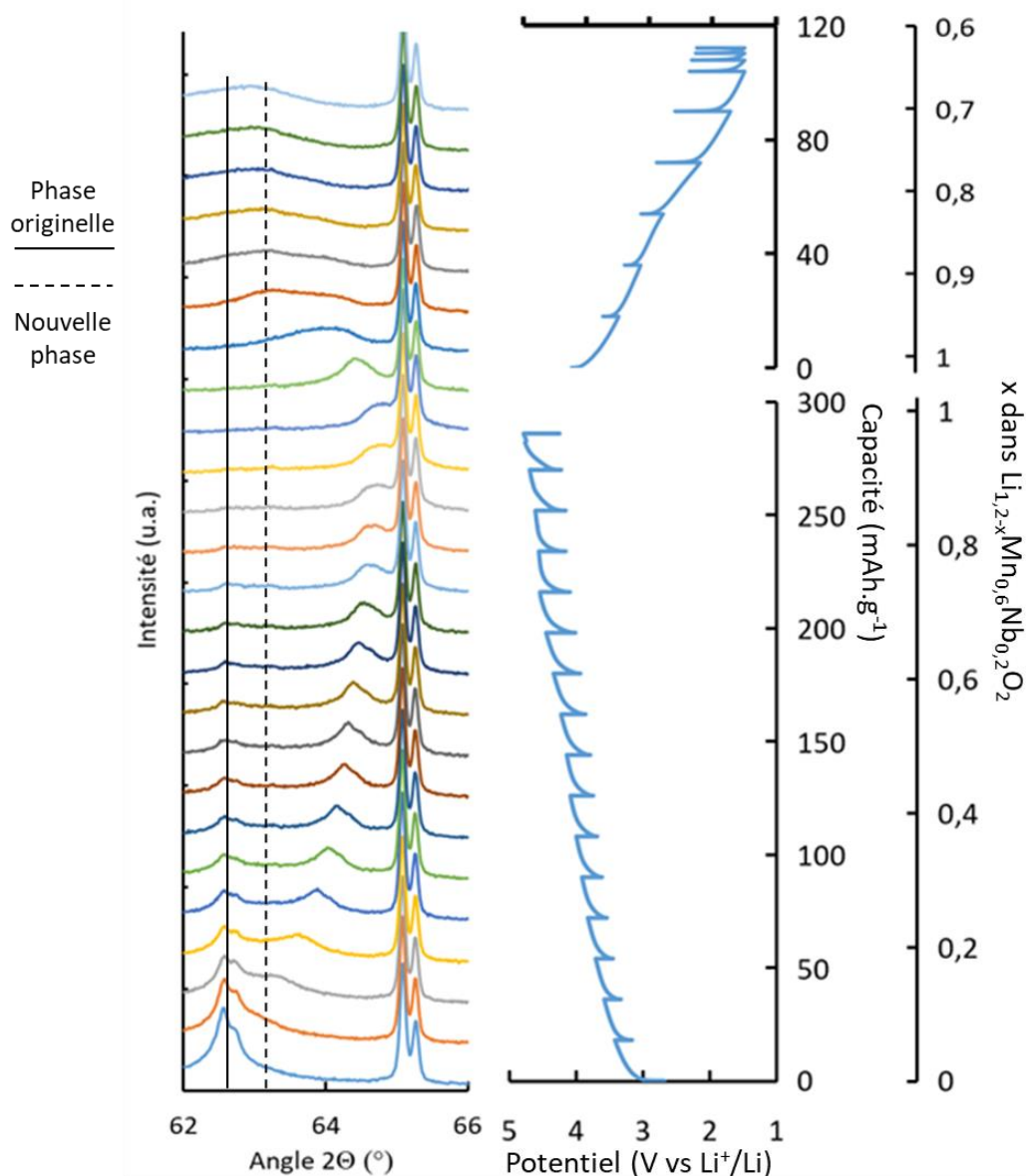


Figure 87 : analyse *in situ* DRX d'un matériau oxyde broyé en voie sèche

Ainsi sur la Figure 87, on peut voir une activation similaire à celle du matériau broyé en voie carbone en début de cycle. Cependant alors que la nouvelle phase commence à cycliser en solution solide (à mesure que le Li est extrait), la phase originelle est toujours présente. Il n'est pas explicite d'après les données si cette phase originelle est éventuellement convertie ou si sa structure s'amorphise puis s'effondre progressivement. Quoiqu'il en soit un des effets apparents est que l'irréversibilité est toujours majeure pour ce type d'échantillon. Ces données tendent vers la conclusion d'un mauvais

contact électronique, menant à un cyclage partiel du matériau. Les mêmes limitations structurales de polarisation en fin de cycle et d'impossibilité de revenir à la phase originelle semblent indiquer que l'effet Jahn-teller prend place de la même manière indépendamment de la méthode de broyage. Il est néanmoins possible pour le carbone d'avoir un effet de protection par un revêtement des particules (coating) qui pourrait alors limiter la dégradation du matériau. Une analyse plus poussée de l'effet du carbone et des interactions de surfaces pourra indiquer si cette hypothèse est confirmée.

IV. Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons vu que la synthèse des matériaux de type rocksalt désordonnées est une étape difficile. En effet, une température de 1000°C en synthèse tout solide est nécessaire pour obtenir la phase désirée et la descente en température doit être suffisamment rapide pour éviter la formation de sur-structures. Nous avons opté pour la trempe et adapté l'équipement en conséquence. Ces paramètres étant indispensables, il n'est pas possible de contrôler aisément la granulométrie par la synthèse ce qui rend nécessaire une étape de broyage post synthèse. Elle est effectuée au moyen d'un broyeur à billes pour atteindre des valeurs submicroniques. L'usage d'un lubrifiant de broyage s'est avéré nécessaire, et son choix est particulièrement important pour éviter les interactions négatives. En particulier l'utilisation de carbone s'est avérée bénéfique pour le cyclage galvanostatique et les propriétés électrochimiques du matériau en général. Il n'est pas avéré pour l'instant si cet effet du carbone est dû à un meilleur contact électronique ou à un effet de revêtement du matériau, ceci sera évalué dans le chapitre suivant. Enfin, les analyses Rietveld, DRX *in situ* et MET *post mortem* du matériau ont montré que l'effet Jahn-Teller semble être responsable de l'ordre à courte distance observé dans la structure initiale et responsable de la polarisation en fin de cycle, ce qui a un effet direct sur l'irréversibilité.

Chapitre IV : Optimisation des matériaux oxydes et de leur mise en forme d'électrode

L'analyse des matériaux de type oxyde a permis de les synthétiser et de tester leurs propriétés électrochimiques par une technique classique de formulation d'électrodes à l'air. Les résultats du broyage en voie carbone indiquent un effet particulier du carbone au niveau de la surface du matériau. Il peut s'agir d'un effet de protection, ou simplement d'une amélioration de la conductivité électronique du matériau. Ce chapitre a pour but d'étudier la possibilité d'améliorer ce revêtement carbone assuré par l'étape de broyage mais également de comprendre la raison pour laquelle il est bénéfique.

I. Développement d'un revêtement Carbone en surface des particules

Nous avons vu précédemment que l'utilisation d'un broyage en voie carbone est favorable aux propriétés électrochimiques du matériau, il est également connu que ce type de matériau est par nature peu conducteur. En s'appuyant sur la littérature, il a été décidé de procéder à la mise en place d'un revêtement carbone (coating). Ce revêtement pourrait grandement améliorer les propriétés électroniques du matériau tout en le protégeant de la réactivité avec l'électrolyte (ou les autres composants de la cellule).

A. Synthèse d'un revêtement carbone en 1 étape

Une technique classique de revêtement consiste à mélanger les précurseurs de la synthèse et les précurseurs du revêtement ensemble puis de pratiquer la synthèse dans les conditions normales. Le matériau est alors synthétisé et le revêtement calciné *in situ*. Cette méthode généralement utilisée pour la fabrication de composites tels que LiFePO_4/C a inspiré le protocole suivant :

- Les précurseurs du $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ (LMNO) sont mélangés en quantités stœchiométriques : Li_2CO_3 , Mn_2O_3 , Nb_2O_5
- 10% en masse de cellulose microcristalline sont ajoutés (précurseur du revêtement)
- Le tout est broyé manuellement au mortier en agate
- Le mélange est ensuite placé dans un creuset en alumine puis dans un four tubulaire pour traitement thermique
- Le traitement thermique consiste en un balayage d'Ar (80mL/min) de 2h, suivi d'une rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C . Cette température est maintenue pendant 10h suivi par une trempe à l'air sous Ar

L'idée de cette synthèse est de créer le revêtement carbone en même temps que le matériau en traitant avec des températures et durées comparables à celle de la synthèse tout solide du LMNO. Il est supposé que la présence de cellulose dans le mélange permette de séparer les précurseurs en plus

petites particules finales. Une problématique se pose potentiellement quant à l'effet réducteur du carbone ainsi formé vis-à-vis des précurseurs oxydes de Mn et Nb, à haute température le carbone pourrait en effet réduire les métaux et donc modifier la structure, générer des impuretés etc...

Le matériau obtenu présente les pics DRX correspondants à une rocksalt désordonnée mais présente également une impureté identifiée comme Li_5AlO_4 sur la Figure 88, ce qui semble indiquer une réaction avec le creuset en conditions réductrices. Cela étant, le Mn et Nb ne semblent pas avoir été affectés.

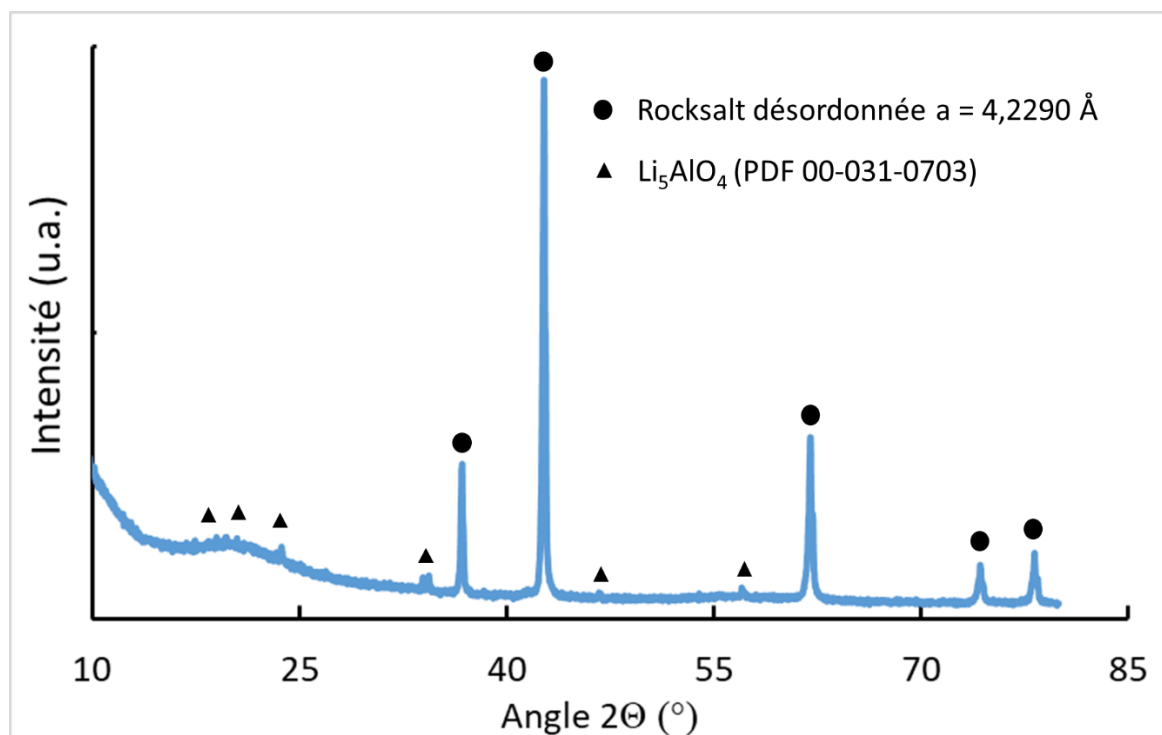


Figure 88 : Diffractogramme de l'échantillon de LMNO et revêtement carbone

De plus contrairement à ce qui était attendu, la présence de cellulose n'a pas permis de limiter la croissance des particules, un broyage manuel léger est appliqué pour réduire le produit de synthèse à l'état de poudre sans abimer le coating des particules.

Malheureusement l'analyse MEB montre deux choses :

- Premièrement que la taille des particules n'est pas due à une agglomération mais bien à une croissance des particules comme on peut le voir en Figure 89, avec certaines particules monolithiques de $100\mu\text{m}$ ou plus et que donc la cellulose n'a pas eu l'effet de mitigation de croissance escompté.
- Deuxièmement que le broyage manuel a dégradé le revêtement carbone obtenu.

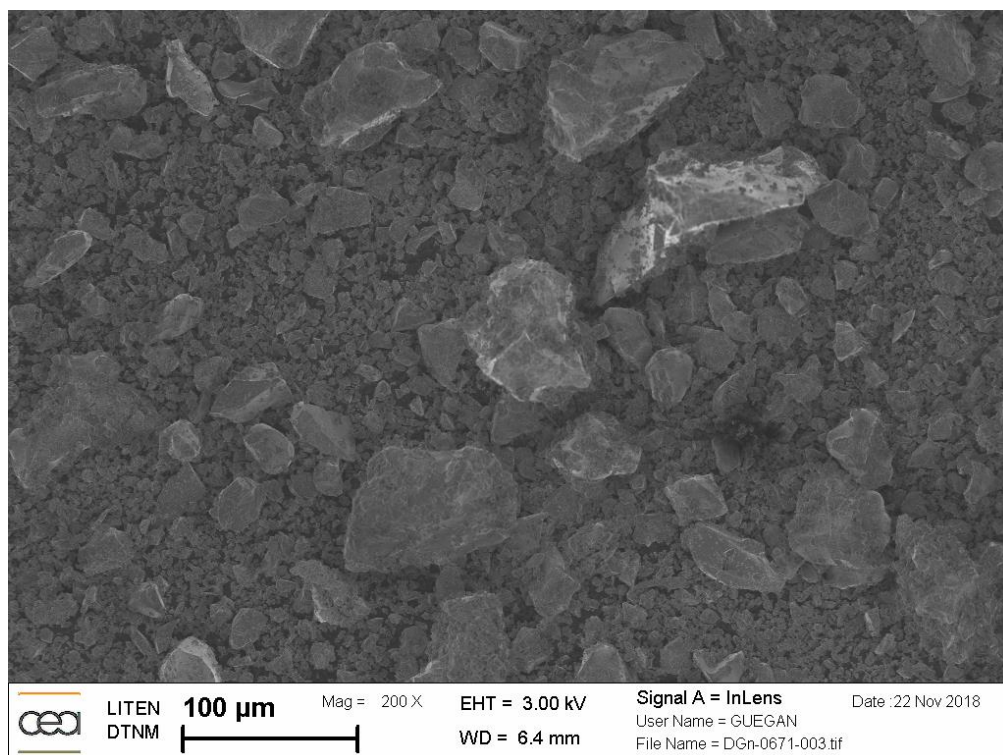


Figure 89 : Imagerie MEB de l'échantillon LMNO avec un revêtement carbone

Ceci est confirmé dans la Figure 90, où l'identification du revêtement et du matériau est définie par la présence ou non de carbone dans la zone observée dans l'analyse EDX. Le point 1 (courbe bleu) montre la présence de carbone là où on observe une couche supplémentaire sur le matériau, alors que la zone à nue du point 2 (courbe verte) ne montre pas cette présence de carbone confirmant ainsi le narratif précédent. On constate dans l'observation de la morphologie du revêtement que celui-ci est éclaté en un agglomérat de petites particules au lieu d'une couche uniforme, ce qui constitue une confirmation de son broyage.

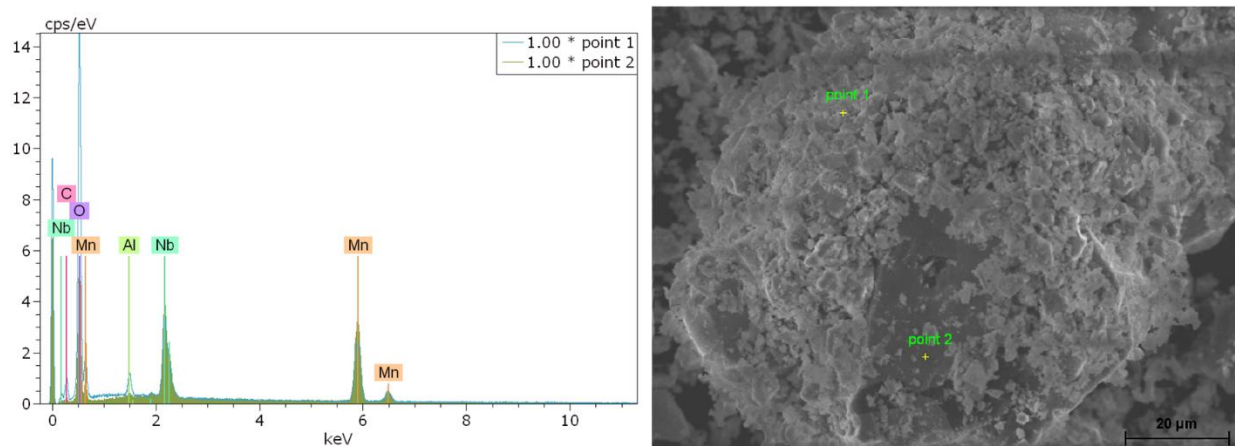


Figure 90 : analyse EDX de l'échantillon LMNO au revêtement de carbone et image MEB associée

De plus nous pouvons également observer la présence d'aluminium dans le coating ce qui semble également confirmer que la source de réactivité du creuset vient bien de la présence d'une espèce réductrice.

Trois problèmes ont donc été identifiés concernant cette synthèse :

- La réactivité du creuset en alumine
- La durée du traitement
- La haute température

B. Synthèse d'un revêtement carbone en 2 étapes

Nous avons vu précédemment (chapitre III) qu'il était possible de conduire la synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ avec un temps de synthèse total réduit pour peu que l'on atteigne bien la température de 1000°C. La réactivité de l'alumine du creuset associée à la présence de carbone (espèce réductrice) se fait principalement à haute température [128], de même que la croissance des grains. L'idée est donc de synthétiser les particules de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ par la méthode développée en chapitre 3 et de leur faire subir un traitement à une température plus basse lors d'une seconde étape de formation du revêtement. Pour ce faire des tests préliminaires ont été effectués pour juger de l'évolution de la taille des grains lors du dit traitement.

Si la taille des particules semble in affectée par le recuit, il a été observé que la structure de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ se séparait en différentes phases rocksalt le constituant (LiMnO_2 et Li_3NbO_4) comme on peut le voir sur la Figure 91.

Pour des recuits rapides (1h) de températures inférieures à 700°C, aucune croissance des particules n'est observée en revanche une séparation de la phase est rapidement constaté. La formation de LiMnO_2 à partir de la structure rocksalt désordonnée entraine l'évolution du paramètre de maille de cette dernière à mesure que la composition est modifiée. Dans la Figure 91, pour le cas d'un recuit à 400°C, le paramètre de maille de la rocksalt se voit réduit. En revanche le paramètre de maille de la rocksalt augmente au cours de l'extraction de LiNbO_4 de la structure dans le cas d'un recuit à 700°C.

Dans le cas d'une augmentation de la température de recuit jusqu'à la valeur de température utilisée pour la synthèse (1000°C), une croissance des grains ainsi que la reformation de la phase rocksalt initiale se produit, le paramètre de maille restant inchangé.

Ce phénomène met en évidence le caractère métastable de ce type de matériau, la structure rocksalt étant stable dans un état à haute température mais subissant une séparation de phase lors d'une descente en température trop lente ou dans le cas d'un recuit. Cette instabilité justifie notamment le besoin d'une trempe dans la synthèse.

Ainsi nous sommes limités en termes de température de recuit à une plage allant de la température ambiante jusqu'à environ 250°C. Il est également possible d'effectuer un traitement atteignant la température de formation du LMNO, soit 1000°C.

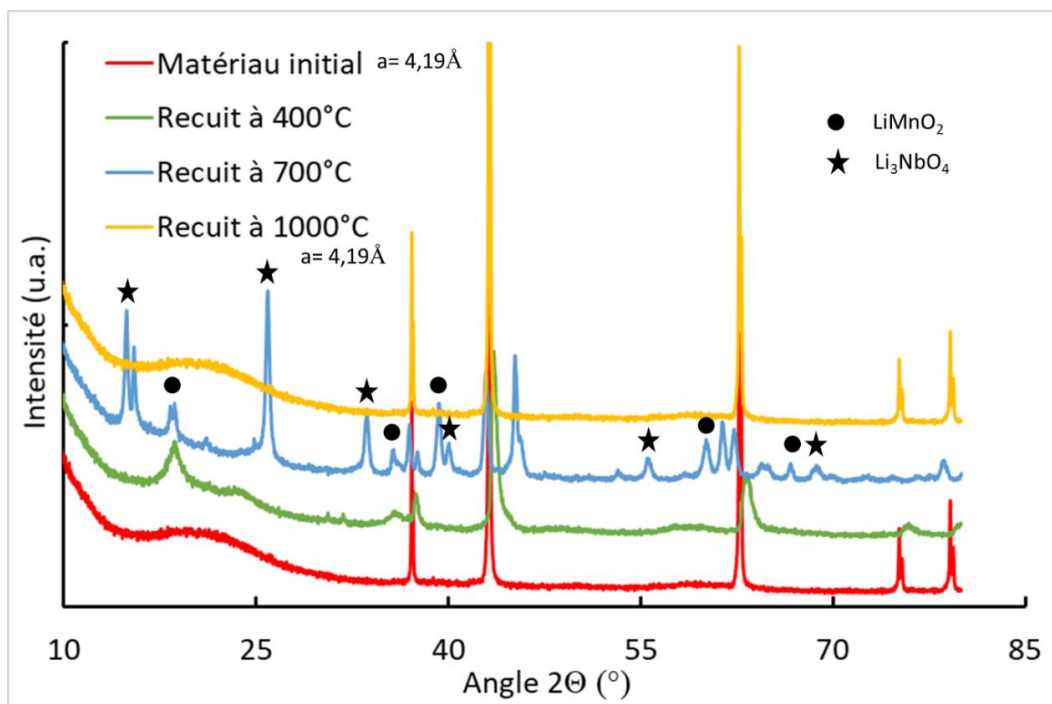


Figure 91 : Diffractogramme d'un matériau LMNO et de ses différents recuits

Pour répondre à ces problèmes, il a été choisi de modifier le protocole en remplaçant le creuset en alumine par un creuset en magnésie (MgO). La durée du traitement thermique a également été réduite le plus possible en descendant à 1h de plateau suivi d'une trempe pour limiter au maximum la croissance des grains qui sont submicroniques dans le matériau initial.

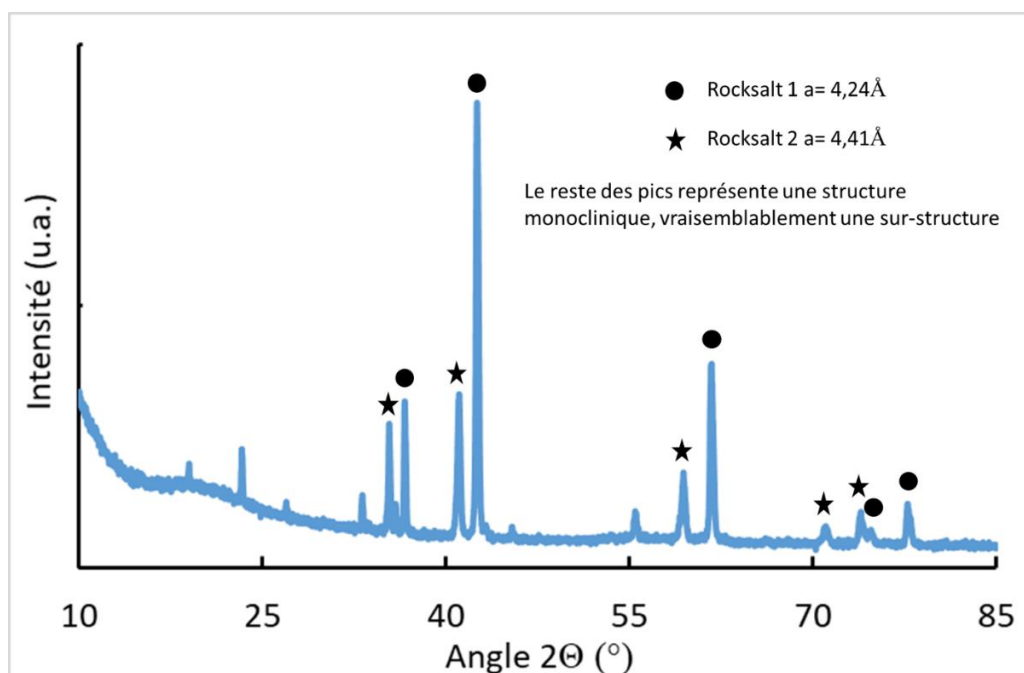


Figure 92 : Diffractogramme du matériau obtenu lors de la synthèse de revêtement carbone en 2 étapes

Comme présenté en Figure 92, ces nouvelles conditions expérimentales ont permis de résoudre le problème de contamination du creuset, mais pas le problème de séparation de phases du matériau qui nécessiterait un traitement thermique plus long pour reformer la phase rocksalt désordonnée, ce qui aurait alors un effet négatif sur la taille des grains. Une autre approche doit donc être développée pour aborder ce problème.

C. Utilisation de la pyrolyse de spray

Devant cette situation, il a été déterminé qu'un traitement thermique flash, n'affectant ainsi que le coating (sans affecter le matériau en profondeur) pourrait permettre :

- D'éviter la croissance des grains
- De calciner la source de carbone en surface de particule
- De ne pas permettre une montée en température du cœur de la particule (et donc une séparation de phases)

La réaction doit donc permettre un traitement en température entre 700 et 1000°C pour permettre une calcination en milieu inerte (sous Ar) et doit être capable d'une montée en température très rapide (bien plus que la capacité des fours tubulaires) et une descente en température du même ordre (durée d'une trempe).

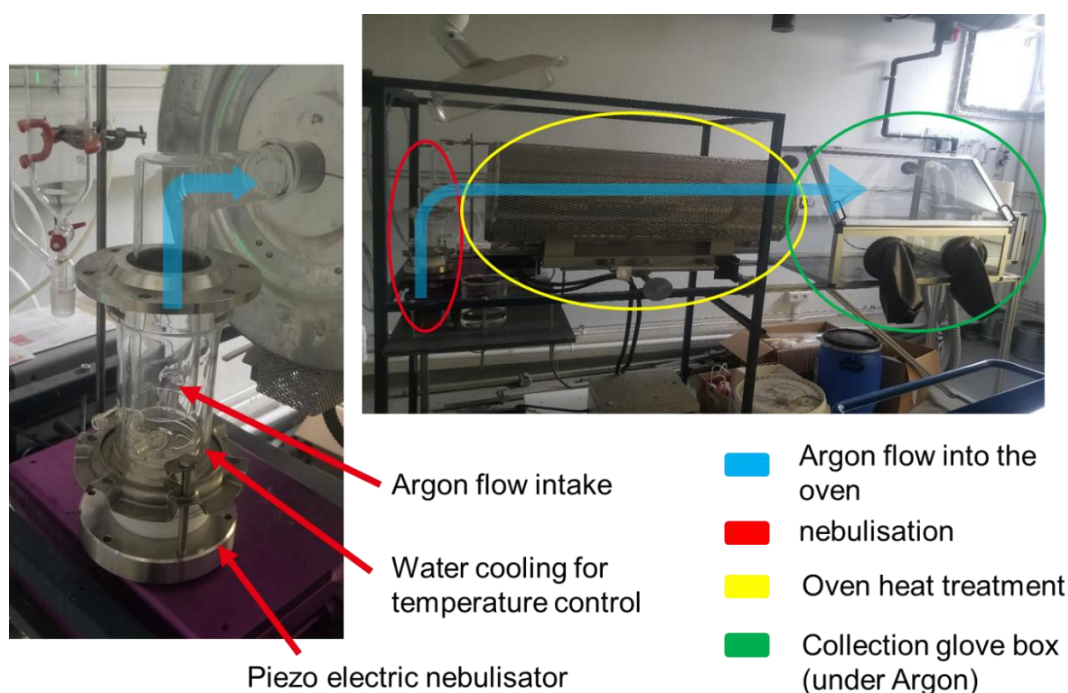


Figure 93 : image explicative du système de pyrolyse spray

Ayant établi ces paramètres il a été choisi d'utiliser un système de pyrolyse de spray représenté en Figure 93. Ce système (sur la gauche) se base sur la génération d'un brouillard de solvant, généré par

une céramique piézoélectrique et formé de microgouttelettes, lesquelles sont alors emportées dans un four par un gaz vecteur (ici Ar). La température de calcination et la vitesse de traversée du brouillard sont respectivement pilotées par le contrôle du four et le débit de gaz vecteur. Les particules générées sont collectées par un système de piège à solvant par bullage qui permet une redescende en température instantanée.

Malgré plusieurs difficultés pendant la mise en place de l'expérience, il a été possible d'obtenir une suspension de particules stable en solvant (carbonate de diméthyle) ainsi qu'un brouillard. Malheureusement ce système étant à la base conçu pour des solutions et non des suspensions, l'équipement a subi plusieurs défaillances, en particulier au niveau de la céramique piézoélectrique comme nous pouvons l'observer sur la Figure 94.



Figure 94 : céramique piézoélectrique fendue

De plus la présence de particules de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ submicroniques dans le brouillard n'a jamais pu être confirmée de manière certaine. Une solution de remplacement a néanmoins été identifiée qui devrait permettre de réaliser cette expérience puisqu'il s'agit d'un équipement de pulvérisation de suspensions (courant pour les applications de peinture).

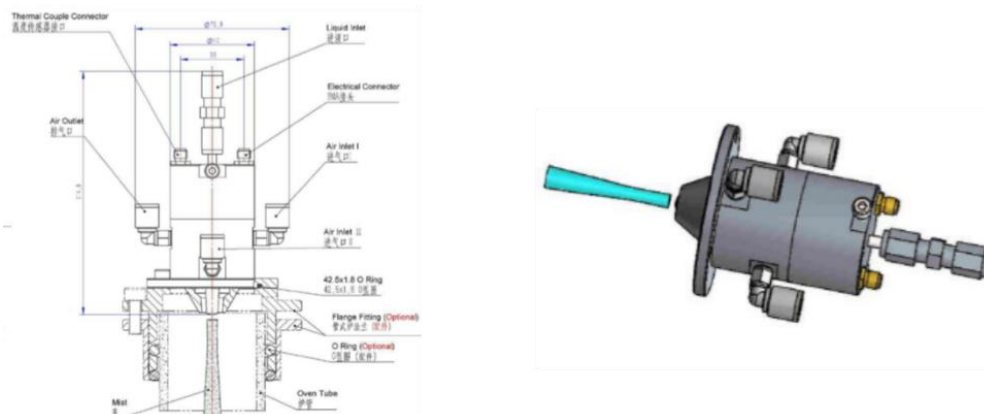


Figure 95 : schéma et rendu 3D de l'injecteur ultrason pour la nébulisation de suspension

Cependant, l'obtention de cet équipement étant à la fois longue et coûteuse et sachant également que le cœur de ce travail de thèse est d'obtenir un matériau fluoré, il a été décidé de laisser de côté ce travail sur le revêtement carbone au profit du travail sur la synthèse fluorée qui constitue le chapitre V.

Malgré l'impossibilité de former un revêtement carbone sur le matériau par les techniques proposées dans cette partie, il paraît indispensable de comprendre l'effet du carbone ajouté lors du broyage observé au chapitre précédent et ainsi comprendre si l'effet positif provient d'un effet de protection du carbone ou simplement de l'amélioration du contact électronique.

II. Analyse de la surface

Pour déterminer l'effet particulier du broyage en voie carbone nous nous sommes intéressés à l'état de la surface du matériau et son évolution à la suite du broyage et notamment les espèces en présence.

A. Analyse infrarouge (IR)

Pour cela une méthode appropriée est l'analyse infrarouge (IR) car elle permet d'identifier des liaisons chimiques spécifiques. Sachant que la taille des particules a un impact direct sur la surface développée et que l'objectif est d'identifier l'impact du broyage en voie carbone, il est décidé de comparer les analyses de 3 types d'échantillons issus de 3 types de broyages (mortier automatique, broyage en voie sèche et broyage en voie carbone) avec une taille moyenne des particules respectivement de $10\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$. Il est également commun pour les matériaux surlithiés de présenter une certaine réactivité à l'humidité de l'air [129]. Pour cette raison ces échantillons sont analysés pour 2 types d'atmosphères : air et argon (inerte).

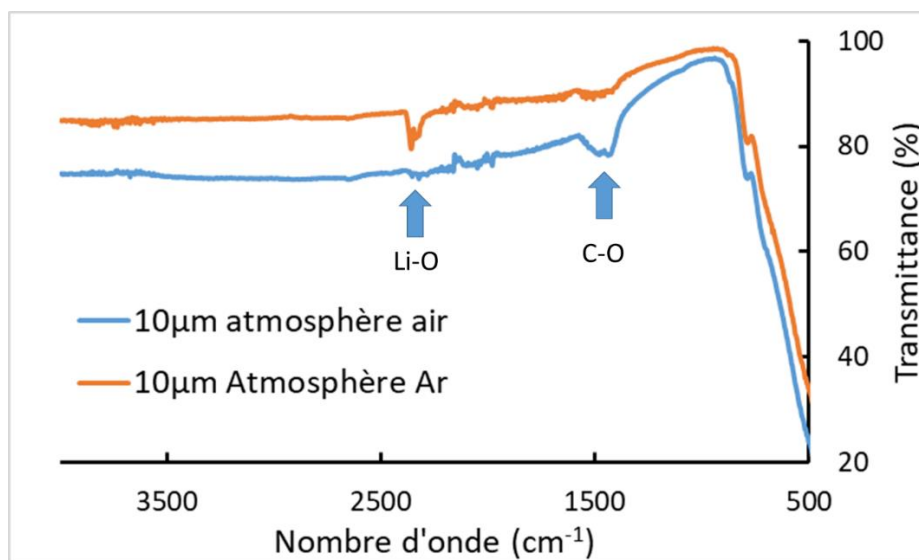
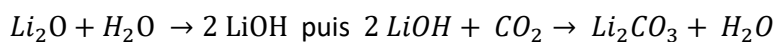


Figure 96 : analyse IR d'échantillons d'oxyde obtenu par broyage au mortier automatique en fonction de l'atmosphère de stockage

Dans la Figure 96, on constate la présence de pics caractéristiques de 2 liaisons chimiques Li-O et C-O. La liaison Li-O traduit typiquement la présence de Li_2O ou de LiOH alors que la liaison C-O traduit la

présence de Li_2CO_3 . On note qu'en l'absence d'exposition à l'air l'espèce majoritaire est Li_2O alors que dans le cas contraire il s'agit de Li_2CO_3 .

Ceci est compatible avec les mécanismes de formation des espèces carbonates dans l'air où :



Avec H_2O et CO_2 provenant de l'air ambiant.

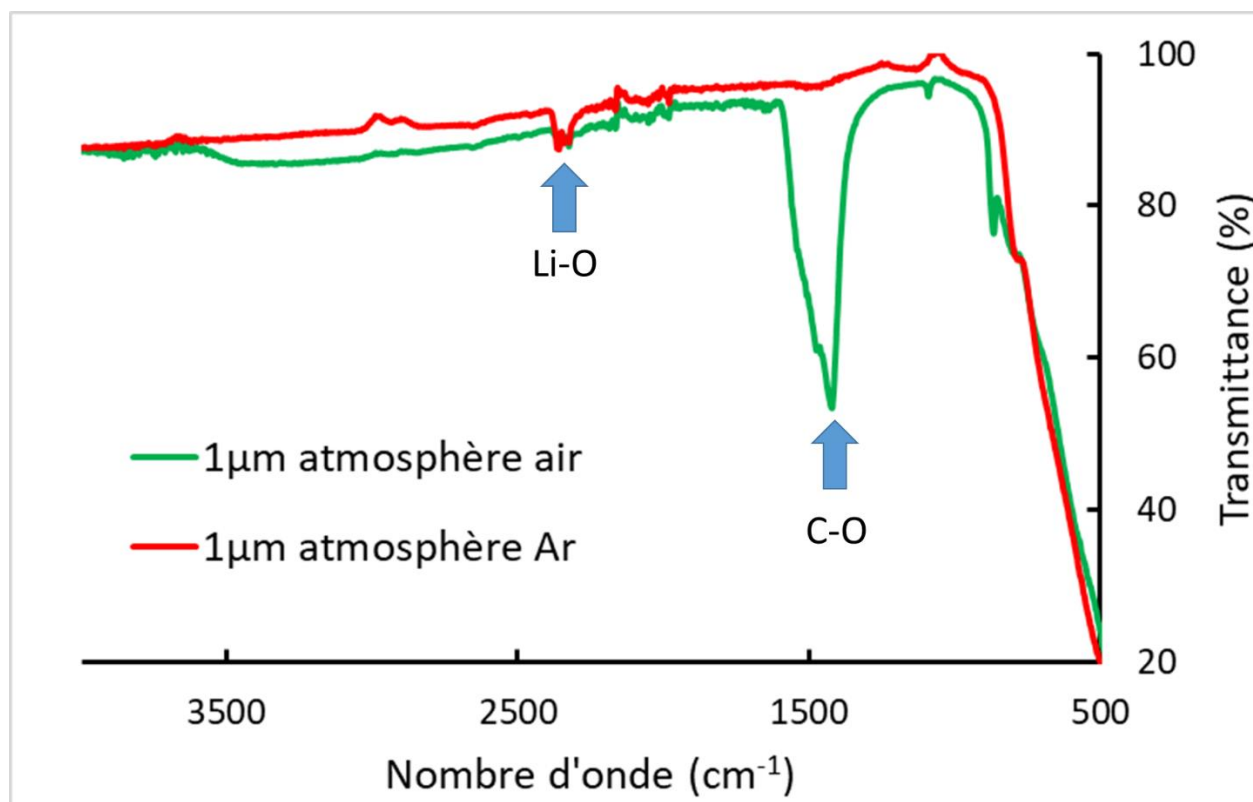
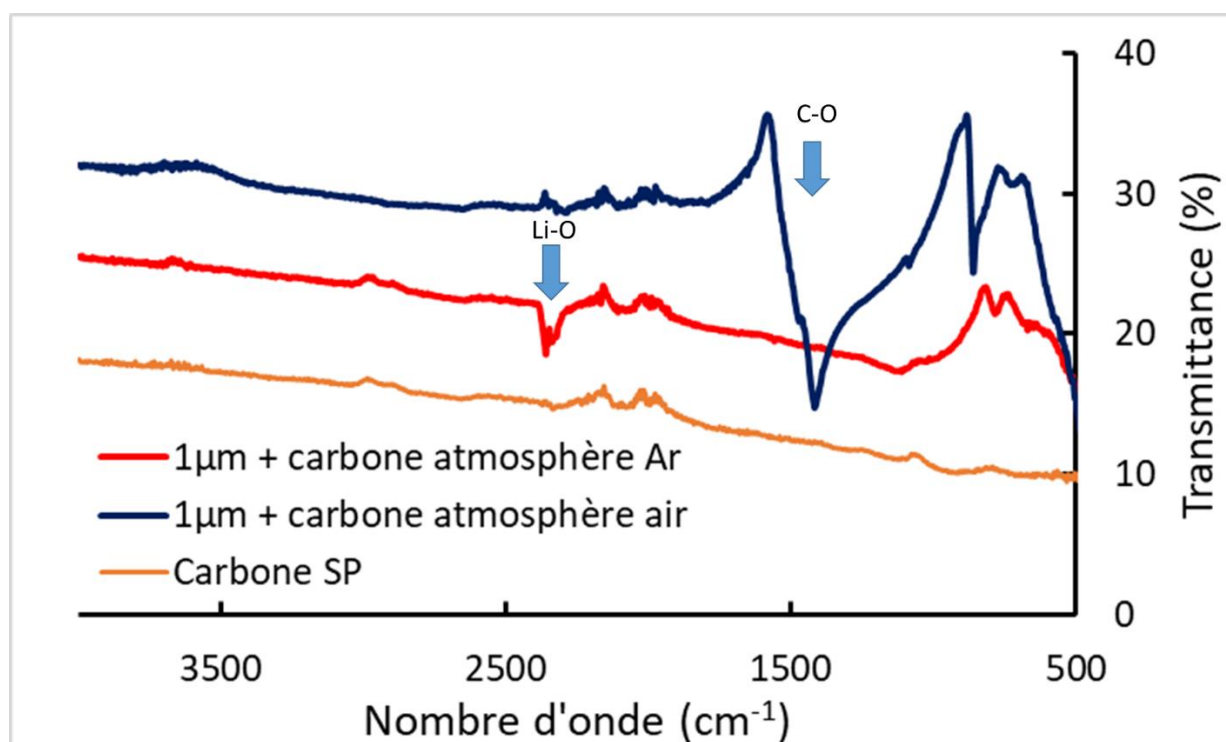


Figure 97 : analyse IR d'échantillons oxyde obtenu par broyage en voie sèche en fonction de l'atmosphère de stockage

Les matériaux provenant d'un broyage en voie sèche montrent des résultats similaires même si plus marqués, en Figure 97. Ceci s'explique de deux manières : premièrement la quantité d'échantillon utilisée étant la même pour chaque analyse (volume sous le cristal FTIR), si la taille des particules diminue la quantité de surface augmente et donc les espèces présentes absorbent plus ; deuxièmement les liaisons C-O sont particulièrement propices à l'absorption des rayons IR ce qui explique leur forte absorption comparée à la liaison Li-O.



Les échantillons issus d'un broyage en voie carbone présentés en Figure 98 montrent des résultats similaires. Une fois broyé en voie carbone, il est impossible de séparer le matériau actif du carbone SP, ainsi sont également présentés les résultats pour le carbone SP seul pour servir de ligne de base à l'analyse. Ce que l'on constate c'est que la présence de carbone au broyage ne semble pas avoir d'effet protecteur particulier sur le matériau, la passivation par effet de l'air n'étant pas limitée. Il est même possible que la présence de carbone accentue la conversion des espèces lithiées de surface en carbonate. Cette dernière hypothèse doit cependant être nuancée du fait que la granulométrie étant multimodale il est difficile de comparer les échantillons précisément en termes de taille des particules et donc en termes de quantité de surface. Pour caractériser cette différence, l'analyse BET est utilisée et présentée en Figure 99.

Échantillon	Surface (m²/g)
Mélange broyé en voie carbone	1,7 (8,5)
Oxyde broyé voie sèche	6,8
Oxyde broyé mortier automatique	1,6
Carbone SP	61,3

Figure 99 : Analyse BET des différents types d'échantillons issus du broyage normalisé pour la masse de matériau actif (valeur brute)

On peut voir qu'une fois qu'on considère la présence de plus de 10% de carbone SP dans l'échantillon broyé en voie carbone (avec entre parenthèse la valeur brute), que la surface du mélange broyé en voie carbone est largement inférieure à ce qui est attendu pour un matériau de taille submicronique. Les résultats obtenus prennent en compte une surface développée du carbone SP de 61,3 m².g⁻¹

cependant il est impossible de connaître l'effet du broyage sur la surface développée du carbone SP, il est possible que le broyage fait en contact avec d'autres particules réduise la surface développée par le carbone. Par exemple si le broyage a pour effet de réduire la surface développée du carbone à une valeur de $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (divisé par 4) la valeur obtenue pour le composite restant similaire, une valeur de surface développée du matériau seul de $7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ serait obtenue, ce qui correspondrait beaucoup plus logiquement aux valeurs attendues pour la taille des particules du matériau.

Comme il n'est pas possible de connaître l'effet du broyage sur la surface développée du carbone, il n'est pas possible de conclure sur la surface effective du matériau broyé en voie carbone. Il est donc possible que la différence obtenue entre les résultats IR des échantillons broyés en voie sèche et en voie carbone soient comparables au niveau de la production de Li_2CO_3 . Nous ne pouvons pas conclure sur la différence d'absorption observée.

B. Analyse acido-basique

En complément de l'analyse IR, une approche plus quantitative a été menée pour la mesure des espèces de surface. Les espèces présentes étant basiques, elles se prêtent très bien au titrage acido-basique.

Le protocole suivant est utilisé pour titrer les espèces Li_2CO_3 et LiOH en surface des matériaux :

1g de LMNO est placé dans 20mL d'eau pure dégazée pendant 5 min par bullage d'Ar.

Le tout est mélangé pendant 2 min par agitation magnétique, puis filtré sur un filtre nylon de $0,2\mu\text{m}$.

Le filtrat est récupéré et titré par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,01M, l'évolution du pH est suivie grâce à une électrode semi-perméable spécifique des ions H^+ .

Les quantités de Li_2CO_3 et LiOH sont déterminées selon les formules :

- $[\text{Li}_2\text{CO}_3] = [\text{HCl}] * (\text{V}_{\text{eq}2} - \text{V}_{\text{eq}1}) / \text{V}_{\text{filtrat}}$
- $[\text{LiOH}] = [\text{HCl}] * (\text{V}_{\text{eq}1} - (\text{V}_{\text{eq}2} - \text{V}_{\text{eq}1})) / \text{V}_{\text{filtrat}}$

Où $\text{V}_{\text{eq}1}$ et $\text{V}_{\text{eq}2}$ sont respectivement les volumes à la 1^{ère} et 2^e équivalence, $\text{V}_{\text{filtrat}}$ le volume de filtrat utilisé et $[x]$ la concentration de l'espèce X.

Une rapide exposition du matériau à l'eau (2 min) permet de dissoudre les espèces de surfaces tout en évitant les échanges Li/proton dans le cœur du matériau.

Les pKa des espèces Li_2CO_3 et LiOH sont suffisamment séparés (respectivement 6,4 et 11,66) pour éviter un chevauchement dans les équivalences et donc permettre un titrage séparé comme on peut le voir en Figure 100. L'utilisation de la courbe dérivée permet de mesurer précisément le volume à l'équivalence repéré au niveau du point d'inflexion de la courbe de dosage.

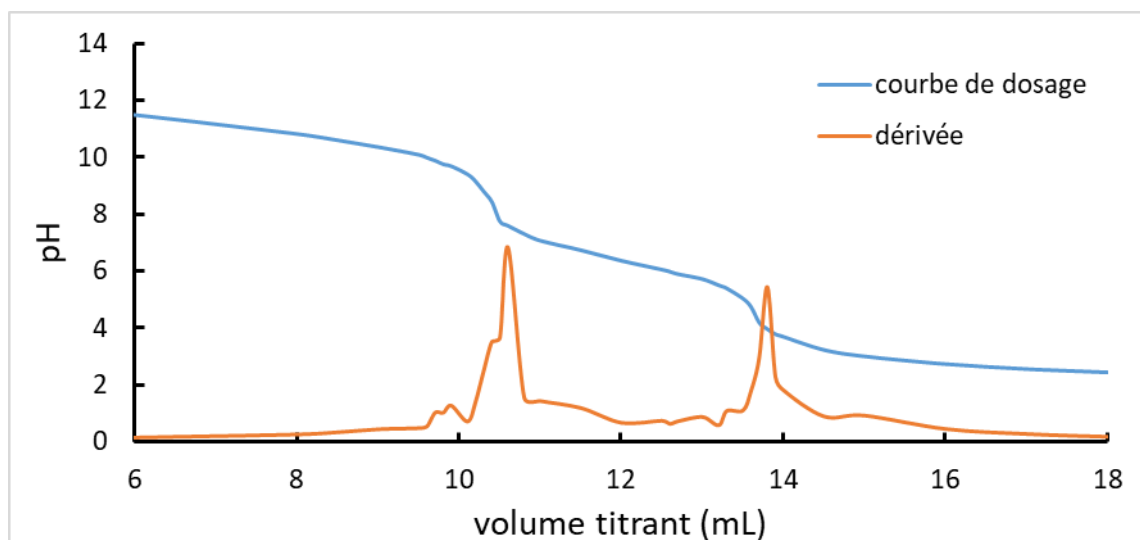


Figure 100 : exemple de courbe de titrage

Echantillon	Li ₂ CO ₃ normalisé (μmol.cm ⁻²)	LiOH normalisé (μmol.cm ⁻²)
10μm stocké sous Air	0,2203±0,0003	Non détecté
10μm stocké sous Ar	0,1735±0,0001	0,4103±0,0001
1μm stocké sous Air	0,1274±0,0004	0,0111±0,0008
1μm stocké sous Ar	0,0885±0,0003	0,0771±0,0007

Figure 101 : tableau de résultats de l'analyse pH

Comme il peut être observé en Figure 101, les résultats de l'analyse pH corroborent ceux de l'analyse IR avec une forte concentration en LiOH pour les matériaux stockés sous atmosphère inerte, qui est converti en Li₂CO₃ dans le cas d'une exposition à l'air.

Nous sommes néanmoins limités par notre protocole dans l'analyse des matériaux broyés en voie carbone. En effet, les particules de carbone étant trop petites pour être filtrées le filtrat ne peut pas être séparé efficacement pour le titrage. Une centrifugation est possible pour la séparation, cependant la centrifugation nécessaire pour une séparation efficace allongerait la durée de solubilisation au-delà de 15min ce qui non seulement fausserait l'analyse par rapport aux autres échantillons mais également risquerait de causer des échanges Li/proton au cœur du matériau.

L'analyse pH vient compléter l'analyse IR et les résultats sur les échantillons broyés au mortier automatique et en voie sèche semblent en accord avec ces résultats. Il est donc légitime de penser que les résultats obtenus pour les échantillons en voie carbone suivent les mêmes tendances.

Ainsi les conclusions que nous tirons de cette analyse de surface est que le broyage carbone n'apporte pas de protection particulière au matériau, ce broyage permet simplement de favoriser la proximité entre le matériau actif et l'agent conducteur améliorant ainsi efficacement la conductivité électronique du mélange.

III. Optimisation de la formulation d'électrodes

Une des optimisations les plus importantes dans l'optimisation des propriétés électrochimiques d'un matériau est la formulation de l'électrode. Le but est d'obtenir une distribution homogène des différents éléments pour permettre une bonne cyclabilité tout en garantissant la tenue mécanique. Il est également nécessaire d'éviter les interactions entre les différents éléments.

A. Formulation à l'air

Dans une formulation classique, la poudre obtenue après le broyage en voie carbone (mélange de matière active et agent conducteur) est mélangée à la spatule avec une solution de PvdF 10% dans la NMP (N-Méthyl-2-pyrrolidone) et une encre est alors obtenue. Elle est ensuite enduite sur une feuille d'aluminium (collecteur de courant) et séchée à l'étuve à 55°C pendant 24h pour évaporer la NMP. Ce type de formulation rudimentaire est généralement suffisante pour tester les propriétés électrochimiques d'un matériau. Cette méthode est d'ailleurs la méthode privilégiée dans la littérature pour les tests électrochimiques des matériaux rocksalt de type oxyde [100], [103], [130], [131]. En effet, cette méthode est simple à mettre en œuvre et permet une manipulation simple des électrodes ainsi qu'une bonne reproductibilité. Associée à la formulation de l'électrode, il est généralement mentionné dans la littérature une étape de broyage en voie carbone (voir chapitre III), si cette étape est mentionnée, sa nécessité absolue pour l'obtention des propriétés électrochimiques est rarement discutée.

Cette méthode de préparation est donc la première sujette à étude, cependant dans notre cas, le mélange tend à créer des agrégats comme le montre la Figure 102.

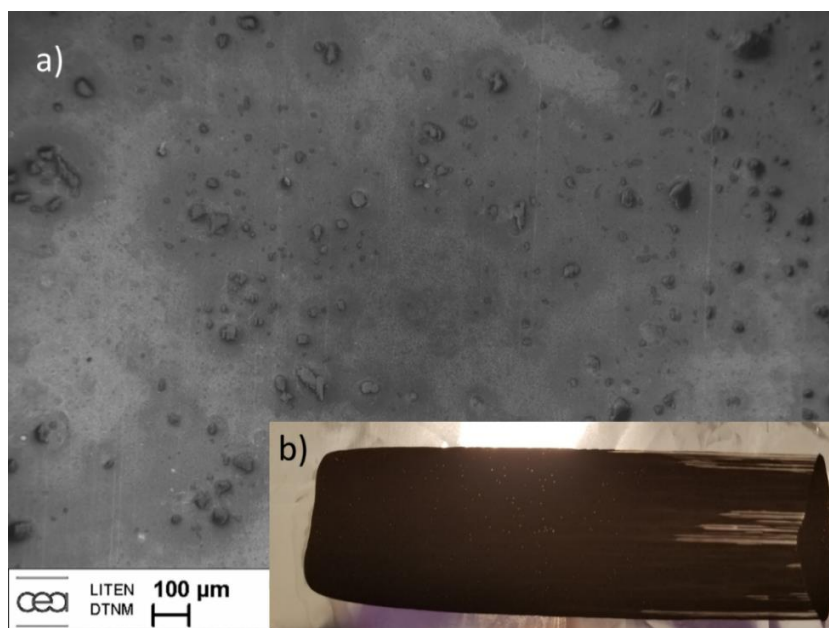


Figure 102 : formulation d'électrode à l'air classique a) imagerie MEB b) photo

Au-delà du problème mécanique que peut poser la présence d'agrégats, à savoir percer le séparateur et causer un court-circuit, un problème de cyclabilité homogène se pose. En effet si la matière active n'est pas accessible à l'électrolyte une partie du matériau restera inactif faussant ainsi les résultats (perte de capacité spécifique et éventuellement cyclabilité réduite). Il est donc nécessaire pour obtenir une bonne représentation des propriétés du matériau d'établir une méthode permettant de se débarrasser des agrégats.

Cette problématique des agrégats peut généralement être résolue avec l'utilisation d'outil de mélange à fort cisaillement. Dans cette thèse, 2 équipements ont été utilisés : un disperseur Dispermat® LC-55, et un homogénéiseur 150 de Fisher™. L'homogénéisation de l'encre nécessite entre 1 et 5 min en fonction de la quantité à traiter. Ce fort cisaillement permet de briser les agrégats *in situ* et d'obtenir une encre et *a fortiori* une électrode plus lisse et homogène.

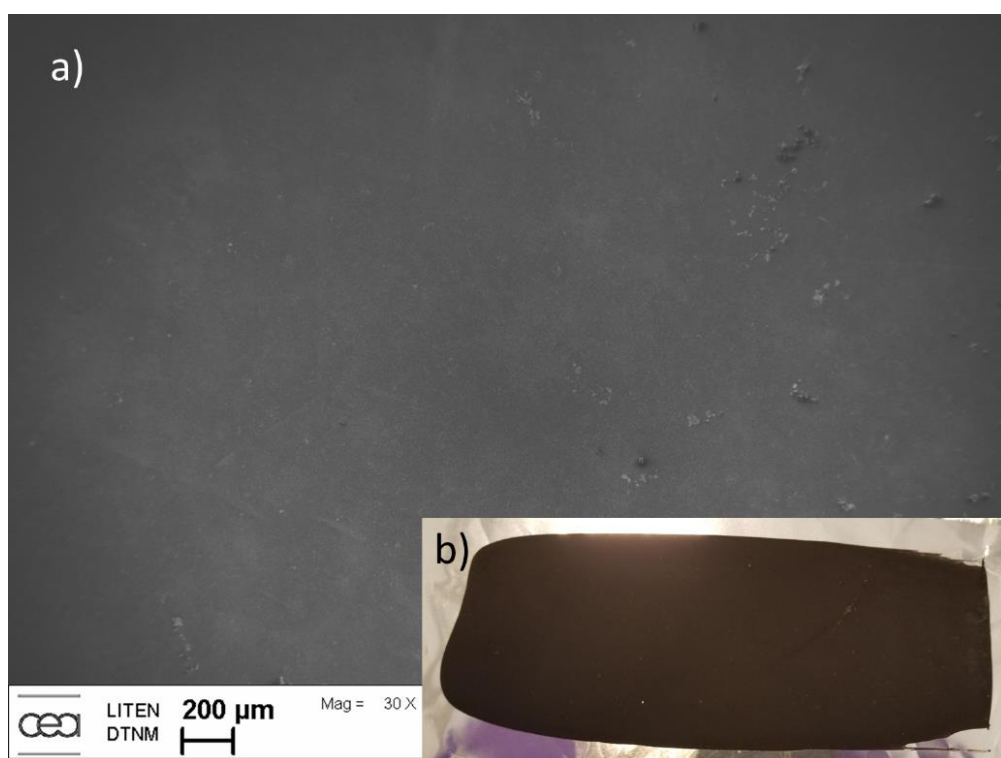


Figure 103 : formulation d'électrode à l'air en utilisant un mélangeur à fort cisaillement a) imagerie MEB b) photo

Comme nous pouvons observer sur la Figure 103, l'utilisation d'appareil de mélange à fort cisaillement permet de se débarrasser des agrégats. C'est donc cette méthode qui est retenue pour la préparation d'électrodes à l'air.

Cependant comme nous avons pu le voir précédemment, l'exposition des matériaux à l'air affecte leur surface. Il est également nécessaire de prendre en compte le fait que les matériaux de type oxyfluorures sont particulièrement réactifs par nature. Ainsi il est nécessaire d'élaborer un protocole pour une formulation des électrodes en atmosphère inerte.

B. Formulation sous argon

Les problèmes observés pour les enductions classiques à l'air se posent toujours pour les enductions sous atmosphère inerte. Ainsi les enductions faites de cette manière tendent à former des agrégats pour un mélange à la spatule de la même manière que précédemment. Cependant l'utilisation d'appareils de mélange est impossible en atmosphère argon en raison des risques de surchauffe. En effet la conductivité thermique de l'argon étant particulièrement faible, les équipements nécessitant un refroidissement actif par l'air tendent à surchauffer. Pour se débarrasser de la formation des agrégats il est alors nécessaire d'élaborer une nouvelle technique d'homogénéisation des encres.

Dans l'idée de broyer ces agrégats, les techniques de broyage développées précédemment dans la thèse (chapitre III) et qui sont compatibles avec une atmosphère inerte sont utilisées, notamment le broyage à billes.

Un mélange de poudres issu d'un broyage en voie carbone et de PvdF est broyé en broyeur à billes en présence de NMP. Les conditions utilisées sont :

- Broyage à 300 tours par minute pendant 15min
- Bol de 50mL en YSZ (zircone stabilisée par de l'yttrium) / Billes de 10mm en YSZ
- Ratio(wt) billes/poudre =10 ; Ratio(v/v) billes/poudres = 5

Ce processus est appliqué par itérations jusqu'à obtention de la consistance d'encre désirée avec des ajouts de NMP si nécessaire. Ceci a abouti à une gélification absorbant jusqu'à 13 fois la quantité de solvant (NMP) utilisée dans les formulations classiques (Figure 104).

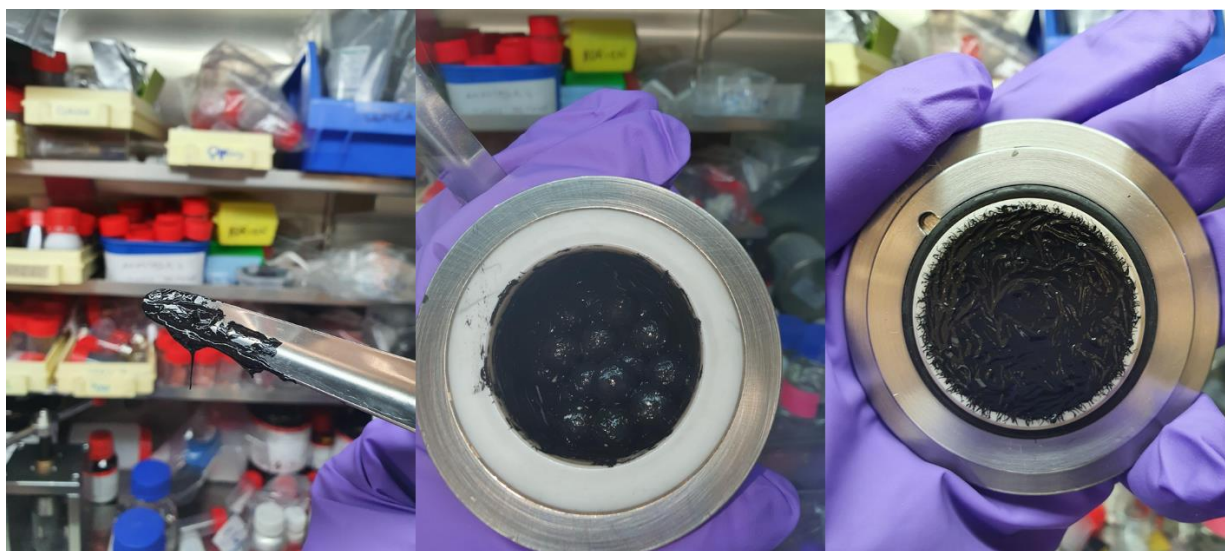


Figure 104 : photos de la gélification de l'enduction en broyeur à billes

La mise en forme du mélange se révélant alors impossible. Il apparaît que sous l'effet du broyage (et donc de l'apport d'énergie) la polymérisation d'une des espèces organiques présentes ait eu lieu. Il n'est pas clair de savoir si la source de cette polymérisation est la NMP ou le PvdF, car les 2 sont reportés dans la littérature [132], [133], mais cette polymérisation n'ayant pas lieu pour des matériaux

ayant été exposés à l'air nous en concluons que cette réaction découle de la présence d'espèces LiOH/Li₂O en surface, celles-ci étant notoirement plus réactives que les espèces Li₂CO₃.

De ces échecs répétés de formuler une électrode en atmosphère inerte par les méthodes traditionnelles et devant la forte réactivité des matériaux sans une passivation à l'air, nous avons développé une méthode de formulation des électrodes en voie sèche, se passant ainsi de l'utilisation de solvant NMP et du PvdF.

C. Formulation sèche à base de PTFE

Ayant conclu à une réactivité de la surface avec le solvant ou le liant, il a été décidé d'employer une technique de mise en forme impliquant une enduction dite « sèche » à base de liant PTFE. En effet, le PTFE est un polymère inerte de par sa structure saturée en fluor ce qui pousse les chaînes de polymères à s'enrouler sur elles-mêmes (ce phénomène se retrouve pour des polymères de haute densité). Par trituration ou cisaillement il est possible d'étirer ces « pelotes » en petites fibres ou fibrilles, lesquelles peuvent alors former un réseau permettant d'assurer la cohésion des particules ainsi que la tenue mécanique.

Cette méthode est la plus utilisée dans la littérature pour la mise en forme de matériaux rocksalt de type oxyfluorure [134], [114], [108], [135], [136]. Elle permet notamment de s'affranchir des effets d'interaction entre le matériau actif et le liant et est généralement réalisée sous atmosphère inerte par broyage manuel au mortier et au pilon. De même que pour les préparations en voie liquide, un broyage en voie carbone est nécessaire avant la formulation de l'électrode. Cette méthode n'est généralement pas détaillée et aucune technique particulière d'homogénéisation n'a été reportée dans la littérature.

Le protocole utilisé dans le cadre de cette thèse est le suivant :

Un mélange de poudres issu d'un broyage en voie carbone et de PTFE (10%) est broyé jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène et élastique. Le mélange est ensuite étalé sur une plaque de verre à l'aide d'un rouleau en PTFE jusqu'à obtention d'une électrode d'épaisseur adaptée.

Plusieurs grades de PTFE ont pu être testés avec pour différence majeure la taille des particules : 600µm ; 490µm ; 200µm ; 40µm ; 200nm. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la plus petite taille de particules (nanométriques), un des problèmes en particulier étant que la difficulté pour fibriller le PTFE augmente avec la taille des particules.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour maximiser le cisaillement : broyage manuel, broyage au mortier automatique, broyage à billes et broyage au tricylindre. La meilleure solution reste malheureusement le broyage manuel qui permet une meilleure expansion du tissu de fibrilles. Paradoxalement, bien que la fibrillation nécessite un fort cisaillement l'ajout de quelques gouttes de dodécane (C₁₂H₂₆) permet une lubrification du tissu en faisant glisser les brins de PTFE les uns par rapport aux autres ce qui facilite sa manipulation et donc sa mise en forme.

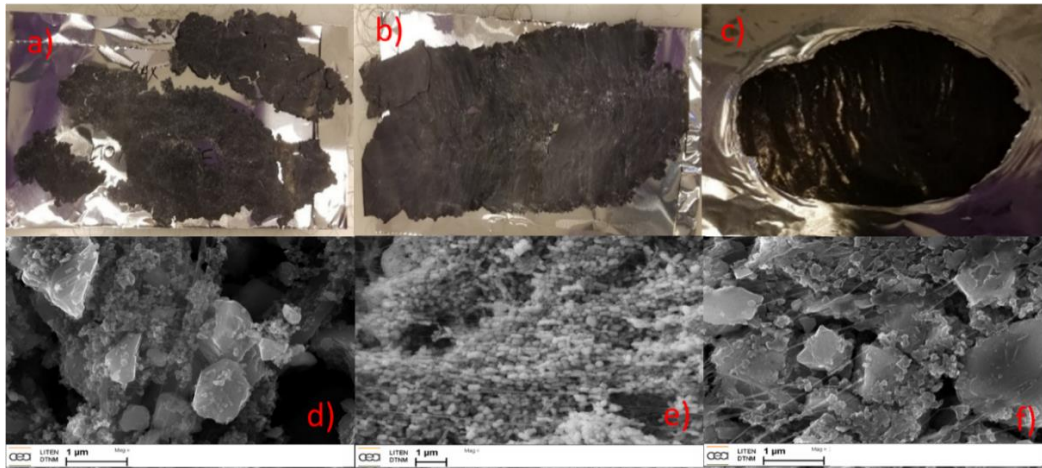


Figure 105 : formulations d'électrodes LMNO a) PTFE 490μm à sec ; b) PTFE 200nm à sec ; c) PTFE 200nm avec dodécane ; d) imagerie MEB de a) ; e) imagerie MEB de b) ; f) imagerie MEB de c)

Ainsi, tel qu'on peut le voir en Figure 105, l'optimisation de la formulation des électrodes grâce à l'utilisation de particules de tailles nanométriques ainsi que de dodécane pour la lubrification a ultimement permis d'arriver à une électrode homogène dont l'épaisseur (ici $\approx 40\mu\text{m}$) permet un assemblage en pile bouton.

L'électrode étant faite d'un tissu autosupporté et élastique, il n'est pas nécessaire de lui associer un collecteur de courant ni de presser le matériau. Cependant dans un but de comparaison objective avec les matériaux cyclés en électrode enduite en « voie humide », nous avons testés les électrodes « sèches » avec et sans collecteur de courant et respectivement sous 0, 5 et 10 T.cm⁻² de pression. Aucun impact de ces facteurs sur le cyclage des électrodes n'a été constaté.

Le programme de cyclage n'a pas été modifié et les résultats présentés en Figure 106 sont obtenus.

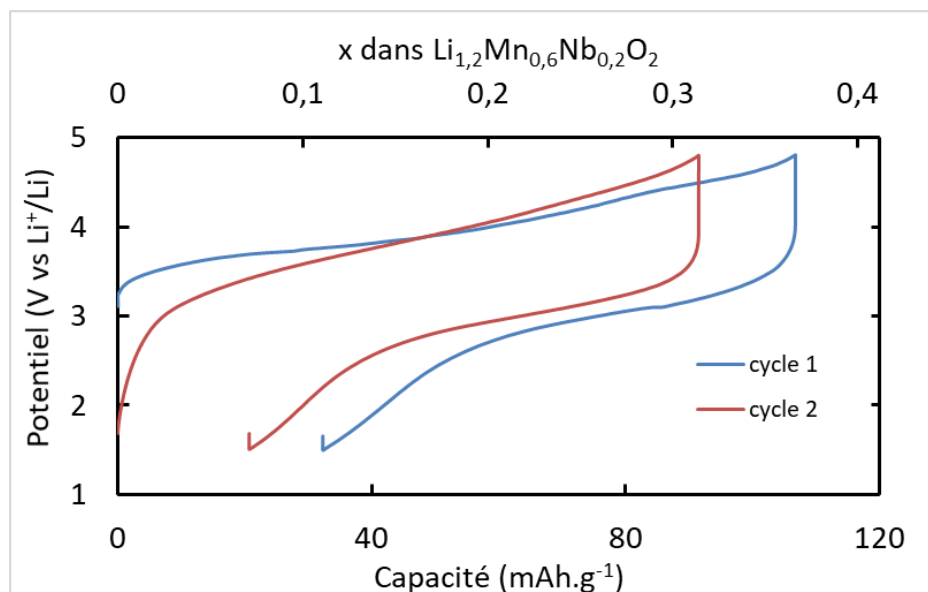


Figure 106 : cyclage galvanostatique d'une électrode LMNO à base de PTFE cyclé à C/30 et température ambiante

Ainsi, bien que les résultats montrent un cyclage sans artéfacts ou aberrations, on note une forte hystérésis attribuée à la résistance interne de l'électrode, le PTFE étant un fort isolant électronique. De plus, la capacité est largement inférieure aux résultats obtenus avec une électrode « voie humide ». L'homogénéisation du matériau étant plus difficile en voie solide, il est possible que l'intégralité du matériau présent dans l'électrode n'ait pas pu cycliser : soit parce qu'il a été isolé électroniquement par le PTFE, soit parce que le ratio matériau/carbone/liant n'est pas homogène dans l'électrode et ainsi la quantité pesée et déduite de matériau présent ne correspond pas à la réalité. Une variété d'équipements existe à l'échelle industrielle pour l'homogénéisation de poudres et la fibrillation permettant d'obtenir des électrodes très homogènes, cette technologie étant utilisée principalement par les fabricants de supercondensateurs tels que Maxwell Technologies. Malheureusement à l'échelle du laboratoire très peu de solutions sont disponibles.

Il est indispensable pour les travaux de cette thèse de pouvoir établir une méthode uniforme de tests électrochimiques entre les matériaux oxydes et oxyfluorures et de tester fidèlement leurs capacités indépendamment des autres éléments de la cellule.

D. Cyclage galvanostatique en Configuration Swagelok

Devant ces difficultés il a été choisi de s'affranchir de la formulation d'électrodes et de travailler directement à partir du mélange matériau/carbone et pour cela une cellule Swagelok est utilisée (Figure 107). Les désavantages de cette méthode sont que contrairement aux assemblages piles boutons à partir d'une électrode, cette technique n'est pas représentative de l'utilisation finale d'une batterie (irréalisable en utilisation réelle) et qu'elle ne permet pas facilement une reproduction des résultats par batch.

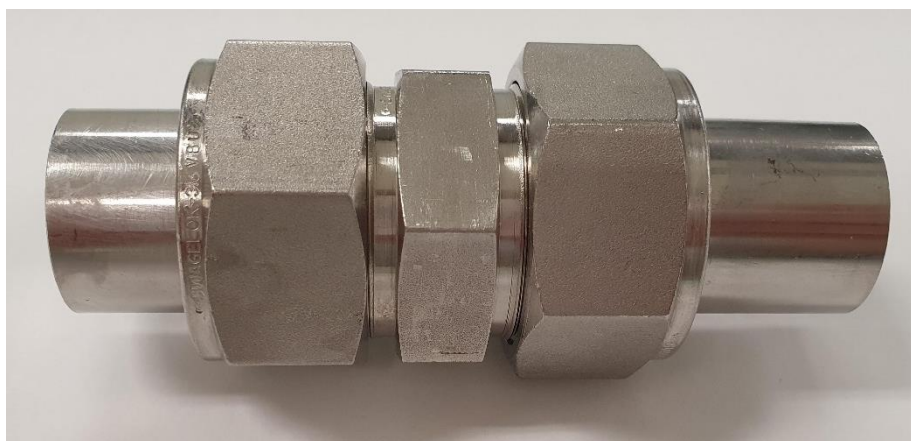


Figure 107 : Cellule Swagelok

A titre de comparaison, les résultats du cyclage du matériau en configuration Swagelok pour le matériau de type oxyde broyé en voie carbone sont présentés en Figure 108, le matériau est cyclé à C/30 pour 10 cycles

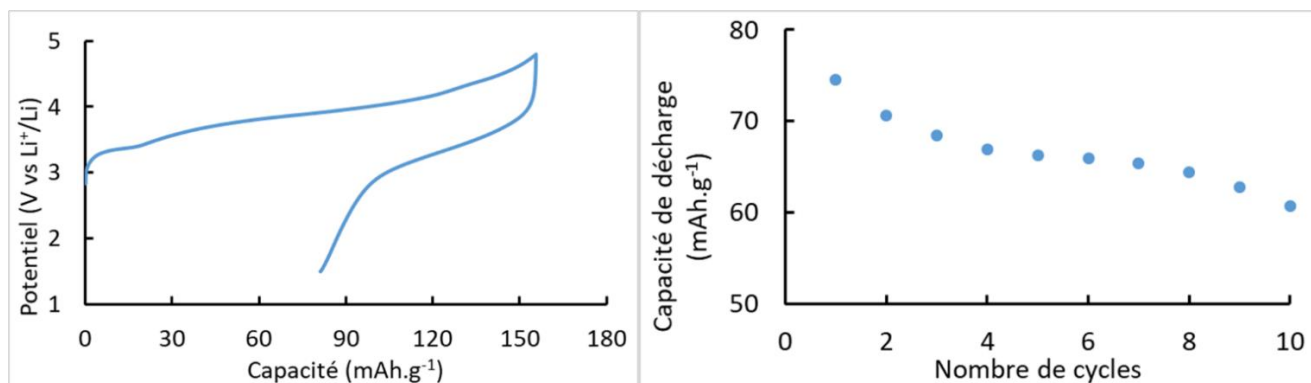


Figure 108 : Cyclage galvanostatique d'un matériau oxyde en configuration Swagelok à C/30 et température ambiante

L'étude du cyclage montre la réduction de la capacité de charge et plus particulièrement de décharge dans cette configuration, en effet, une forte irréversibilité est observée. Les résultats obtenus sont comparables à ceux observés dans le cas d'un manque de contact entre le matériau et l'agent conducteur. L'absence de phase de calandrage ou la faible pression exercée par les pistons peuvent être des raisons expliquant ces résultats. La dégradation progressive des capacités du matériau au fur et à mesure du cyclage reste cependant comparable. Malgré les différents désavantages découlant de cette méthode de test électrochimique, l'impossibilité à mettre en forme une électrode par d'autres méthodes contraint à son utilisation pour obtenir une méthode de test approximative.

IV. Conclusion

En définitive, nous avons vu dans ce chapitre que la mise en place d'un revêtement carbone pourrait être bénéfique pour les propriétés électrochimiques du matériau mais qu'en pratique le caractère métastable du matériau rend la réalisation de ce dépôt très difficile. Nous avons vu que les techniques classiques de synthèses de revêtement carbone sont impossibles à mettre en œuvre et donc un protocole particulier impliquant la pyrolyse de spray a dû être mis en place. Cependant cette technique met en jeu un équipement très spécifique généralement plus adapté au traitement de solutions que de suspensions et donc notre approche n'a pas abouti. Le type d'équipement pouvant mener à bien ce type de synthèse au-delà de ces travaux de thèse a néanmoins été identifié.

Il a également été noté une certaine réactivité du matériau, en particulier au niveau de la surface, liée au caractère riche en lithium. Nous avons identifié grâce aux analyses IR et acido-basique la présence en surface d'espèces Li₂O/LiOH pour des matériaux stockés en atmosphère inerte, et de Li₂CO₃ pour des matériaux stockés sous air. Il ressort de cette étude que l'effet de protection de la surface par le broyage carbone n'est pas avéré, et nous concluons donc que seul l'effet de proximité entre la matière active et l'agent conducteur est en jeu dans les propriétés électrochimiques. La présence de ces espèces a également un effet sur la formulation des électrodes.

Ainsi la présence de ces espèces et la perspective de l'utilisation de matériaux oxyfluorures très réactifs nous a poussé à nous pencher sur l'étude de la formulation en atmosphère inerte. Nous avons alors été confrontés à une forte réactivité des matériaux présentant des espèces LiOH/Li₂O, avec une polymérisation des espèces organiques (NMP et PvdF). Nous avons alors cherché à nous affranchir de leur utilisation au travers de la formulation d'électrodes dites sèches à base de PTFE. Cependant à l'échelle du laboratoire, des problèmes importants d'homogénéité ont été identifiés avec cette méthode, le passage à une échelle plus grande pourrait permettre l'utilisation d'instruments plus

efficaces et donc rendre cette méthode plus viable. Aucune information n'a pu être trouvée dans la littérature sur les particularités de la mise en forme permettant d'améliorer les résultats obtenus. Devant ces difficultés il a été choisi dans cette thèse de s'affranchir de toutes formulations et d'utiliser pour la suite une cellule Swagelok qui fonctionne à partir d'un mélange simple de poudres et d'agent conducteur.

Chapitre V : Synthèse et analyse de rocksalt désordonnée de type oxyfluorure

Il a été montré précédemment qu'une partie de la capacité des rocksalt désordonnées de type oxyde provenait de l'activité redox de l'oxygène de la structure. Ceci a 2 principaux impacts : la capacité du matériau s'en voit améliorée mais la cyclabilité se dégrade rapidement. Une des théories popularisée dans la littérature [110], [134], [114], [112], est que l'incorporation de fluor dans la structure, par substitution de l'oxygène, permet à la fois de limiter l'activité redox de l'oxygène mais également d'élargir la plage d'activité des métaux de transition.

I. Synthèse

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, un des objectifs de cette thèse est donc de synthétiser des matériaux de type rocksalt désordonnées oxyfluorures de formule suivante $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ pour $0 < x < 0,6$. Cette gamme de composition devra permettre de témoigner de l'effet du fluor à la fois sur la structure mais également sur les propriétés électrochimiques, l'objectif étant de faire évoluer la concentration par incrément de x de 0,1.

A. Adaptation de l'équipement

Pour être en mesure d'effectuer une telle synthèse, il est nécessaire d'adapter l'équipement. En effet le fluor est une espèce très corrosive en particulier à haute température dans sa forme libre. La première synthèse concerne le matériau $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$. Pour l'obtenir, le même protocole que celui utilisé pour la synthèse d'oxyde est suivi, à savoir, un mélange stœchiométrique de Li_2CO_3 , LiF , Mn_2O_3 , MnO et Nb_2O_5 qui est homogénéisé au broyeur à billes puis placé dans un creuset en alumine. Le mélange est soumis au traitement thermique suivant qui est le traitement classique qui sera utilisé pour les synthèses présentées dans ce chapitre :

- un balayage d'argon de 2h (80mL/min),
- une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1000°C,
- suivie d'un plateau de 12h à cette température,
- puis une descente en température par tremp

Cependant l'enceinte principale du système adapté dans le chapitre 3 relatif à l'oxyde est en quartz, matériau qui est particulièrement vulnérable aux attaques du fluor.

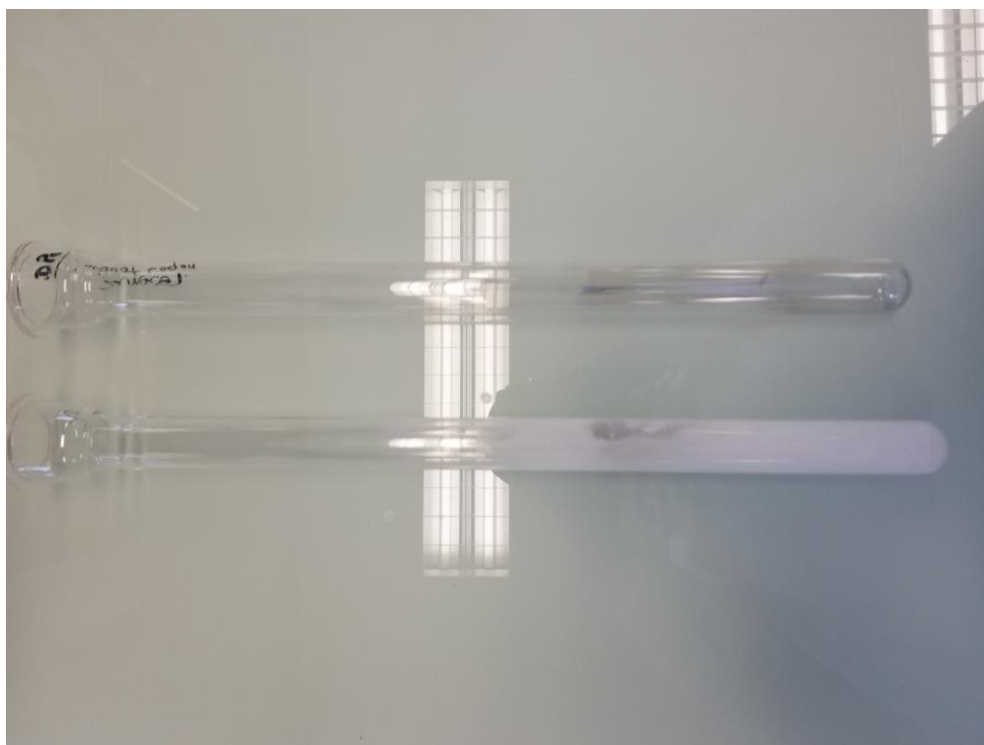


Figure 109 : exemple de corrosion induite par la synthèse fluorée

La Figure 109 montre les effets de la corrosion générée par le fluor sur le demi-tube en quartz, le rendant blanc, poreux et finalement cassant. Réaliser la synthèse dans ces conditions n'est pas possible en particulier si l'on doit garder l'atmosphère Argon de bout en bout. Il a donc, à nouveau, été nécessaire d'adapter l'équipement de synthèse pour satisfaire ces conditions.

1. Utilisation d'un Alliage FeCrAl pour le demi-tube

La première approche de cette synthèse a montré que si le tube en quartz ne pouvait pas soutenir l'utilisation du fluor, le creuset en alumine semblait, lui, ne pas être sensible à la corrosion du fluor. Le demi-tube a donc été adapté dans une matière permettant :

- la montée en température et le maintien à 1000°C,
- la descente rapide en température (trempe),
- et que la phase exposée au fluor soit en alumine

Pour répondre à ces besoins un alliage de FeCrAl a été choisi, cet alliage possède à la fois les propriétés de l'acier inoxydable dans sa résistance à la température et à la trempe mais permet également de former une fine couche d'alumine sur sa surface après traitement thermique.



Figure 110 : photo du système de traitement thermique utilisant un demi-tube FeCrAl

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 110 un four à moufle a également dû être adapté pour obtenir une zone de chauffe plus homogène.

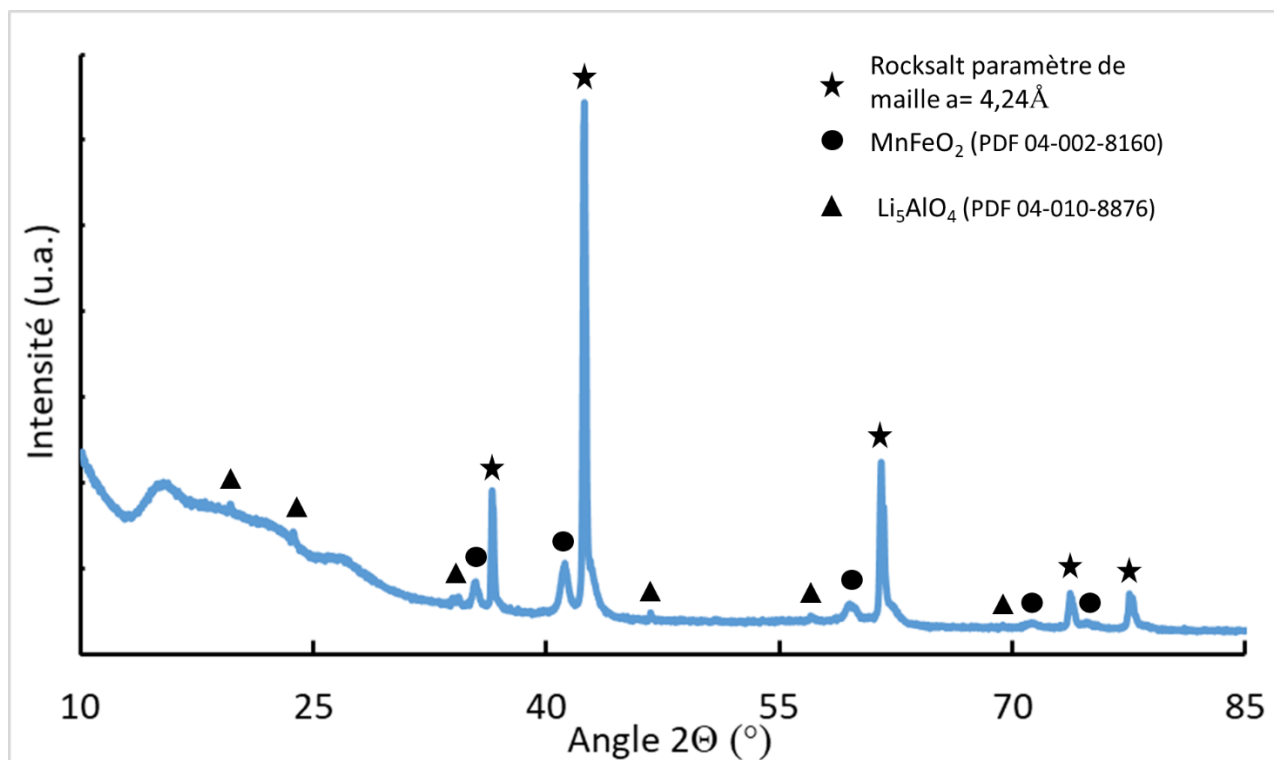


Figure 111 : Diffractogramme de rayons X de la synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$ en tube FeCrAl

Tout d'abord, il est possible d'identifier la présence après cette synthèse de plusieurs impuretés sur le diffractogramme RX de la Figure 111. Il est également constaté qu'une exposition répétée au fluor provoque la réactivité du creuset en alumine, illustrée en Figure 112, qui pourrait expliquer la présence de Li_5AlO_4 ,



Figure 112 : photo d'un creuset abimé par la corrosion du fluor a) de type bateau b) type classique

La présence de fer dans une des impuretés semble indiquer une certaine réactivité du tube. Après inspection, il est également constaté, une dégradation du tube après la synthèse, comme présenté en Figure 113.

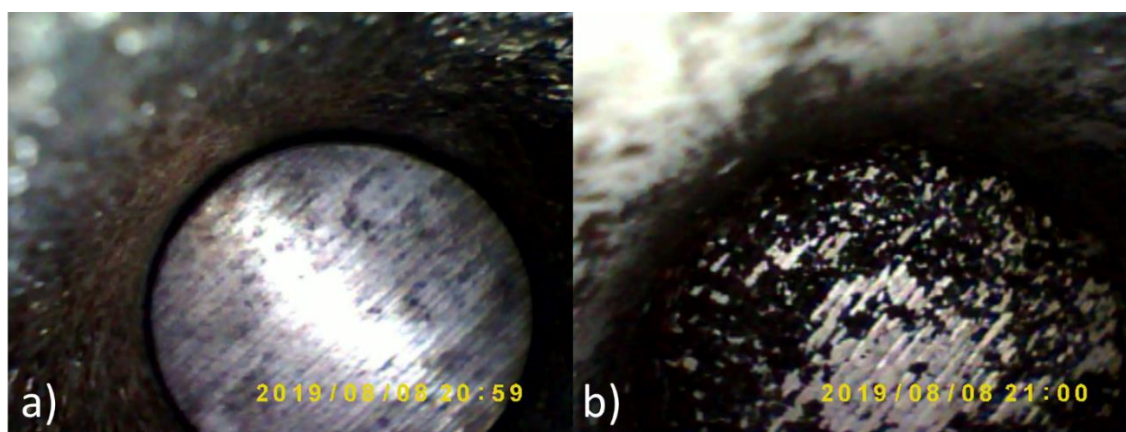


Figure 113 : photos de l'état du tube FeCrAl a) avant et b) après traitement thermique de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$

La couche d'alumine a été partiellement dégradée et s'écaille en un résidu noir, il est supposé que cette attaque de la couche protectrice permette au fer du tube de réagir avec le manganèse qui compose les précurseurs.

Plusieurs paramètres doivent être améliorés à l'issue de cette synthèse pour éviter la réactivité de l'environnement et la contamination du matériau. Le creuset en alumine est remplacé par un creuset en platine qui permet d'atteindre les températures nécessaires et garantit une inertie chimique vis-à-

vis des attaques acides du fluor. Le matériau du tube est également revu, en s'inspirant de l'industrie nucléaire et de leur prise en charge du traitement de UF_6 , avec l'utilisation d'un tube en Inconel®.

2. Utilisation d'un Alliage Inconel® pour le demi-tube

L'inconel® est un alliage à base de nickel (Nickel 58%, Chrome 20-23%, Fer 5% max, Molybdène 8-10%, Niobium 3-4%, autres éléments selon les applications) il est connu pour sa résistance particulière en milieu corrosif et surtout vis-à-vis du fluor. Au contact de ce dernier, le nickel forme une couche de NiF_2 qui le passive et le protège des attaques ultérieures.

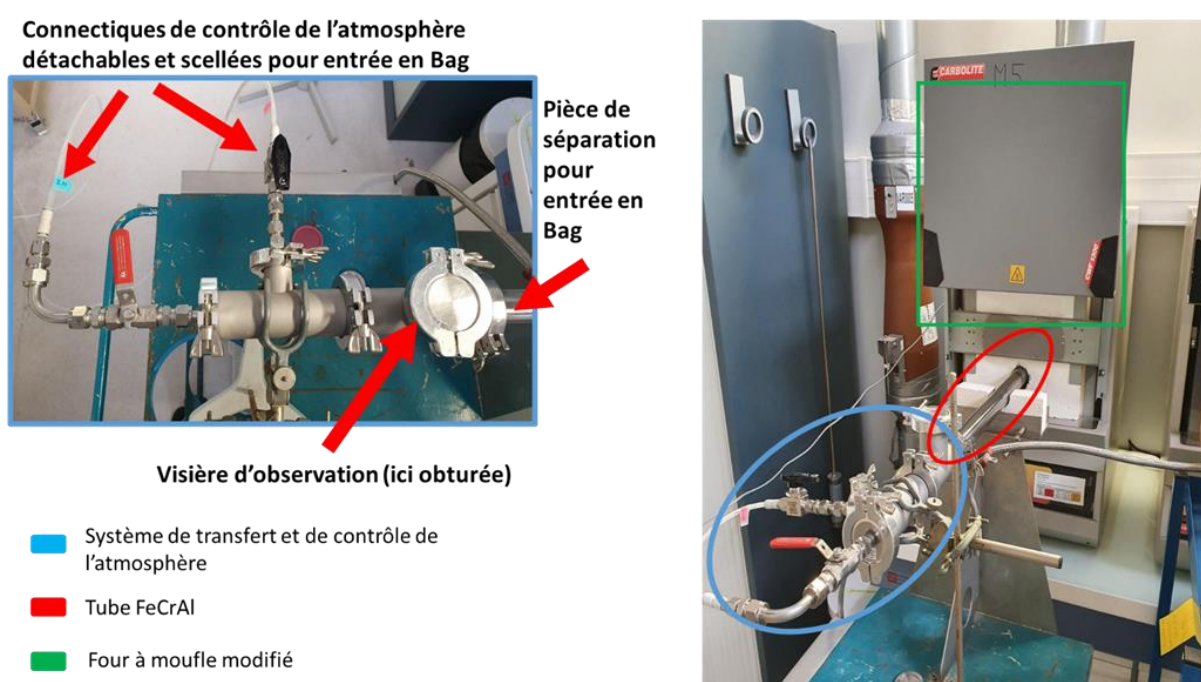


Figure 114 : montage utilisé pour la synthèse en tube inconel®

Le nouveau système est ainsi présenté en Figure 114 et permet d'obtenir le diffractogramme de rayons X présentés en Figure 115 obtenu à la suite de la synthèse de $Li_{1,2}Mn_{0,6}Nb_{0,2}O_{1,9}F_{0,1}$ par le traitement thermique classique.

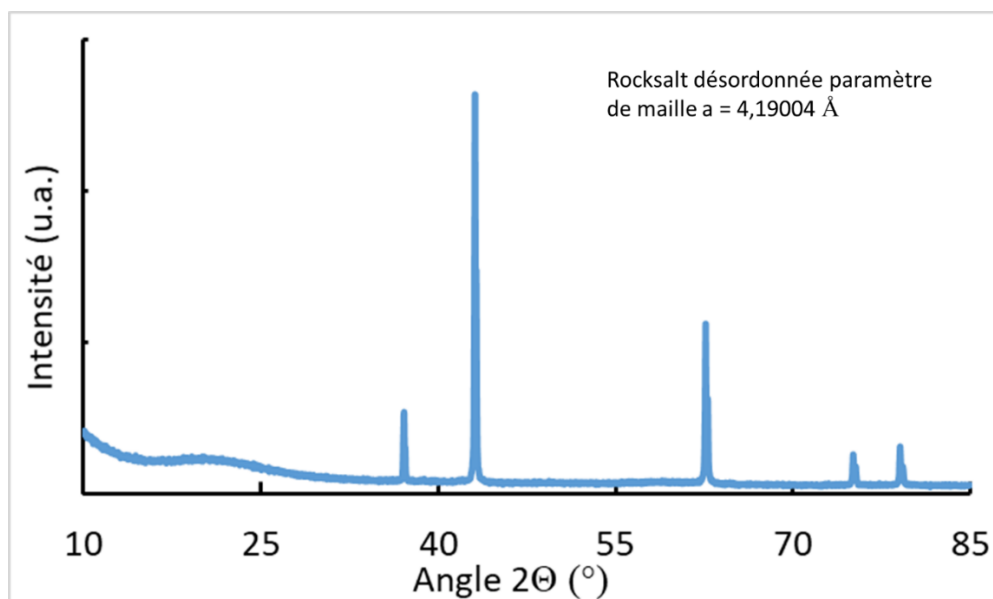


Figure 115 : Diffractogramme de rayons X du matériau $Li_{1,2}Mn_{0,6}Nb_{0,2}O_{1,9}F_{0,1}$ synthétisé en four inconel®

La phase rocksalt désordonnée est obtenue sans impureté. En se basant sur ce fait et les précurseurs en présence, il est légitime de penser que le fluor a bien été intégré à la structure. Sachant que F^- possède un rayon atomique comparable à O^{2-} , et que Mn^{2+} a un rayon atomique supérieur à Mn^{3+} , et sachant que pour chaque F^- substitué, le même nombre de Mn^{2+} substitue Mn^{3+} , la conclusion est que le paramètre de maille de la structure devrait augmenter avec le taux de fluor.

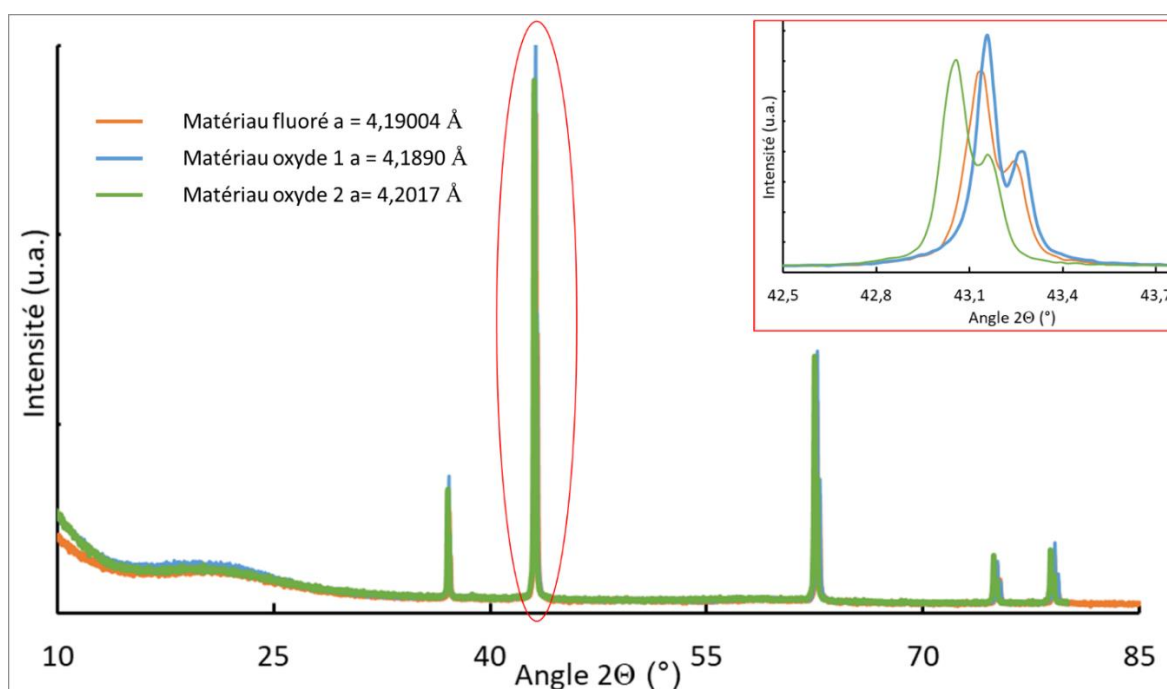


Figure 116 : Diffractogrammes de rayons X de 2 oxydes ($Li_{1,2}Mn_{0,6}Nb_{0,2}O_2$) et de l'oxyfluorure ($Li_{1,2}Mn_{0,6}Nb_{0,2}O_{1,9}F_{0,1}$)

Cependant la Figure 116 montre qu'il existe une certaine variabilité dans le paramètre de maille obtenu pour différents matériaux oxydes. Cette variabilité est attribuée au fait que la synthèse possède un plateau de longue durée à haute température. Il est connu que le lithium peut avoir tendance à s'évaporer pendant cette phase et quitter la structure réduisant ainsi la quantité de lithium et affectant le paramètre de maille [137], [138]. Malheureusement, le matériau fluoré synthétisé possède un paramètre de maille qui se trouve juste dans cet intervalle de variabilité, il est donc difficile, en se basant sur ce paramètre seul, de conclure sur la présence de fluor dans la structure.

La méthode d'analyse élémentaire la plus commune pour la quantification d'une espèce en particulier est l'ICP (Inductively Coupled Plasma) mais cette analyse n'est pas adaptée au dosage du fluor. Une seconde approche est une méthode de titrage électrochimique au moyen d'une électrode semi-perméable spécifique des ions fluorures. Cette méthode n'étant pas disponible au laboratoire, il a été choisi d'utiliser l'analyse EDX pour s'assurer de la présence de fluor dans la structure.

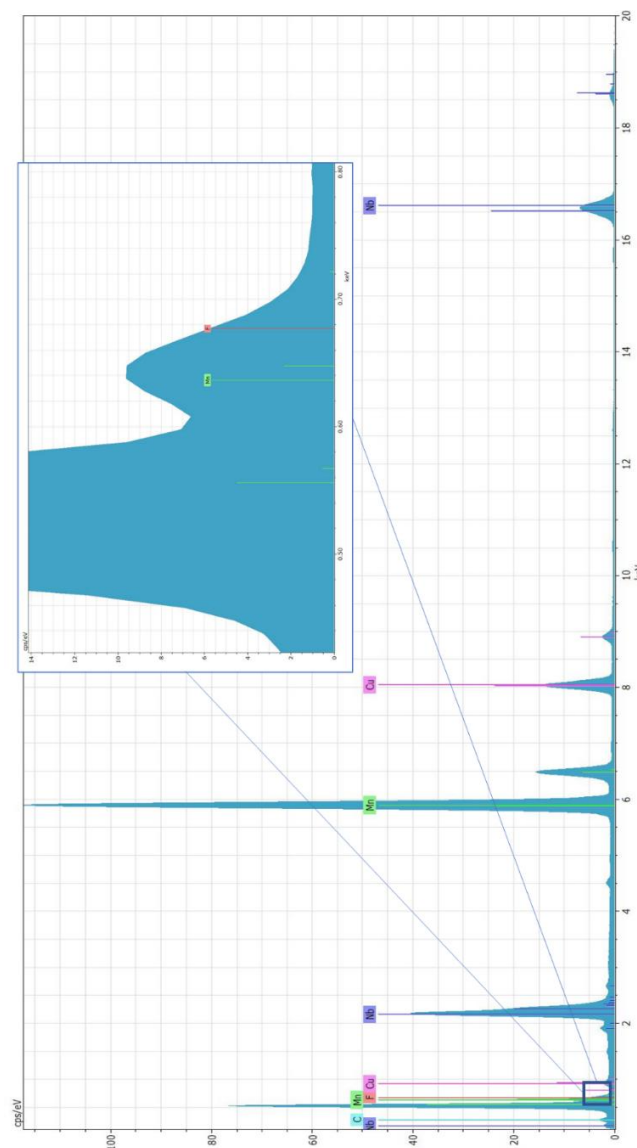


Figure 117 : spectre EDX du matériau $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$ et zoom sur la zone du fluor

Un léger épaulement aux environ de 68 eV est visible sur la Figure 117, il correspond à la position de la radiation $K\alpha$ émise par le Fluor superposée à la $L\alpha$ du manganèse.

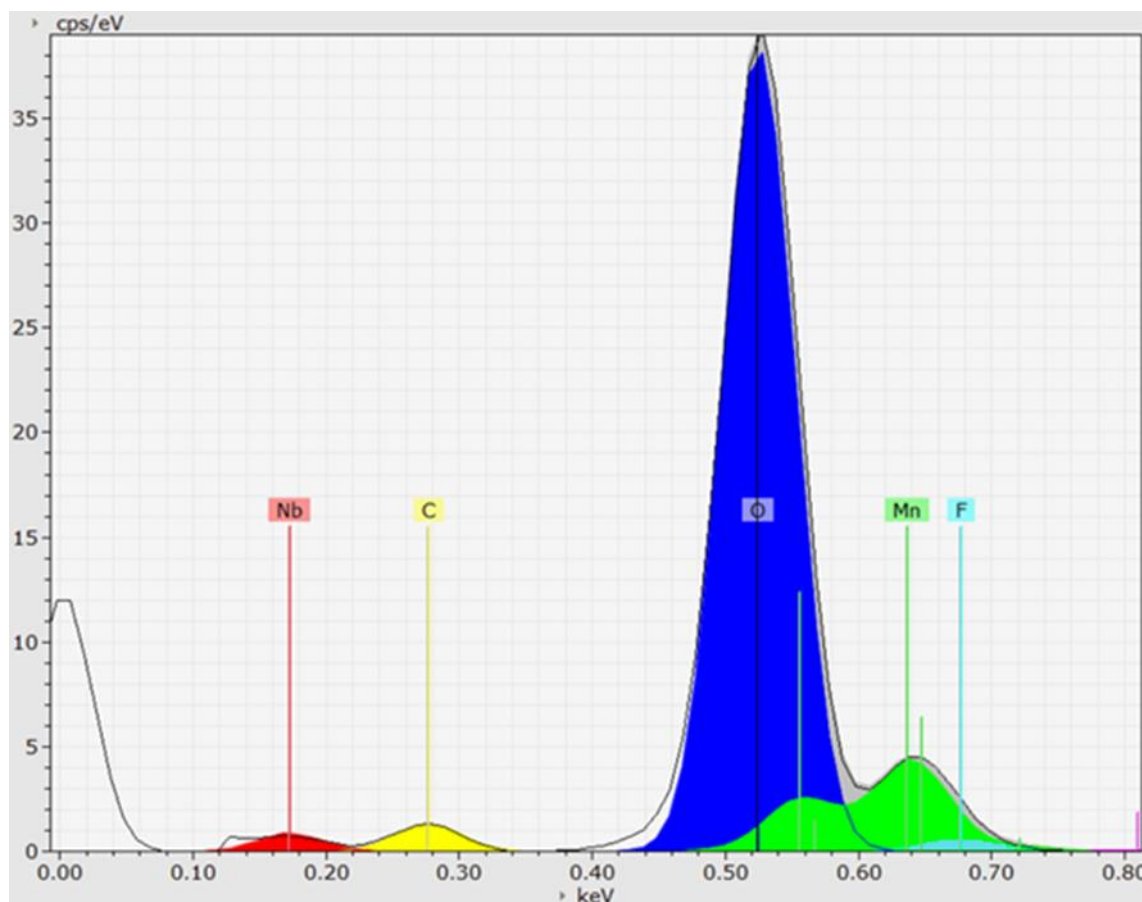


Figure 118 : Déconvolution du spectre EDX du matériau $Li_{1,2}Mn_{0,6}Nb_{0,2}O_{1,9}F_{0,1}$ centré sur la raie du fluor

La Figure 118 montre la déconvolution faite grâce au logiciel Esprit de Bruker de ce spectre EDX confirmant que l'épaulement mentionné est bien dû à la présence de fluor (en bleu clair). De cette déconvolution, une semi-quantification des éléments en présence peut être effectuée par la méthode Cliff-Lorimer [123], [124] (voir chapitre III)

Dans le cas d'éléments légers ($Z < 12$), ou d'une grande différence de numéros atomiques entre les éléments à quantifier, la corrélation entre intensité et concentration devient moins précise, la quantification effectuée ne peut être dans ce cas qu'une approximation.

Ainsi par cette méthode nous avons déterminé que le ratio atomique entre le Mn:Nb est de 3:1 ce qui correspond à ce qui est attendu pour cet échantillon.

Une approximation est faite par cette même méthode et permet d'obtenir un ratio Mn:F de 6:1 ce qui correspondrait bien à une incorporation de fluor dans la structure à un taux de 0,1. Ce résultat doit cependant être considéré comme une simple indication de la présence en faible quantité du fluor dans la structure et pas comme une méthode de quantification précise.

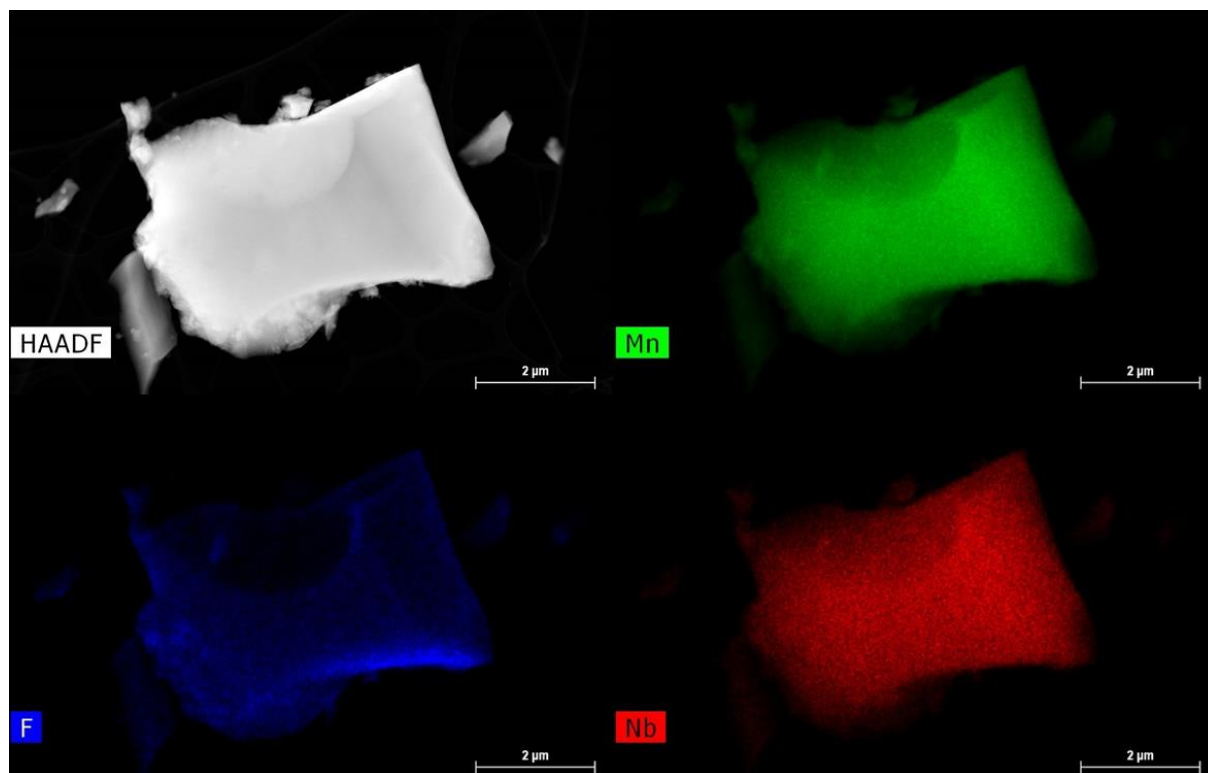


Figure 119 : Cartographie élémentaire par EDX d'une particule du matériau $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$

En ce qui concerne la distribution du fluor au sein du matériau, la Figure 119 montre que la distribution des espèces au sein des particules est globalement homogène. Cependant dans le cas particulier du fluor, il peut être noté une densité de la concentration un peu plus forte au niveau de la surface des particules. Le fait que le fluor semble rester en partie en surface des particules peut être attribué à la faible réactivité du précurseur LiF.

B. Augmentation du taux de fluor

1. Synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$

Comme mentionné au début de ce chapitre, notre objectif est d'augmenter progressivement la quantité de fluor. Après avoir obtenu un taux de fluor de 0,1 dans la structure nous cherchons à obtenir un taux de 0,2. Pour ce faire, le protocole précédent est repris avec le même appareillage et seuls les ratios de précurseurs sont modifiés pour obtenir un mélange stœchiométrique.

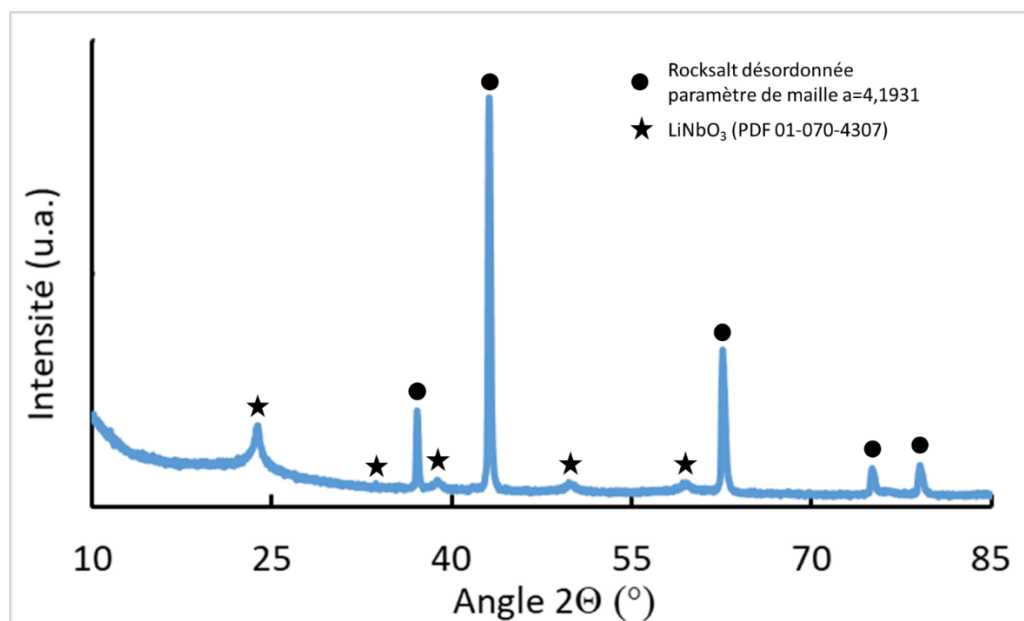


Figure 120 : Diffractogramme de rayons X du composé obtenu lors d'une synthèse du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$

Nous pouvons constater en Figure 120 la présence d'une impureté qui n'est pas le résultat de l'interaction avec le creuset ou le tube. Cette impureté a été identifiée comme LiNbO_3 , il est donc possible, comme précédemment, que la phase rocksalt contienne une certaine proportion de fluor. Cependant, il semble que l'augmentation du taux de fluor ait causé une certaine séparation de phases et que donc les proportions de cations dans la structure rocksalt ne correspondent plus à la composition désirée.

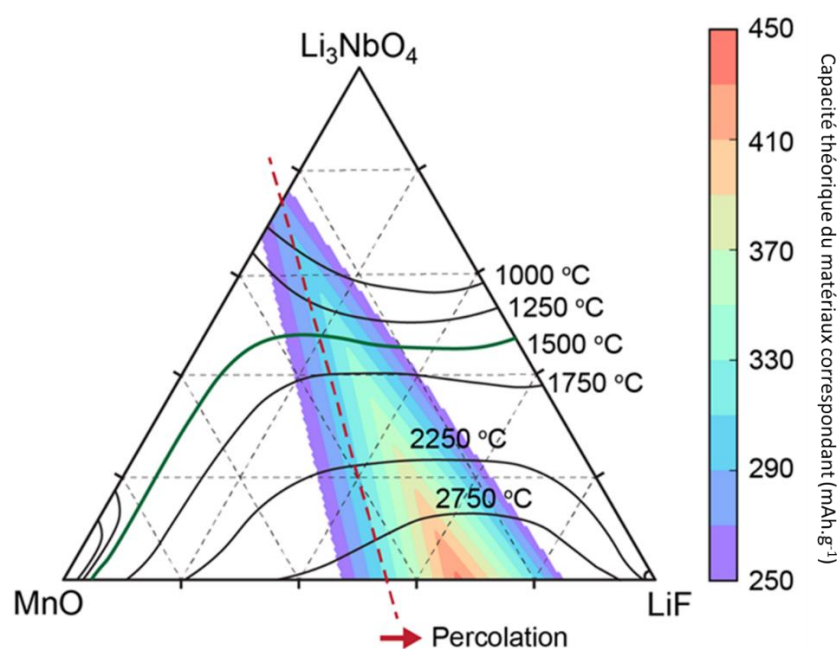


Figure 121 : diagramme ternaire des espèces aboutissant à une structure rocksalt désordonnée oxyfluorure [108]

Il est possible d'observer grâce à la Figure 121, que la solubilité du fluor dans la structure dépend thermodynamiquement de la température de la synthèse. Ainsi à la température définie dans le protocole utilisé, seule une faible quantité de fluor peut être ajoutée, ce qui peut expliquer la séparation de phase observée à l'issue de la synthèse.

Pour résoudre ce problème il a été choisi d'utiliser un type de précurseurs plus réactif et ainsi permettre de réduire la hauteur de la barrière thermodynamique en changeant le chemin réactionnel. La synthèse est reproduite en utilisant MnF_2 comme précurseur fluoré, les autres précurseurs utilisés sont toujours Mn_2O_3 , MnO , Nb_2O_5 et Li_2CO_3 , tous en proportions stœchiométriques. Le protocole de synthèse reste le même que précédemment.

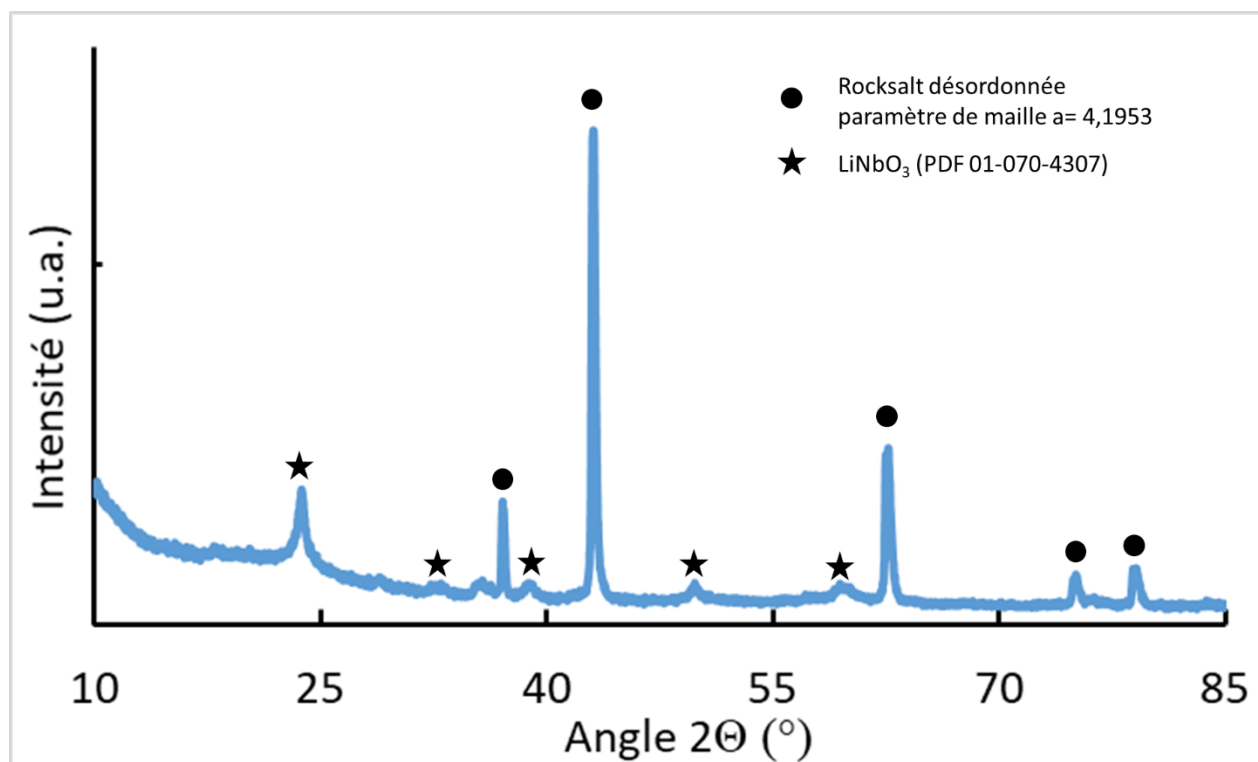
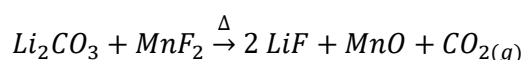


Figure 122 : Diffractogramme de rayons X du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$, synthétisé à partir de MnF_2

En comparant la Figure 120 et la Figure 122, il peut être constaté que l'utilisation de MnF_2 comme précurseur ne permet pas d'empêcher la séparation de phase. Il apparaît également que l'utilisation des 2 types de précurseurs donne des résultats très similaires, ce qui ne devrait pas être le cas sachant que les chemins réactionnels sont différents.

L'hypothèse émise est alors que, sachant que Li_2CO_3 et MnF_2 sont des espèces fortement réactives, il est possible que les précurseurs réagissent in situ selon la réaction suivante :



Cette réaction formerait ainsi les précurseurs utilisés dans la première synthèse et donc expliquerait pourquoi le résultat des deux synthèses est identique. Si cette réaction se produit à une température inférieure à la température de synthèse de la structure rocksalt, ceci représenterait une confirmation de l'hypothèse formulée.

Le protocole classique est donc appliqué à un mélange stœchiométrique de Li_2CO_3 et MnF_2 à l'exception du plateau en température qui est maintenu à une température de 800°C , inférieure à la température de synthèse de la rocksalt désordonnée.

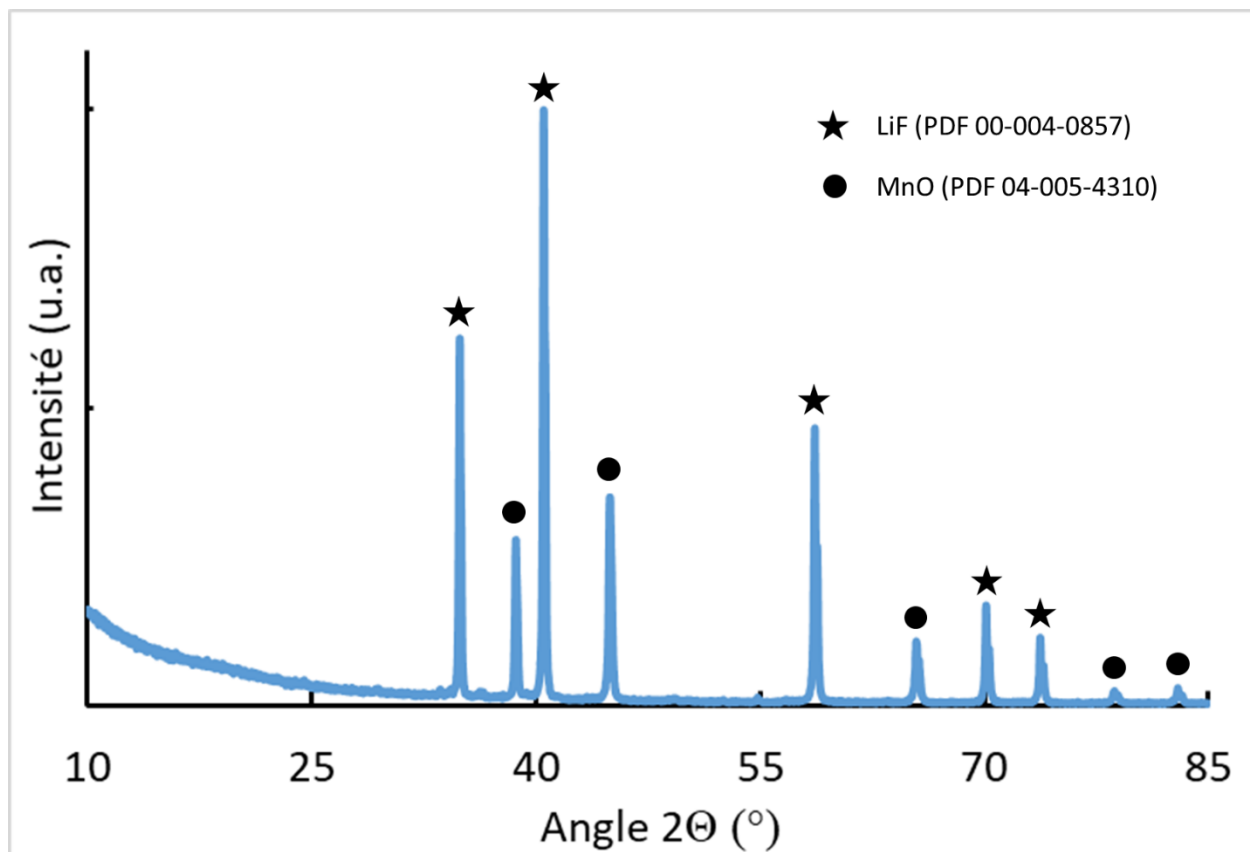


Figure 123 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu lors de la synthèse à partir d'un mélange de LiF et MnF_2

En observant la Figure 123, comme anticipé, la présence de LiF et MnO est confirmée. Il semble donc que l'utilisation de précurseurs fluorés doivent être séparée de l'utilisation des précurseurs de lithium pendant la synthèse pour permettre d'obtenir le matériau désiré.

2. Stratégie en 2 étapes

Pour permettre de séparer ces deux types de précurseurs, la synthèse est modifiée en rajoutant une étape de prétraitement des précurseurs. L'idée est qu'en associant le lithium au manganèse ou au niobium dans un premier temps, la réactivité du lithium vis-à-vis du précurseur fluoré diminuera et donc évitera les réactions parasites.

Premièrement, la synthèse de Li_3NbO_4 est effectuée à partir du protocole suivant :

- les précurseurs Li_2CO_3 et Nb_2O_5 sont placés en creuset alumine en proportions stœchiométriques,

- le creuset rempli est placé en four à moufle sous air,
- une montée en température à 5°C/min jusqu'à 900°C,
- un plateau de 18h à cette température,
- une descente en température normale (sur 12h).

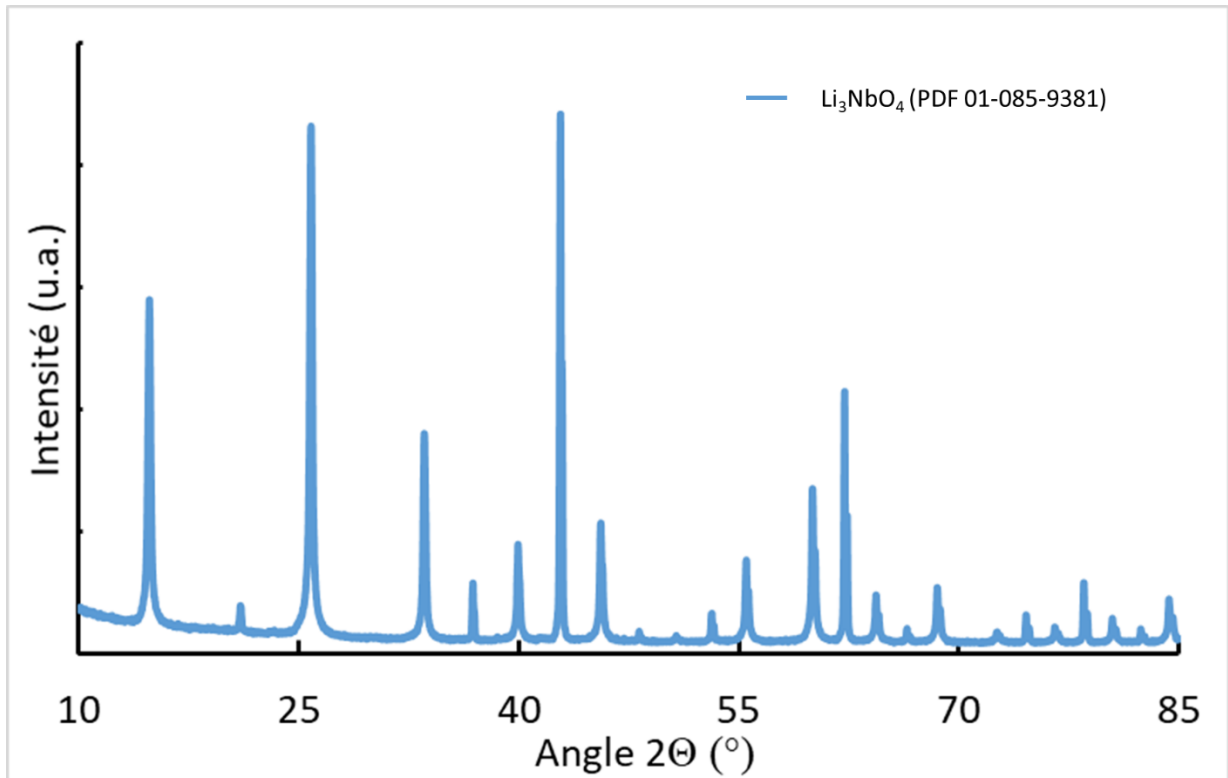


Figure 124 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu lors de la synthèse de Li_3NbO_4

LiMnO_2 a été synthétisé de la même manière à partir des précurseurs Li_2CO_3 et Mn_2O_3 selon le même protocole à l'exception de l'atmosphère qui est maintenue inerte par un flux d'Ar de 50 mL/min

Comme présenté en Figure 124 et Figure 125, ces synthèses ont permis la formation des espèces désirées sans impureté, permettant ainsi d'obtenir les précurseurs pour une synthèse en 2 étapes.

La prochaine étape est donc la réaction avec MnF_2 , MnO et Mn_2O_3 qui constituent les sources de manganèse et de fluor avec Li_3NbO_4 , la source de lithium et de niobium. Cette réaction est réalisée par l'utilisation du protocole classique de traitement thermique.

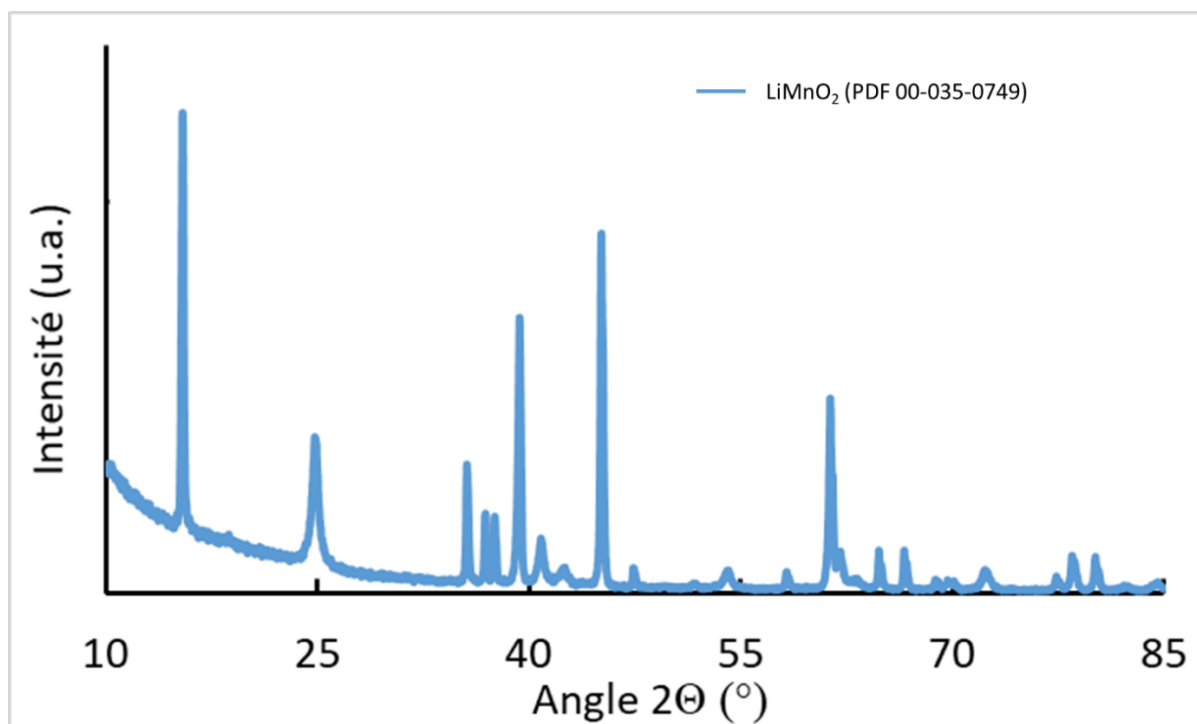


Figure 125 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu lors de la synthèse de LiMnO_2

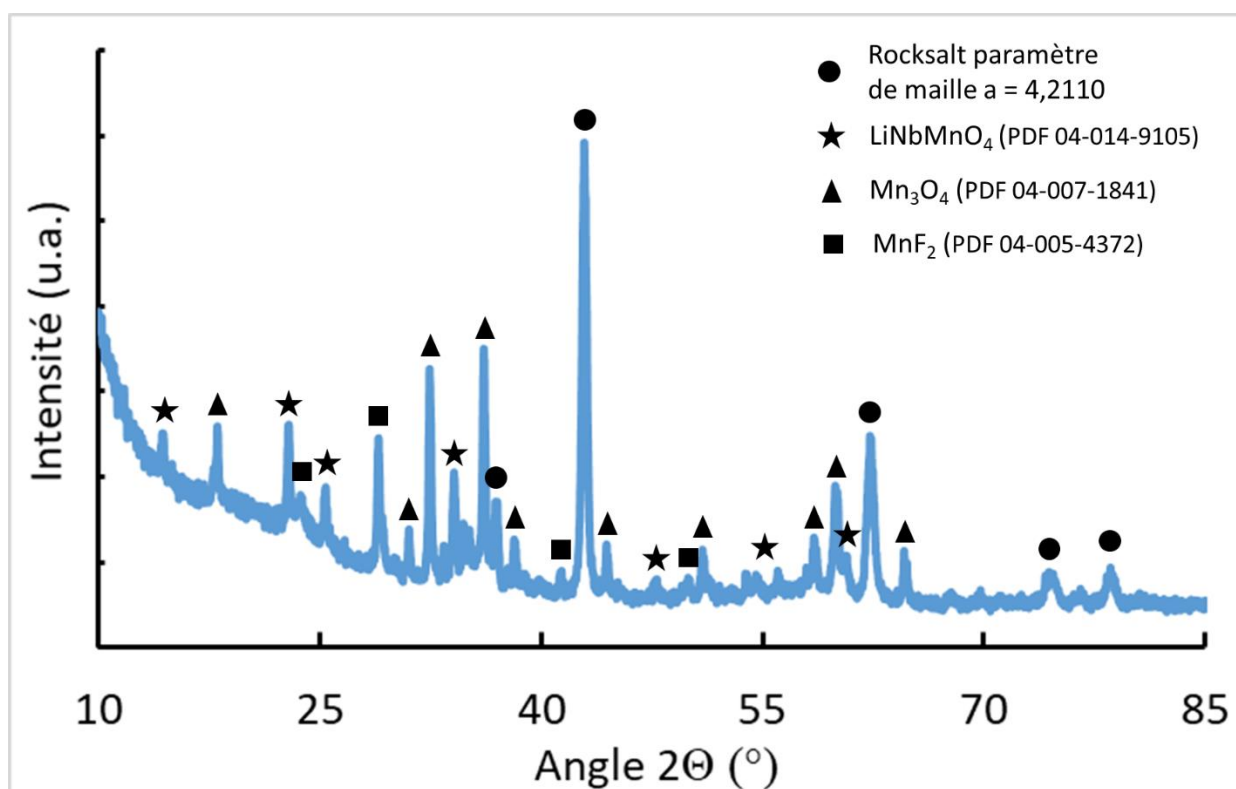


Figure 126 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu lors de la synthèse en deux étapes de $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ à partir de MnF_2 et Li_3NbO_4

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 126, la réaction a permis de produire une structure rocksalt possédant un paramètre de maille plus élevé que précédemment ce qui tend à indiquer que l'insertion de fluor dans la structure a été effectuée avec succès. Cependant il est également évident que plusieurs impuretés sont également présentes. En effet, on note à la fois des résidus de précurseurs du manganèse ainsi qu'une séparation de phase. Il n'est ainsi pas possible de déduire la stœchiométrie exacte de la phase rocksalt et donc de confirmer la quantité de fluor incorporée dans la structure.

Il apparaît que l'incorporation du manganèse dans la structure est problématique, notamment à cause de la stabilité de Mn_3O_4 (mélange de Mn (+II) et (+III)). Il semble donc qu'il soit préférable de faire réagir l'espèce lithiée de manganèse avant de faire réagir les précurseurs de niobium et fluor.

Les espèces de types oxyfluorures de niobium lithiés sont connues dans la littérature [139], et la seule source possible de fluor disponible au laboratoire et compatible avec cette synthèse est LiF.

La synthèse suivante est menée à partir du même protocole que pour la synthèse de $LiMnO_2$:

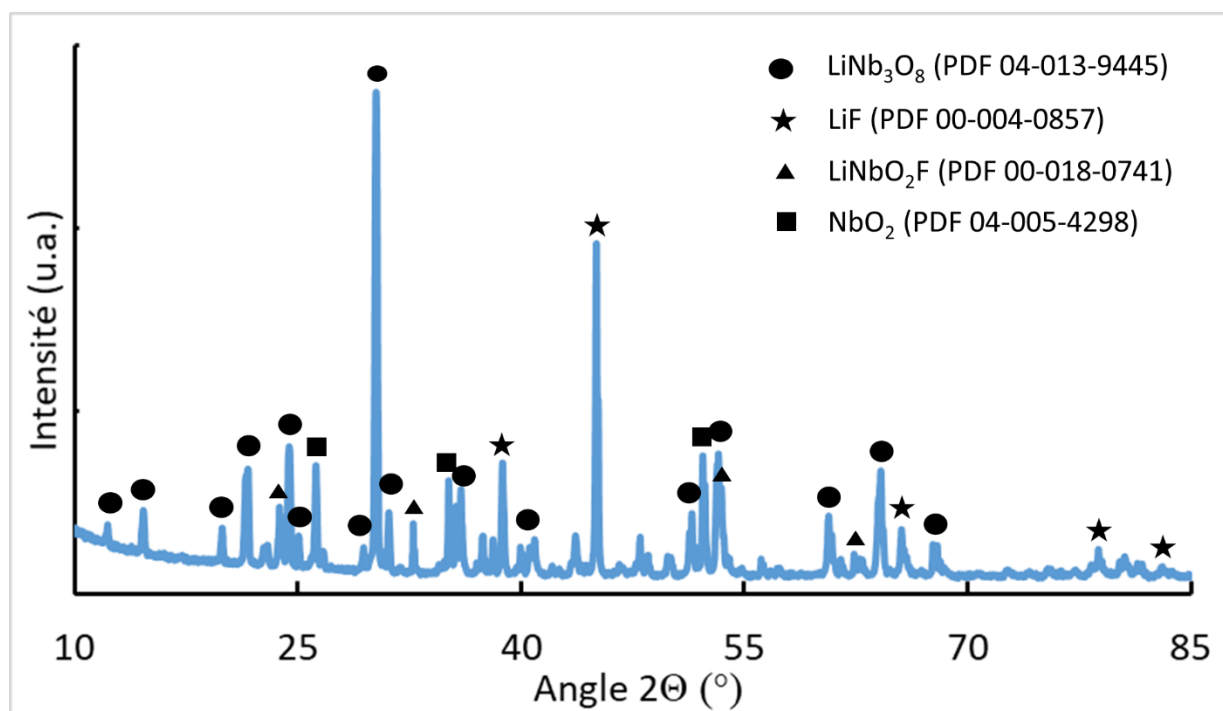
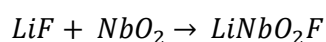


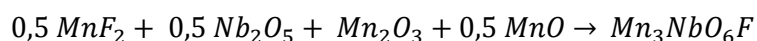
Figure 127 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu lors de la synthèse de $LiNbO_2F$

L'observation de la Figure 127, révèle que la synthèse n'a que partiellement fonctionné, une partie des précurseurs reste présente après la réaction, de plus au-delà de l'espèce $LiNbO_2F$ désirée, la présence d'une impureté $LiNb_3O_8$ qui correspond à une oxydation de Nb (IV) en Nb(V) est également décelée.

Il semble donc qu'une réaction parasite se produise au moment de la synthèse et empêche d'obtenir un produit pur. L'utilisation de $LiNbO_2F$ en conjonction avec $LiMnO_2$, semble donc compromise.

Puisque la synthèse d'un oxyfluorure lithié de niobium est impossible sans impureté et que la synthèse d'un oxyfluorure lithié de manganèse est impossible thermodynamiquement, il est décidé de synthétiser un oxyfluorure de manganèse niobium qui pourra être lithié par la suite.

La synthèse suivante est donc menée :



Le protocole suivi est le même que le protocole classique à l'exception de la température de plateau maintenue à 850°C.

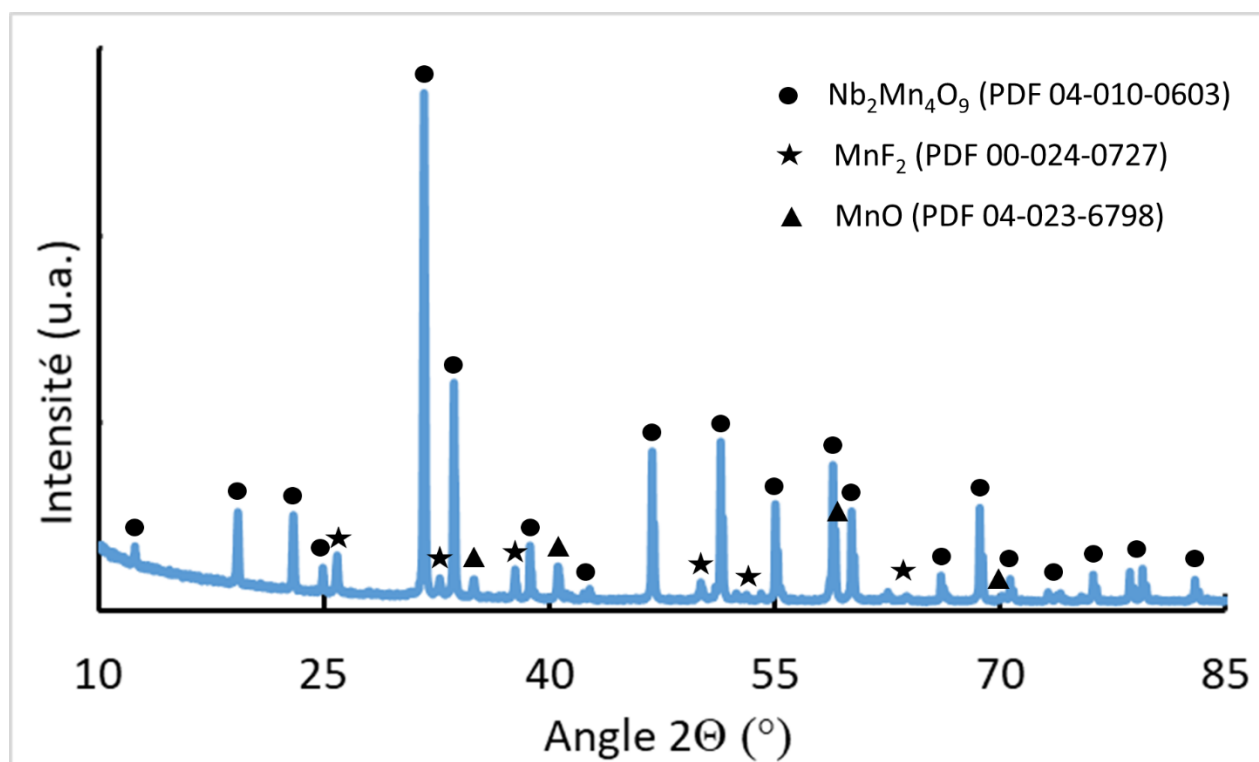
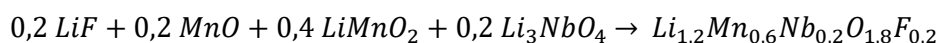


Figure 128 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu lors de la synthèse de $\text{Mn}_3\text{NbO}_6\text{F}$

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 128, la synthèse de l'oxyfluorure n'a pas abouti, une partie des précurseurs en particulier les précurseurs fluorés n'ont pas réagi. Une augmentation de la température de la synthèse a été entreprise pour augmenter la réactivité, malheureusement celle-ci n'a pas eu l'effet escompté. Une partie des précurseurs semble s'être évaporée puis condensée dans le four rendant impossible leur récupération. Dans ces conditions, la synthèse d'oxyfluorures de manganèse niobium semble également impossible.

Après avoir synthétisé LiMnO_2 et Li_3NbO_4 sans impuretés en tant que précurseurs pour une synthèse en 2 étapes, il a été pensé que l'incorporation de fluor pourrait être facilitée si tous les précurseurs partagent la même structure, à savoir ici, la structure rocksalt.

La synthèse suivante a donc été préparé par l'utilisation du protocole de traitement thermique classique :



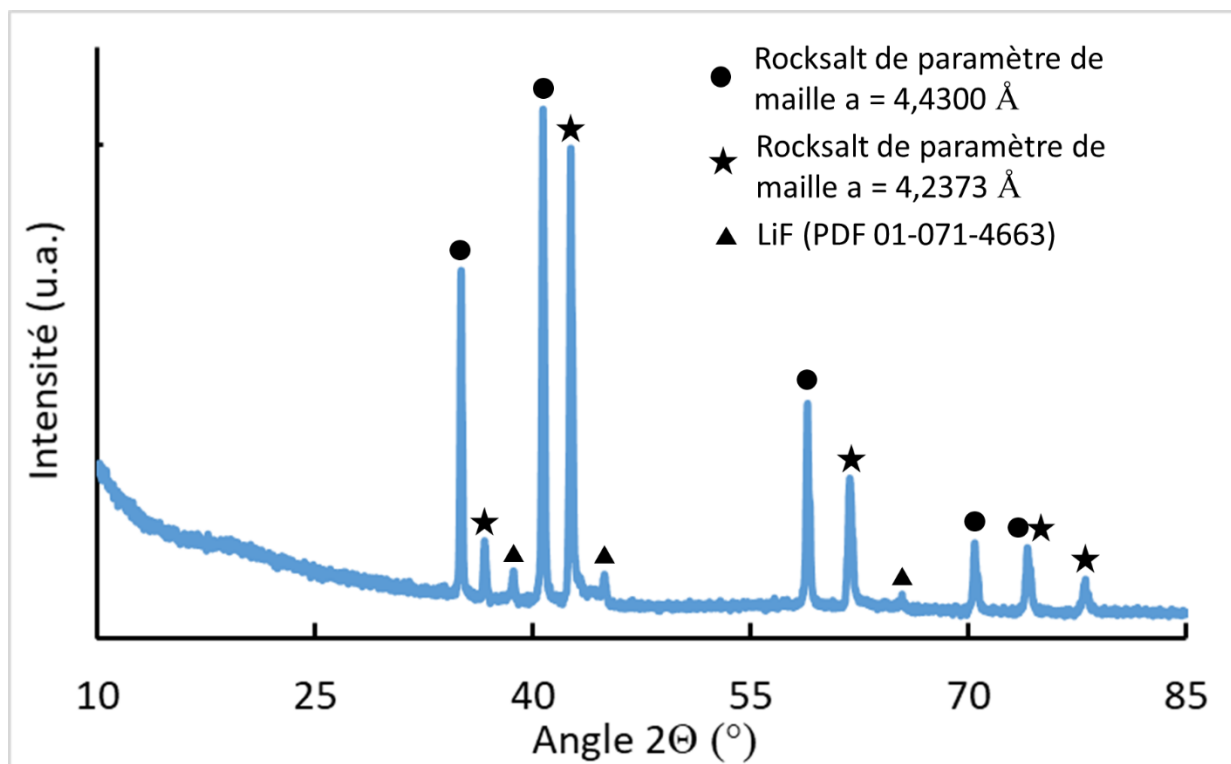
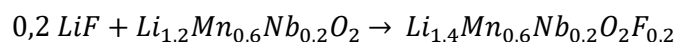


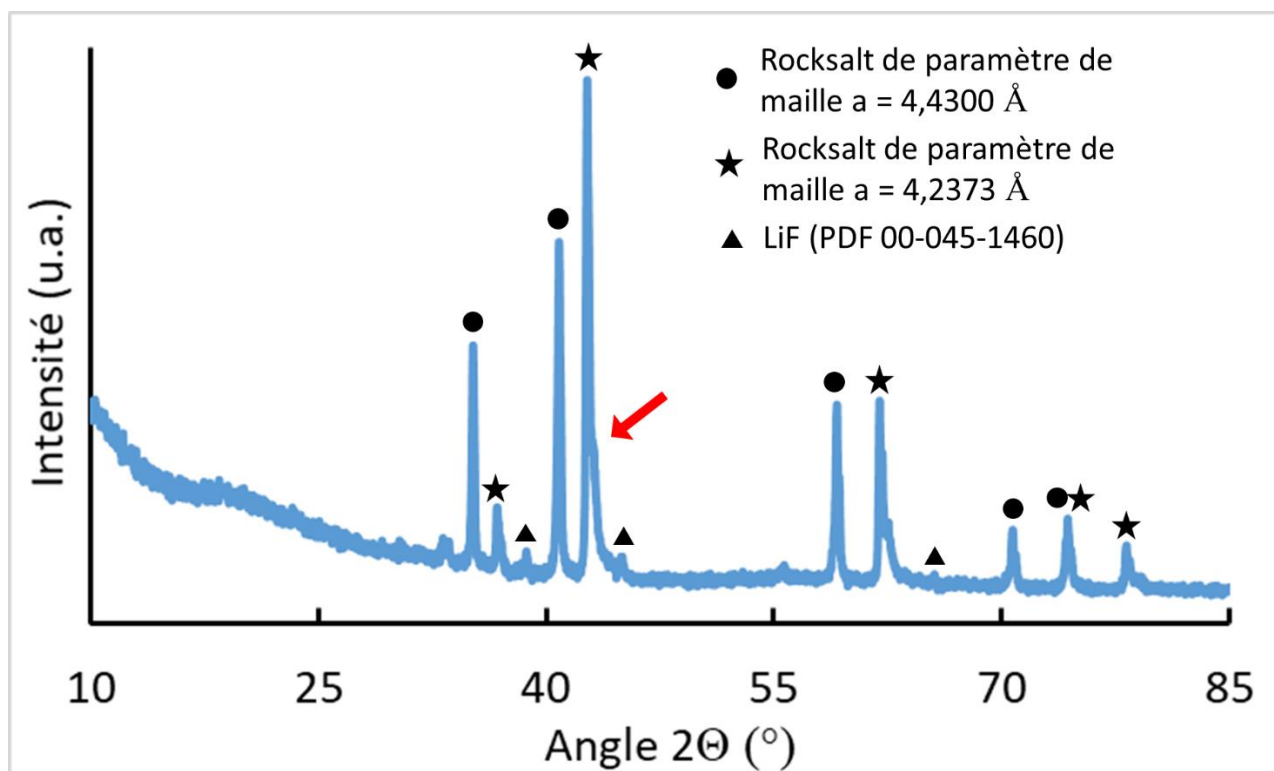
Figure 129 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu lors d'une synthèse du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$ à partir de précurseurs rocksalt

La Figure 129 indique que le mélange de précurseurs a permis une certaine réactivité, avec la formation de deux structures rocksalt très proches, cependant une nouvelle fois, la présence de précurseurs fluorés a conduit à une séparation de phases du matériau.

Une approche différente de cette réaction consisterait à faire réagir dans un premier temps les précurseurs pour obtenir la rocksalt désordonnée oxyde $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ qui a été obtenue avec succès précédemment, pour ensuite la faire réagir avec LiF selon la réaction suivante :



Cette synthèse a pour inconvénient de ne pas respecter le ratio entre lithium et métaux de transition. Cependant devant les difficultés rencontrées, il paraît important d'obtenir un matériau avec un taux de fluor plus élevé pour pouvoir espérer déduire un impact du fluor sur les propriétés électrochimiques et sur la structure. Pour comparer plus simplement ce matériau à ceux obtenus précédemment, les ratios sont rapportés à un nombre d'anions de 2 soit : $\text{Li}_{1,27}\text{Mn}_{0,56}\text{Nb}_{0,18}\text{O}_{1,81}\text{F}_{0,18}$. Encore une fois c'est le protocole de traitement thermique classique qui est utilisé.



Comme le montre la Figure 130, les résultats obtenus sont comparables à ceux de la Figure 129, il semble en effet que l'insertion de LiF dans la synthèse provoque une instabilité causant la séparation de phases même lorsque la phase rocksalt désordonnée est déjà formée. LiF n'a pas été entièrement consommé, la présence d'un léger épaulement (indiqué en rouge) est également notée, ce qui pointe vers la présence d'une légère variation de composition dans la rocksalt. Ceci peut s'expliquer par l'excès de Li dans la structure conduisant à une composition surlithiée.

3. Au-delà de la synthèse tout solide

a. Synthèse en sels fondus

Devant notre incapacité à obtenir le matériau désiré en utilisant la voie tout solide, il a été décidé de s'orienter vers des méthodes de synthèse différentes.

La première stratégie de synthèse explorée est l'utilisation de sels fondus. Cette méthode consiste à dissoudre les précurseurs dans un mélange eutectique de sels fondant à basse température. La dissolution permet une meilleure proximité entre les éléments et permet d'améliorer la réactivité. Des effets de matrice peuvent également entrer en compte.

Le mélange NaCl/KCl en proportions molaires 50/50 possédant une température de fusion de 657°C a été choisi pour cette approche. Cet eutectique possédant par définition la structure rocksalt, les effets

de matrice devraient avoir un impact positif sur la synthèse. Les précurseurs LiF , Li_2CO_3 , Mn_2O_3 , MnO et Nb_2O_5 , en proportions stœchiométriques sont utilisés pour la synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$. Les précurseurs sont mélangés aux sels en proportion 1:3 (précurseurs/sels).

Le protocole suivant est utilisé pour la synthèse :

- les précurseurs et sels sont mélangés en mortier et placés en creuset platine,
- le creuset rempli est placé en tube Inconel[®],
- un balayage d'Ar de 2h (50mL/min),
- une montée en température à 5°C/min jusqu'à 900°C,
- un plateau de 12h à cette température,
- une descente en température en trempe,
- les produits de synthèse sont lavés à l'eau distillée pendant 5min,
- puis séchés à 80°C pendant 12h.

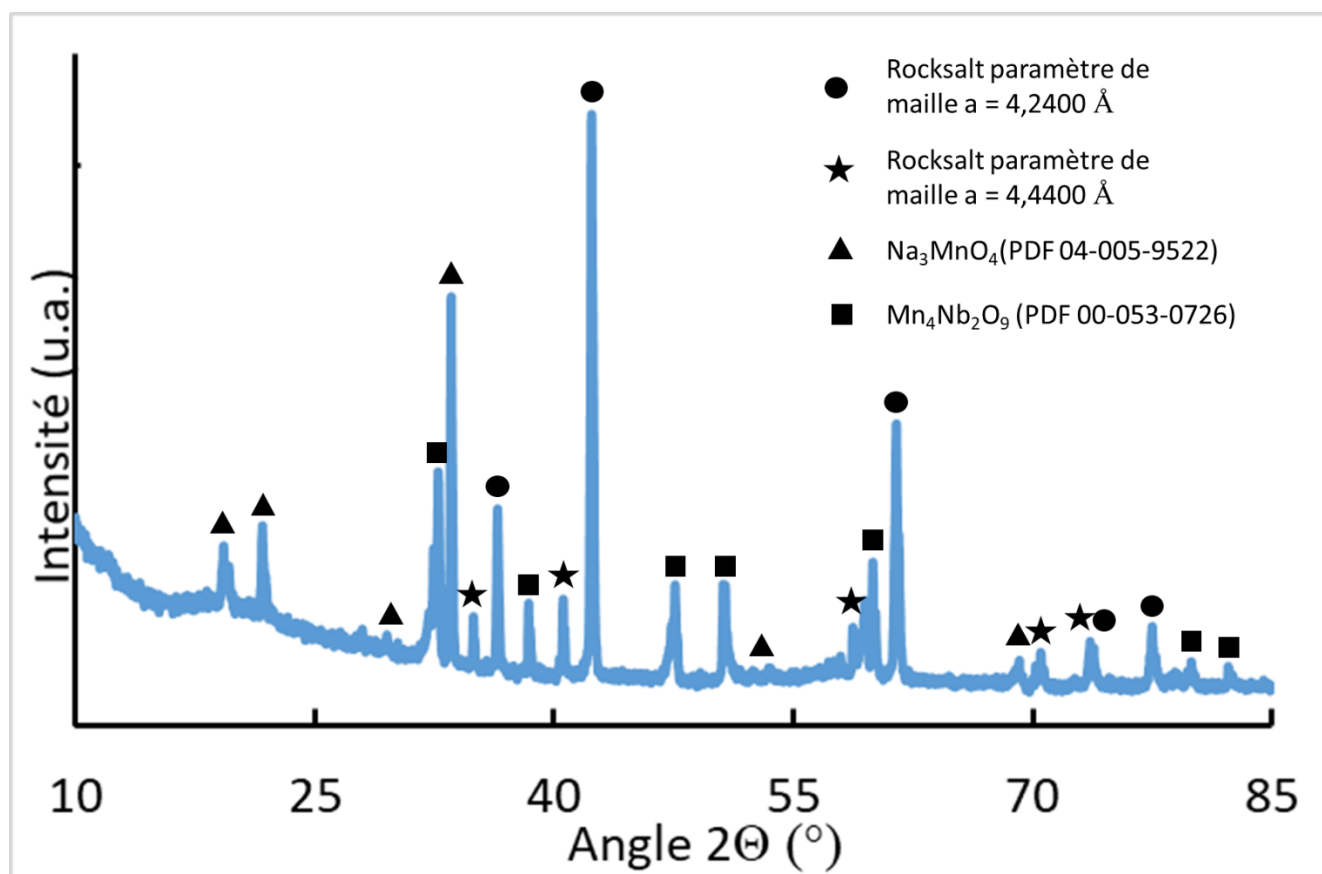


Figure 131 : Diffractogramme de rayons X du matériau issu de la synthèse en sels fondus du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 131, nous avons la présence de plusieurs rocksalt désordonnés ce qui pointe encore une fois vers une séparation de phases induite par le précurseur fluoré, cependant l'intensité de la phase rocksalt principale (4,24 Å) est bien supérieure à la seconde rocksalt (4,44 Å) ce qui est encourageant.

Il peut également être noté la présence d'impuretés dues à la présence de sodium dans la synthèse. Plusieurs solutions ont été identifiées pour améliorer cette synthèse, notamment l'utilisation d'une plus forte température qui, en plus d'améliorer la thermodynamique du système, permettrait également de changer le mélange NaCl:KCl pour l'utilisation de KCl seul. En effet, la température de fusion de KCl étant de 800°C environ, l'augmentation de température permettrait de l'utiliser facilement en tant que sel fondu, réduisant ainsi le nombre d'impuretés formées. Cependant l'utilisation d'eau pour laver les sels pose problème à plusieurs niveaux. Les oxyfluorures et matériaux surlithiés sont par nature réactifs et l'eau peut avoir un effet négatif : échange lithium/proton ou fluor/oxygène.

Malgré ses différents avantages, cette méthode de synthèse se révèle cependant trop problématique pour apporter une réelle solution dans ce travail de thèse et il a donc été décidé de l'abandonner au profit d'autres techniques de fluoration.

b. Synthèse sous pression

Une autre approche envisagée est de mener la synthèse sous pression.

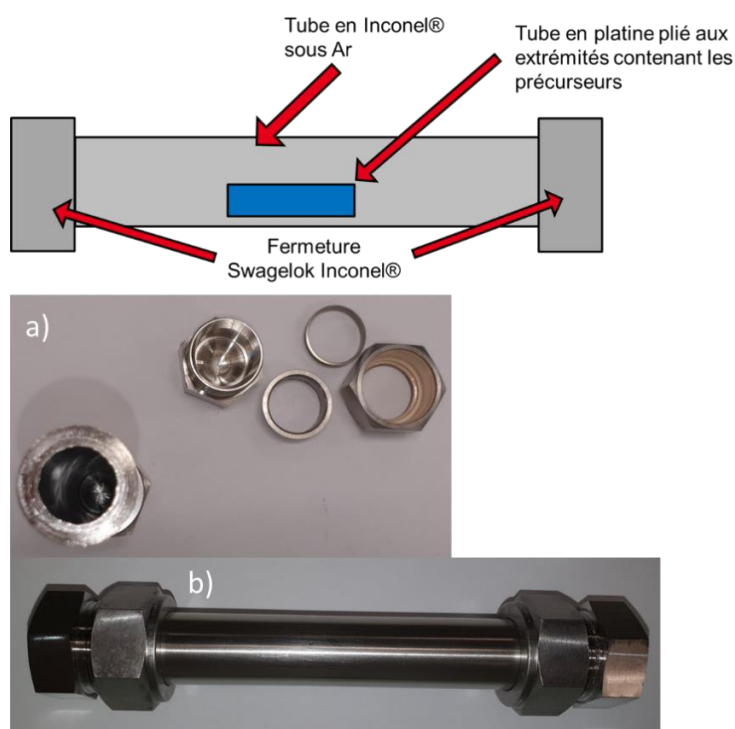


Figure 132 : photo et schéma du système de synthèse fluorée sous pression
a) photo du système désassemblé b) photo du système assemblé

En effet, les diagrammes d'équilibre thermodynamique sont valides pour une pression égale à la pression atmosphérique. En augmentant la pression de la synthèse, nous pouvons obtenir le même diagramme à une température inférieure, ce qui permettrait d'augmenter le taux de fluor pour une même température que pour la synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$, à savoir 1000°C.

Un système, avec un tube en inconel® scellé aux extrémités présenté en Figure 132, nous permet d'augmenter la pression au fur et à mesure de la montée en température. L'atmosphère étant scellée, le volume de gaz à l'intérieur du système reste constant. Or, à volume constant une augmentation de la température conduit à une augmentation de la pression selon la loi des gaz parfaits.

La pression approximative atteinte dans l'enceinte du tube pendant la synthèse a été calculée comme étant au maximum de 4,3 bars. La synthèse est conduite comme suit :

- Les précurseurs : Li_2O , LiF , MnO , Mn_2O_3 , Nb_2O_5 , sont introduits dans un tube en platine replié aux extrémités en atmosphère inerte.
- Le tube en platine est introduit dans le tube en inconel qui est rempli d'argon avant d'être scellé aux extrémités par un système Swagelok
- La montée en température est faite à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C (et 4.3 bars) en four à moufle
- Un plateau de 12h est maintenu dans ces conditions
- La descente en température est faite par trempe à l'air
- Le tube inconel est ouvert sous atmosphère inerte et les produits sont récupérés

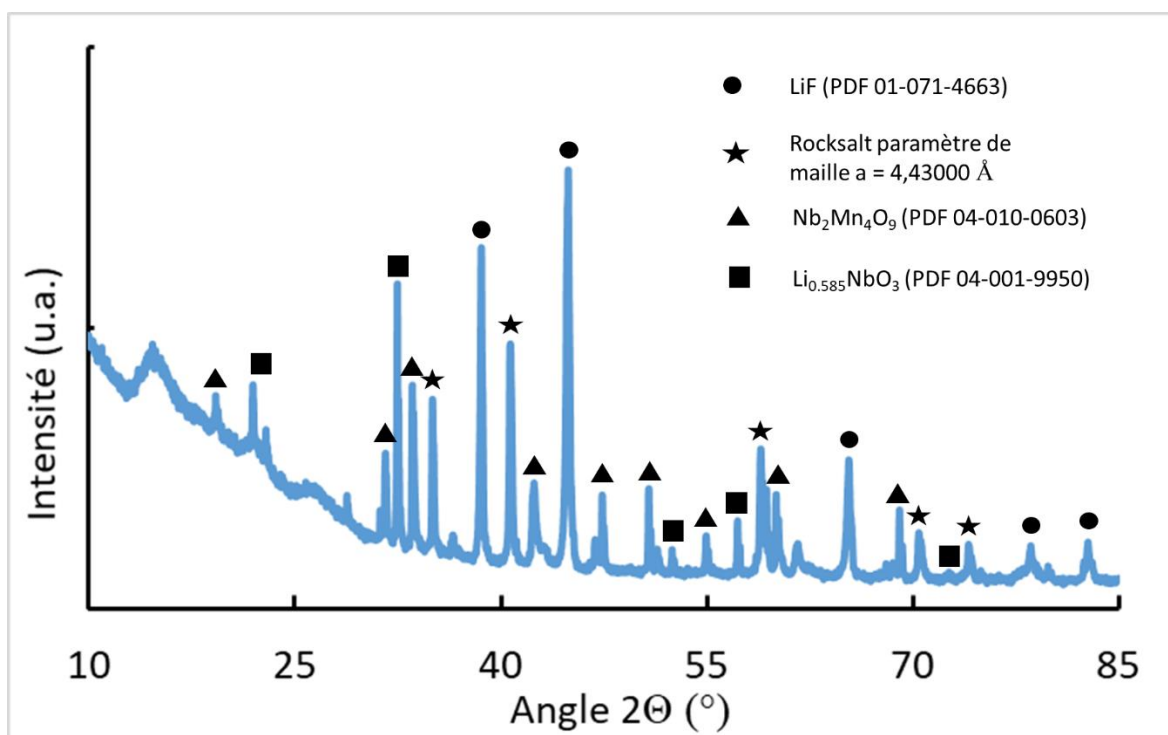


Figure 133 : Diffractogramme de rayons X du matériau issu de la synthèse sous pression du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$

L'étude de la Figure 133 montre que la synthèse sous pression a permis d'obtenir une réaction différente à l'issue du traitement en température, malheureusement contrairement à l'effet attendu, la montée en pression a conduit à une séparation encore plus poussée de la phase, en séparant le lithium de l'oxyde de manganèse niobium. Une réaction plus favorable pourrait être obtenue en augmentant la pression à des valeurs plus fortes, ce qui malheureusement n'est pas possible avec

l'équipement utilisé sans modifications importantes. Il a donc été décidé de concentrer les efforts sur l'exploration des autres voies de synthèse.

c. Synthèse solvothermale

La dernière méthode de synthèse explorée est la synthèse solvothermale. La plupart des synthèses mentionnées dans la littérature pour la formation d'espèces fluorées sont effectuées en milieu aqueux en présence d'acide fluorhydrique (HF). Cependant, comme mentionné précédemment, la présence d'eau est néfaste pour les matériaux étudiés, et l'utilisation de HF est restreinte au sein de notre laboratoire pour des raisons de sécurité. L'étude de la littérature a permis d'obtenir un protocole alternatif de synthèse de matériau oxyfluorure métastable [140] permettant de satisfaire les conditions nécessaires. Ce protocole met notamment en jeu l'espèce fluorée XeF_2 comme source de fluor, cette espèce est choisie pour sa capacité à être soluble dans certains solvants organiques et pour sa forte réactivité. XeF_2 permet également d'éviter l'utilisation de contre-ion puisque ses produits de dégradation sont F_2 et le xénon (gaz inerte). Une poudre submicronique de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ est utilisée dans la synthèse pour à la fois bénéficier d'une large surface de réactivité mais également pour permettre l'obtention d'un produit submicronique.

Pour effectuer cette synthèse, un autoclave en acier avec un revêtement en téflon capable de résister à la fois à la montée en pression et aux attaques chimiques est utilisé.



Figure 134 : photo de l'autoclave a) vue éclatée b) assemblé

Le protocole de synthèse suivant est appliqué :

- 1g de XeF_2 est introduit dans l'enceinte teflon
- 15mL d'acétonitrile anhydre sont ajoutés et XeF_2 est partiellement solubilisé soit une concentration de 0,35M
- 200mg de poudre de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ submicronique sont ajoutés à la solution de XeF_2
- Ce mélange est ensuite scellé dans l'autoclave
- L'autoclave est chauffé à 30°C/h jusqu'à 150°C en étuve chauffante

- La température est maintenue pendant 24h
- La phase de refroidissement est progressive pendant 18h
- La poudre est ensuite filtrée sur un filtre en cellulose et lavée 5 fois avec 5 mL d'acétonitrile anhydre
- La poudre est ensuite séchée en four buchi pendant 18h sous vide à 50°C

Le ratio molaire entre XeF_2 et $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ est de 2,5 soit un ratio de 5 si on considère seulement le fluor. La synthèse étant effectuée avec un excès de fluor, la quantité de fluor est contrôlée par la cinétique plutôt que par la thermodynamique, contrairement aux expériences précédentes. La température, la durée de synthèse et le ratio des précurseurs sont les paramètres principaux qui peuvent influencer la synthèse.

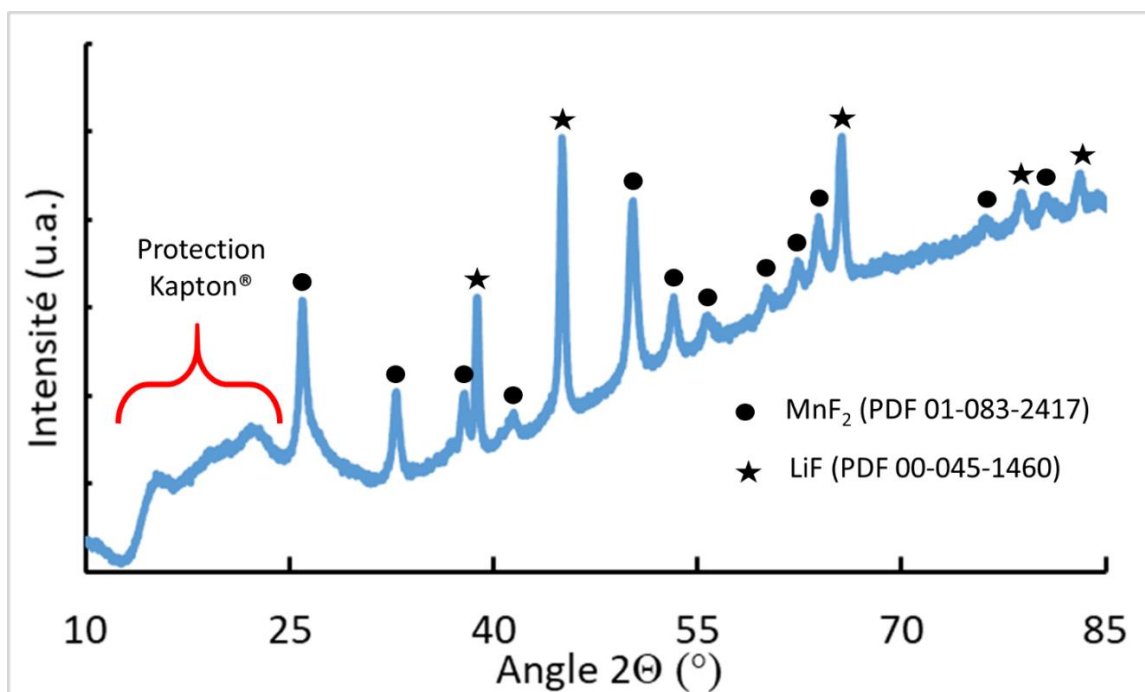


Figure 135 : Diffractogramme de rayons X de la poudre obtenue lors d'une synthèse solvothermale du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,2}$

Comme nous pouvons le voir en Figure 135, les seules espèces détectées en fin de synthèse sont LiF et MnF_2 . Le signal DRX étant relativement faible, il est possible que l'espèce de niobium fluoré soit en trop faible concentration pour être détectée. Il est également possible que l'espèce de niobium fluoré soit soluble dans l'acétonitrile et ait donc été évacuée durant le lavage de la poudre.

Quoiqu'il en soit, nous pouvons constater que toutes les liaisons oxygène-métal ont été remplacées par des liaisons fluor-métal, la synthèse a donc permis une forte fluoration comme attendue mais la concentration atteinte est bien plus forte que désirée. Le contrôle des paramètres de synthèse pourrait nous permettre de moduler cette réactivité, cependant une incertitude sur la réactivité du fluor vis-à-vis du lithium persiste. En effet, une séparation totale des éléments du précurseur pendant la synthèse n'avait pas été anticipée, il y a donc une possibilité pour que cette réaction, même réalisée dans des conditions plus douces, nous amène à une séparation de phase ou une extraction du lithium de la

structure sous la forme de LiF et donc ne permette pas d'obtenir l'oxyfluorure mixte recherché. Devant cette incertitude, il a été préféré d'abandonner cette voie au profit de l'étude de la mécanosynthèse.

C. Mécanosynthèse

Comme il a été abordé dans le Chapitre I sur l'état de l'art, la plupart des synthèses d'oxyfluorures présentées dans la littérature sont faites par mécanosynthèse. Cette méthode présente des désavantages mais permet néanmoins l'incorporation de fluor dans la structure. L'expérience dans le broyage acquise à l'issue du Chapitre III a permis de mettre en place un protocole pour la synthèse d'un matériau fluoré.

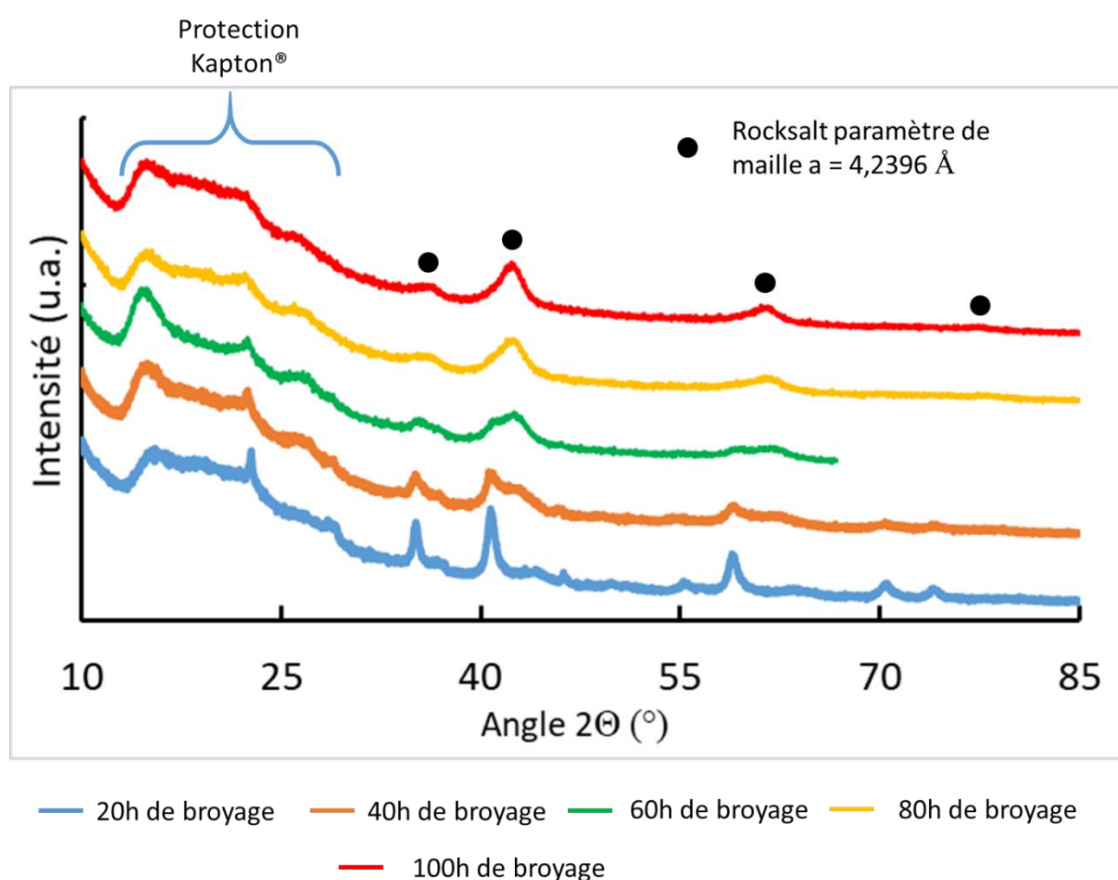


Figure 136 : Evolution du diffractogramme de rayons X du mélange obtenu par broyage centrifuge du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$

Il est donc décidé de synthétiser $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ grâce au protocole suivant :

- LiF, Li_2O , MnO et Nb_2O_5 sont mélangés en proportions stœchiométriques sous atmosphère Ar
- 4g de précurseurs sont placés dans un bol de broyage en zircone de 50 mL
- 25g de billes de diamètre 5mm et 25g de billes de diamètre 10mm en zircone sont placés dans le bol

- Les précurseurs sont ensuite broyés en broyeur centrifuge pendant 20h (broyage 5 min puis 5 min de pause pendant 40h) à l'issue desquelles le bol est ouvert sous atmosphère Ar et la matière colmatée est ré-homogénéisée manuellement
- Ce procédé est répété jusqu'à l'obtention d'une phase rocksalt désordonnée au bout de 100h de broyage

Comme présenté dans la Figure 136, la mécanosynthèse nous permet d'obtenir une structure rocksalt sans impuretés ni séparation de phases et ce malgré la présence de précurseurs fluorés. Le paramètre de maille est supérieur à celui obtenu pour les composés $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$ et $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$, ce qui est cohérent avec une fluoration à ce taux.

Le signal obtenu est particulièrement faible, les pics de diffraction sont larges et peu intenses ce qui est classique pour les matériaux obtenus par mécanosynthèse et traduit une faible cristallinité. On note également une légère asymétrie des pics (inclinés vers la droite) qui généralement traduit une inhomogénéité de la phase synthétisée. L'analyse EDX du matériau a donc été utilisée pour observer la distribution du fluor dans les particules.

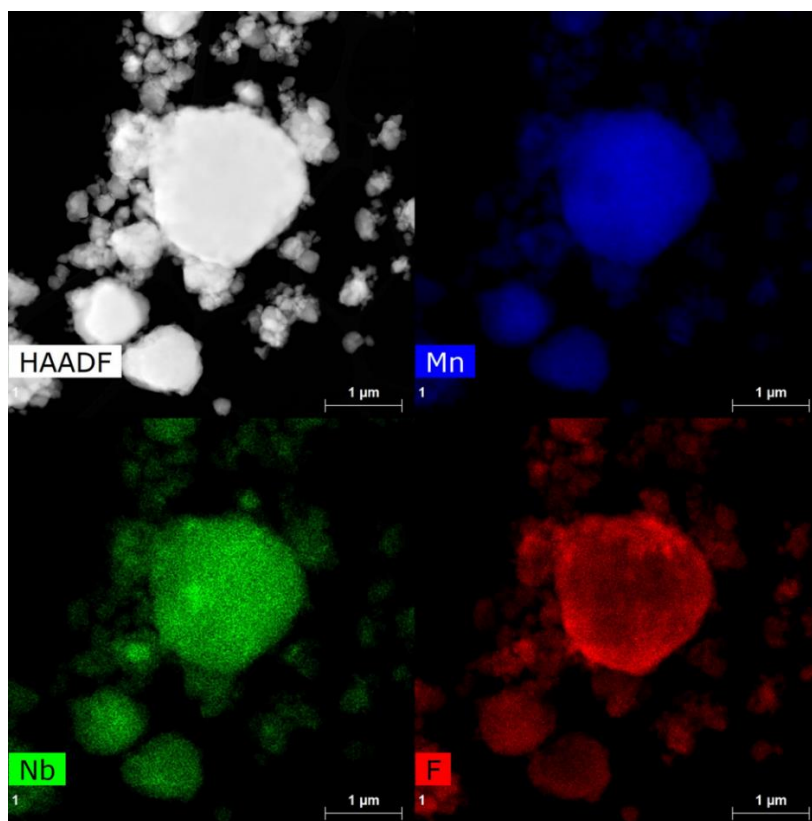


Figure 137 : Cartographie élémentaire par EDX de particules de matériau $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ synthétisé par broyage centrifuge

La Figure 137 permet de constater que la répartition du fluor est globalement homogène dans les particules les plus petites, à l'inverse dans les plus grandes particules, le fluor est concentré en surface. Ce phénomène a déjà été observé dans la synthèse tout solide de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$, et est attribué à la faible réactivité de LiF. Une légère disparité dans les concentrations de manganèse et de niobium peut également être observée. Ces légères irrégularités sont néanmoins courantes dans la méthode

de mécanosynthèse. Le moyen d'améliorer cette synthèse serait d'utiliser un précurseur fluoré plus réactif, ou d'augmenter l'énergie de synthèse.

Pour permettre d'augmenter l'énergie générée lors de la synthèse, il est décidé d'utiliser un broyage planétaire. Comme expliqué dans le Chapitre II, ce type de broyage génère un mouvement des billes conduisant à plus de collisions et permet d'atteindre de plus grandes énergies. Le reste du protocole reste inchangé.

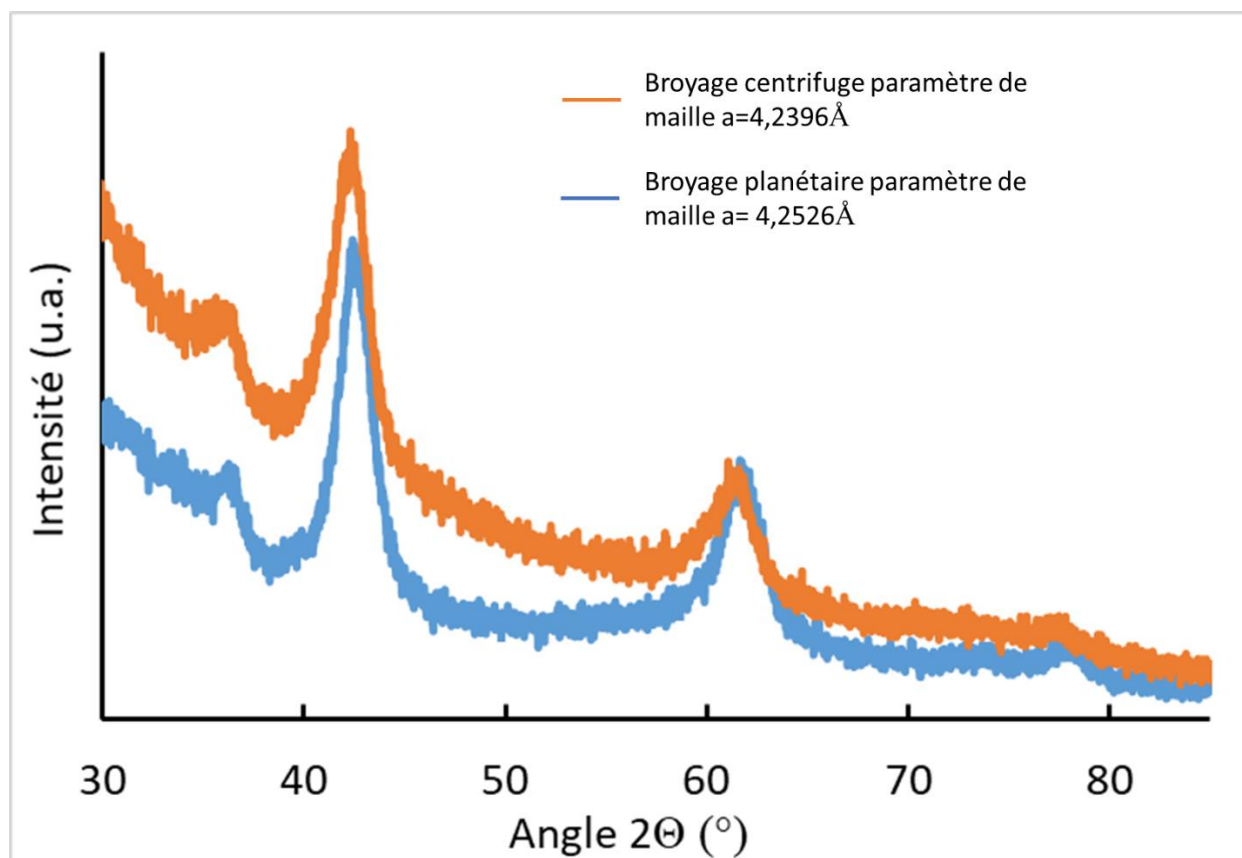


Figure 138 : Diffractogramme de rayons X du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ obtenu par broyage centrifuge et broyage planétaire

La Figure 138 montre l'amélioration de la synthèse, en effet, on constate qu'à l'issue du broyage planétaire les pics sont plus fins et plus symétriques qu'à l'issue du broyage centrifuge. On note également une légère variation du paramètre de maille obtenu avec une valeur de 4,2526 Å mais comme expliqué précédemment, il peut exister une certaine variabilité dans cette valeur d'une synthèse à l'autre, il est également possible que le fluor ait mieux pénétré la structure causant une légère augmentation du taux de fluor et donc du paramètre de maille. La structure reste cependant celle d'une rocksalt désordonnée et la valeur du paramètre de maille est cohérent avec l'insertion du fluor dans la structure.

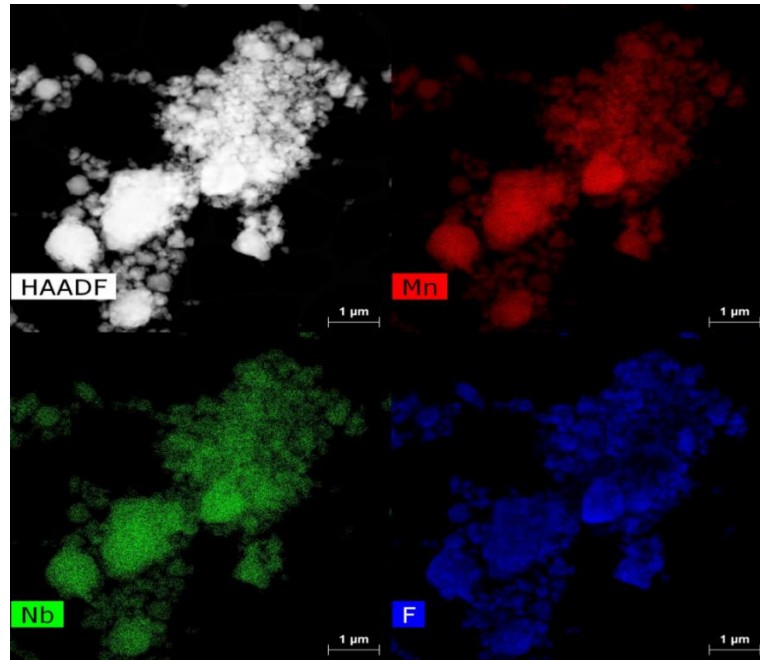


Figure 139 : Cartographie élémentaire par EDX de particules de matériau $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ synthétisé par broyage planétaire

La Figure 139 met en évidence que la répartition du fluor et celle des autres espèces est globalement homogène à l'issue du broyage planétaire. De cette analyse EDX, est également déduite la composition du matériau par la méthode de Cliff-Lorimer (voir Chapitre III), donnant un ratio Mn:Nb d'environ 3:1.

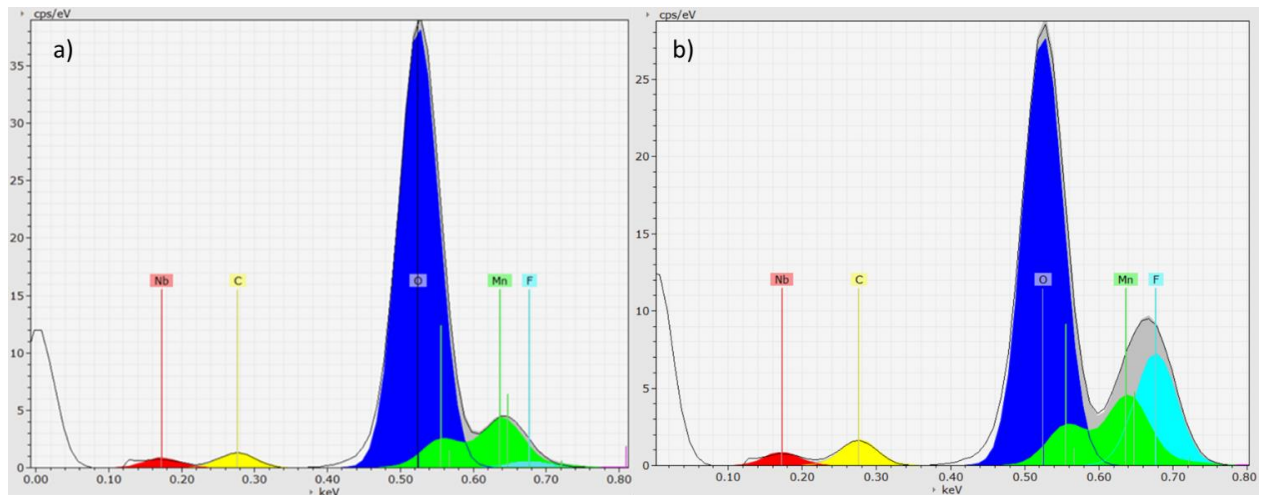


Figure 140 : déconvolution des spectres EDX de deux matériaux fluorés a) faible taux ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$) b) fort taux ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$)

Sont également comparés les ratios d'intensité des pics $\frac{I_{\text{Mn}(L\alpha)}}{I_{\text{F}(K\alpha)}}$ à la fois dans l'échantillon faiblement fluoré et dans celui obtenu à l'issue de la mécanosynthèse en broyeur planétaire. Ainsi même sans mesure précise du facteur k, une certaine précision peut être obtenue sur la différence de fluoration

entre les deux échantillons si l'on considère le taux de manganèse constant. Il est ainsi constaté que l'échantillon issu de la mécanosynthèse possède un taux de fluor environ 6 fois supérieur à l'échantillon faiblement fluoré, ce qui est cohérent avec la formule du matériau synthétisé.

Le succès de cette synthèse permet de poursuivre l'investigation de l'impact du fluor sur les propriétés électrochimiques et sur la structure. Ce matériau montre cependant les limites de la mécanosynthèse, en effet, la diffraction des rayons X montre la faible cristallinité de la structure. Et malgré l'homogénéité globale du matériau, certaines inhomogénéités locales peuvent être trouvées, comme par exemple en Figure 141 où les ratios entre le manganèse et le niobium ne sont pas respectés dans le cercle bleu malgré l'homogénéité du reste du matériau.

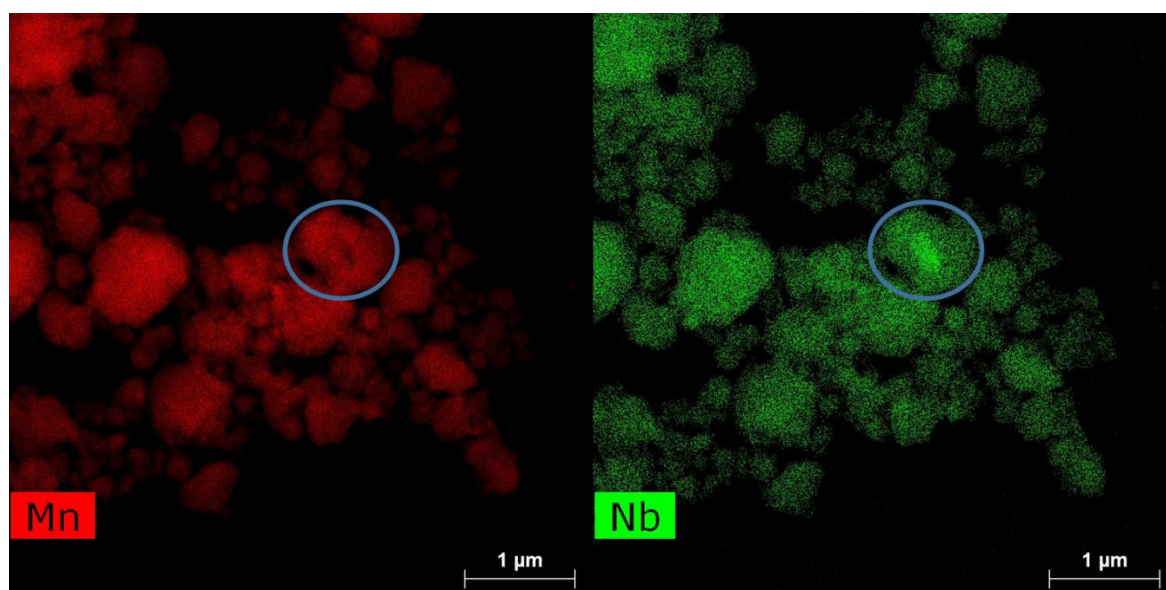


Figure 141 : exemple d'inhomogénéité locale dans une cartographie élémentaire par EDX de particules de matériau $Li_{1,2}Mn_{0,6}Nb_{0,2}O_{1,4}F_{0,6}$ synthétisé par broyage planétaire

Ayant synthétisé avec succès le matériaux rocksalt avec une forte concentration en fluor, il a alors été tenté d'améliorer sa cristallinité ainsi que son homogénéité en pratiquant un rapide traitement thermique comme suit :

- Un balayage d'argon de 2h (80mL/min)
- Une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1000°C
- Suivie d'un plateau de 1h à cette température
- Puis une descente en température par trempe

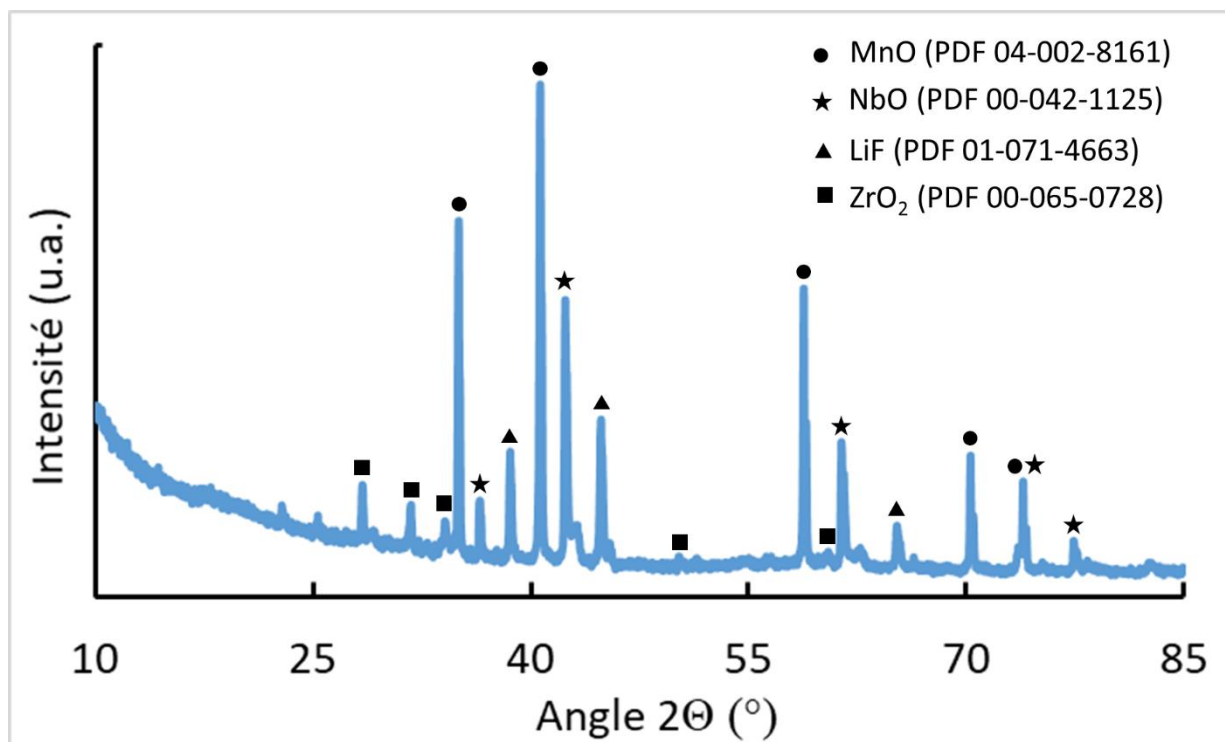


Figure 142 : Diffractogramme de rayons X du recuit du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ synthétisé par mécanosynthèse

Malheureusement comme illustré en Figure 142, le traitement thermique n'a pas permis d'obtenir le résultat escompté. La nature métastable du matériau a conduit encore une fois à une séparation de phases sous l'effet du traitement thermique. Il n'est donc pas possible d'améliorer la synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ au-delà de la mécanosynthèse en broyeur planétaire, ainsi ce dernier sera le matériau de référence pour l'analyse de l'impact des hauts taux de fluor. La présence de ZrO_2 semblerait indiquer une contamination du bol de broyage (ou des billes) pendant la mécanosynthèse. Cependant l'analyse EDX du matériau n'a pas mis en évidence la présence de zirconium, il est donc possible que l'espèce identifiée en DRX corresponde à une structure similaire à celle de ZrO_2 sans pour autant contenir de zirconium.

II. Relation entre taux de fluor, structure et électrochimie

A. Structure et électrochimie

1. Impact du taux de fluor sur la structure

Un échantillon à faible concentration de fluor $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$ et un échantillon à forte concentration en fluor $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$, ont donc été synthétisés. Pour ce faire, 2 méthodes de synthèse différentes ont dû être utilisées, ce qui complique quelque peu l'analyse. Cependant l'analyse DRX a montré une certaine cohérence dans l'évolution du paramètre de maille qui augmente avec la quantité de fluor passant de 4,19 à 4,25 Å.

Pour en apprendre plus sur la structure locale de chaque matériau l'analyse MET (MET-HR) est utilisée.

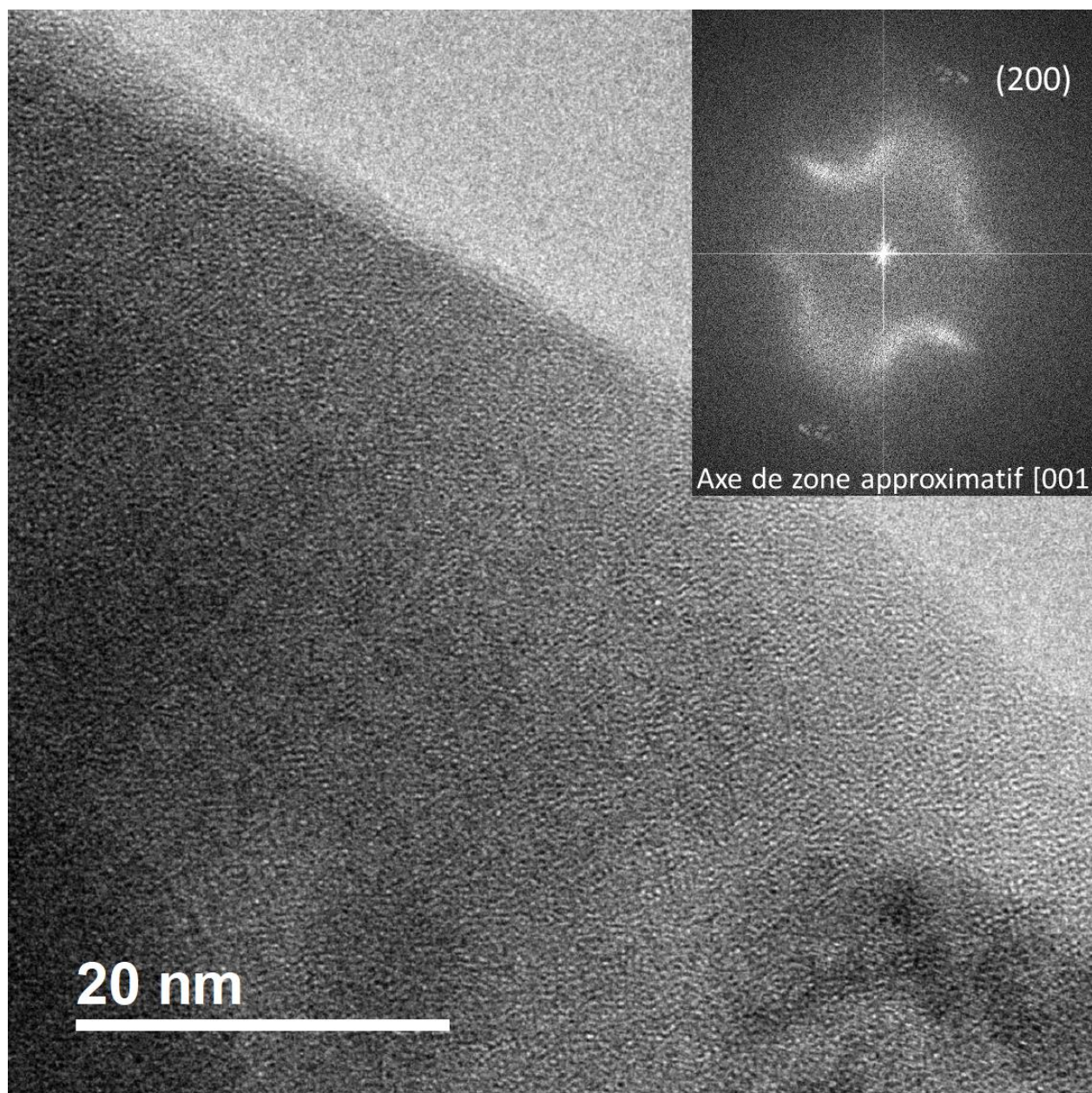


Figure 143 : image MET-HR, d'un matériau oxyfluorure à bas taux de fluor et de sa FFT

En Figure 143, nous pouvons observer que la structure du matériau à bas taux de fluor est identique à celle du matériau de type oxyde étudié au cours du chapitre 3. Cette structure présente un ordre à courte distance, avec des régions de distorsions locales causant une diffusion des électrons. Comme pour le matériau oxyde, la FFT permet de confirmer l'ordre à courte distance par son motif spécial et l'indexation.

En considérant la composition du matériau, à savoir $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$, et sachant que le matériau possède une structure rocksalt, nous concluons par un simple calcul que le degré global du manganèse doit être de (+2,83). Ceci correspond, comme vu précédemment, à la plage dans laquelle l'effet Jahn-

Teller est actif, il est donc cohérent que les effets générés par cette déformation, à savoir l'ordre à courte distance, soit encore présents dans ce type de matériau.

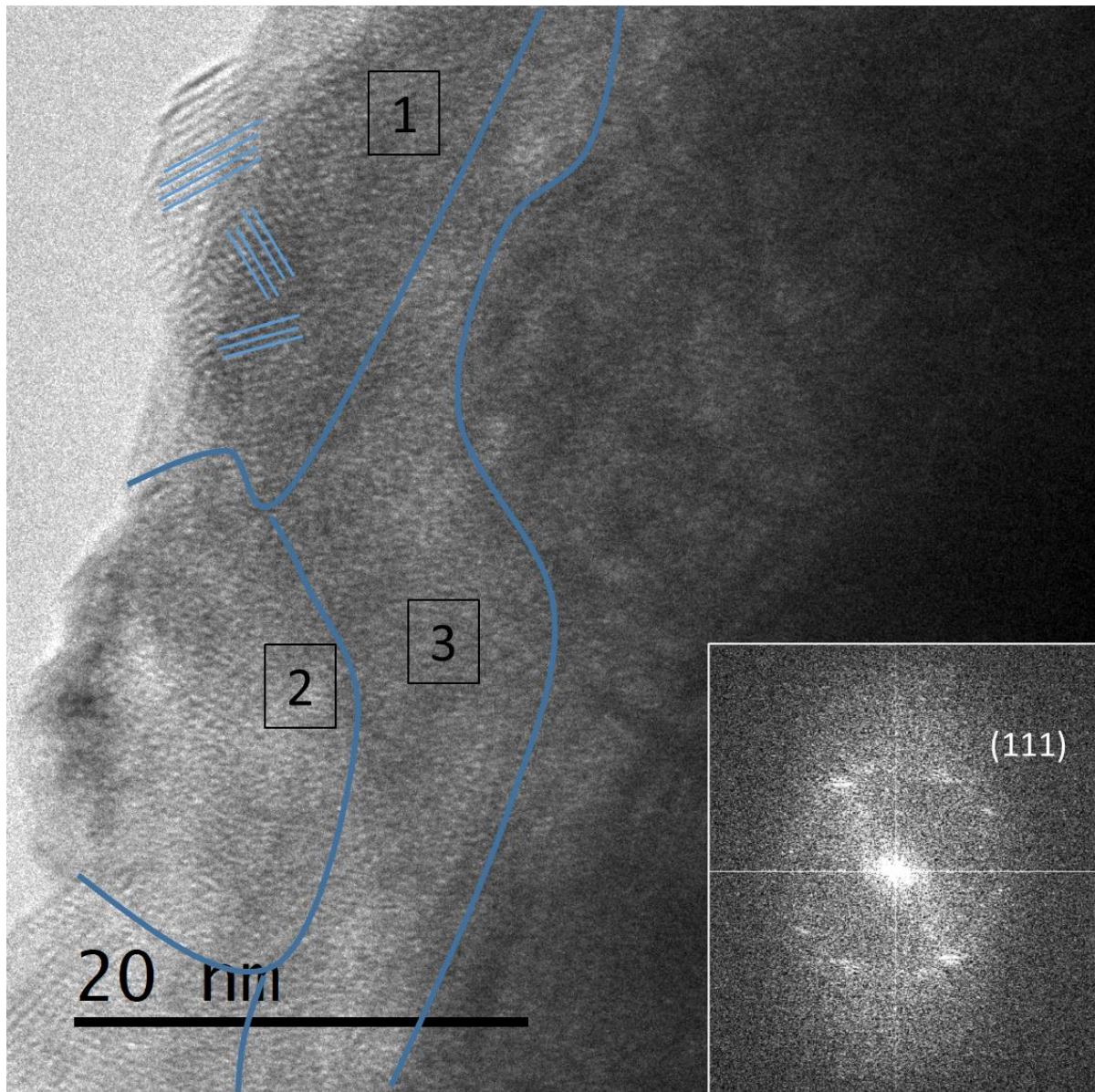


Figure 144 : image MET-HR, d'un matériau oxyfluorure à haut taux de fluor et de sa FFT

Contrairement au matériau à faible taux de fluor, les matériaux à haut taux de fluor montrent localement plusieurs zones cristallines de quelques dizaines de nanomètres avec différentes orientations ce qui est caractéristique des matériaux polycristallins. Ceci est confirmé par la FFT qui montre plusieurs réflexions visibles à la même distance par rapport au centre de la figure ce qui implique des orientations différentes des mêmes plans cristallins au sein d'une même particule et donc témoigne bien d'un matériau polycristallin. Ces réflexions peuvent être indexées sur le plan (111). Un aspect assez diffus de la figure de FFT est également observé, ce qui traduit la présence de zones partiellement amorphes.

Cette configuration peut être attribuée à la méthode de synthèse plutôt qu'à la composition, ceci est également cohérent avec l'allure du diffractogramme des rayons X (Figure 138), des pics larges et peu intenses sont caractéristiques de petits domaines cristallins.

Le point le plus important mis en évidence est l'absence, pour la première fois, d'ordre à courte distance dans la structure. Le calcul du degré d'oxydation du manganèse pour une composition de la structure de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ donne une valeur de (+2), dans ces conditions il ne peut y avoir la présence d'effet Jahn-Teller. Cette observation nous conforte à la fois dans l'origine de l'ordre à courte distance comme étant dû à l'effet Jahn-Teller mais également dans le fait que la fluoration a un effet positif sur la structure. En effet, de ce qui a été vu dans le chapitre 3, la présence de l'effet Jahn-Teller induit en cyclage une phase d'activation responsable d'une partie de l'irréversibilité et également en fin de décharge une polarisation qui empêche de revenir à la phase d'origine et donc cause encore une irréversibilité.

L'effet de la fluoration vis-à-vis des propriétés électrochimiques a été analysée pour comprendre les modifications induites par ces différences structurales et de composition.

2. Impact du fluor sur l'électrochimie

Ayant eu des difficultés à produire des enductions en atmosphère inerte dans le chapitre IV, notre première approche a été de produire des électrodes dans les mêmes conditions que pour les matériaux de type oxydes, en voie liquide et à l'air, selon le même protocole que précédemment.

La matière active est mélangée à du carbone SP par broyage à billes et du PvdF est ajouté pour obtenir les proportions massiques respectives de 80/10/10, le solvant (NMP) est ajouté jusqu'à obtenir la consistance recherchée d'une encre. Le mélange est mixé au moyen d'un appareil de mélange à fort cisaillement puis étalé au moyen d'une racle d'épaisseur 100 μm sur une feuille d'aluminium. L'électrode est alors séchée en étuve à 55°C puis découpée pour un assemblage en pile bouton.

Comme observé en Figure 145, l'utilisation d'une faible quantité de fluor permet d'augmenter la capacité maximale du matériau. La part d'irréversible reste relativement comparable mais est réduite si on la considère par rapport à la capacité totale de chaque matériau. La part du cyclage correspondant à la contribution de l'oxygène, à savoir la bosse au-dessus de 4V, semble également présenter une contribution équivalente, ce qui sous-entend qu'à ce taux, la fluoration n'a pas d'impact sur la stabilisation de l'oxygène dans la structure. On note également que l'écart de capacité entre l'oxyde et l'oxyfluorure est d'environ 0,1 Li, ceci est cohérent avec le fait que la part du manganèse pouvant s'oxyder a augmenté de précisément cette valeur, de plus la part de la capacité ayant augmenté par rapport à l'oxyde est localisée en début de cycle ce qui correspond bien à l'activité du manganèse.

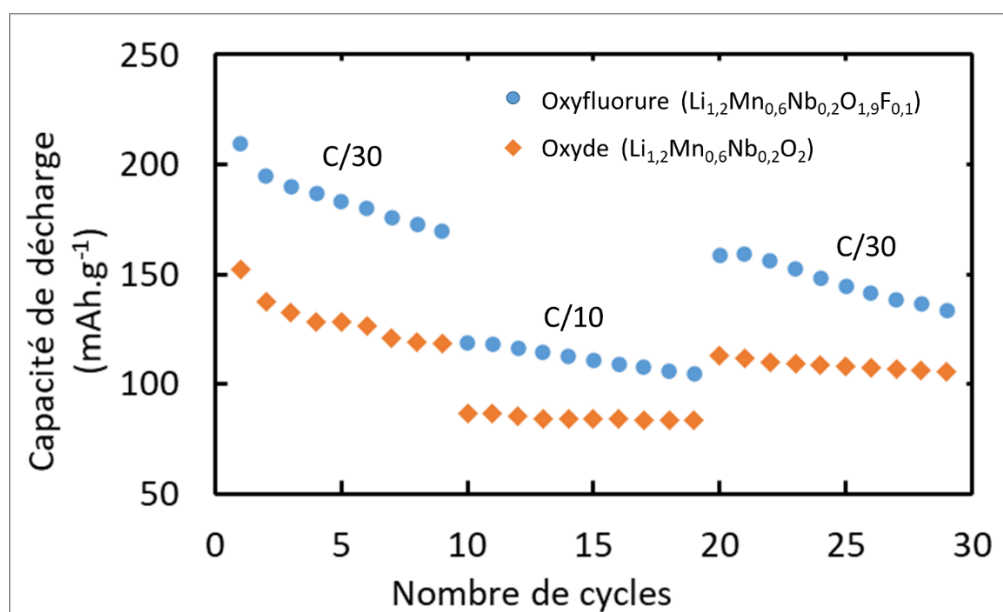
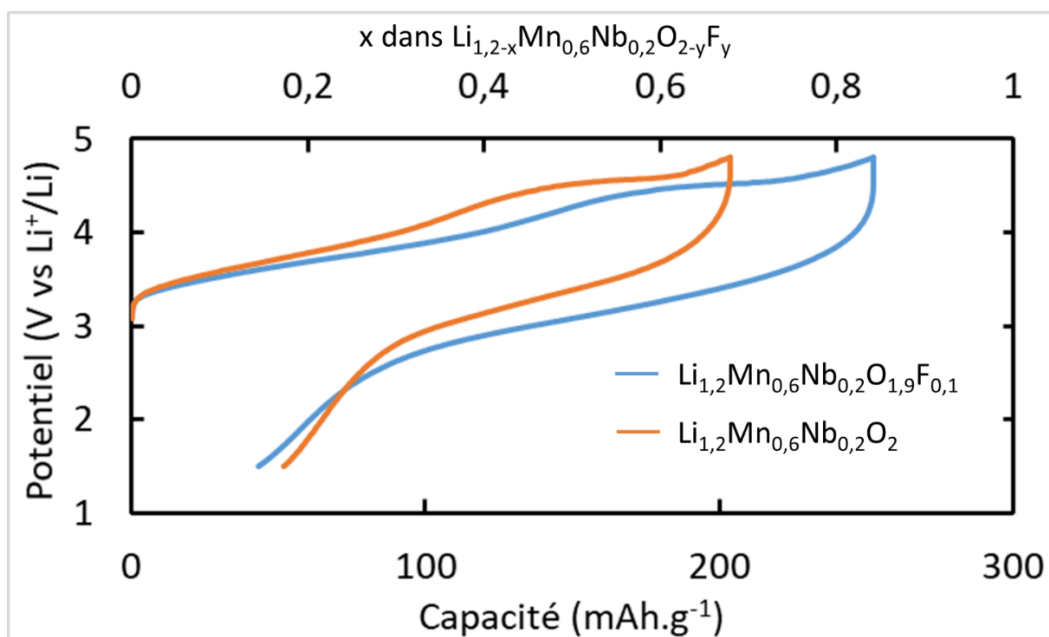


Figure 146 : capacité de décharge obtenue en cyclage galvanostatique d'un matériau oxyde ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$) et d'un matériau oxyfluorure faiblement fluoré ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$) en fonction du nombre de cycles à plusieurs régimes

La Figure 146 nous montre deux choses : premièrement la perte progressive de la capacité au fur et à mesure du cyclage est comparable dans l'échantillon oxyde et oxyfluorure. Ceci est cohérent avec la présence d'une part de la capacité correspondant au cyclage de l'oxygène et donc à une densification progressive de la structure faisant chuter la capacité. Deuxièmement on voit que la différence de capacité entre les régimes C/30 et C/10 est légèrement plus grande pour l'oxyfluorure que pour l'oxyde. Ceci pourrait s'expliquer par la plus faible conductivité électronique des matériaux de type

oxyfluorure par rapport au type oxyde, en particulier si l'on considère le fait que dans notre cas le fluor est en partie concentré en surface des particules.

Pour continuer à comprendre l'impact du fluor sur les capacités électrochimiques des matériaux oxyfluorures, le même protocole de préparation d'électrodes est appliqué au matériau à fort taux de fluor et les résultats de cyclage de la Figure 147 sont obtenus.

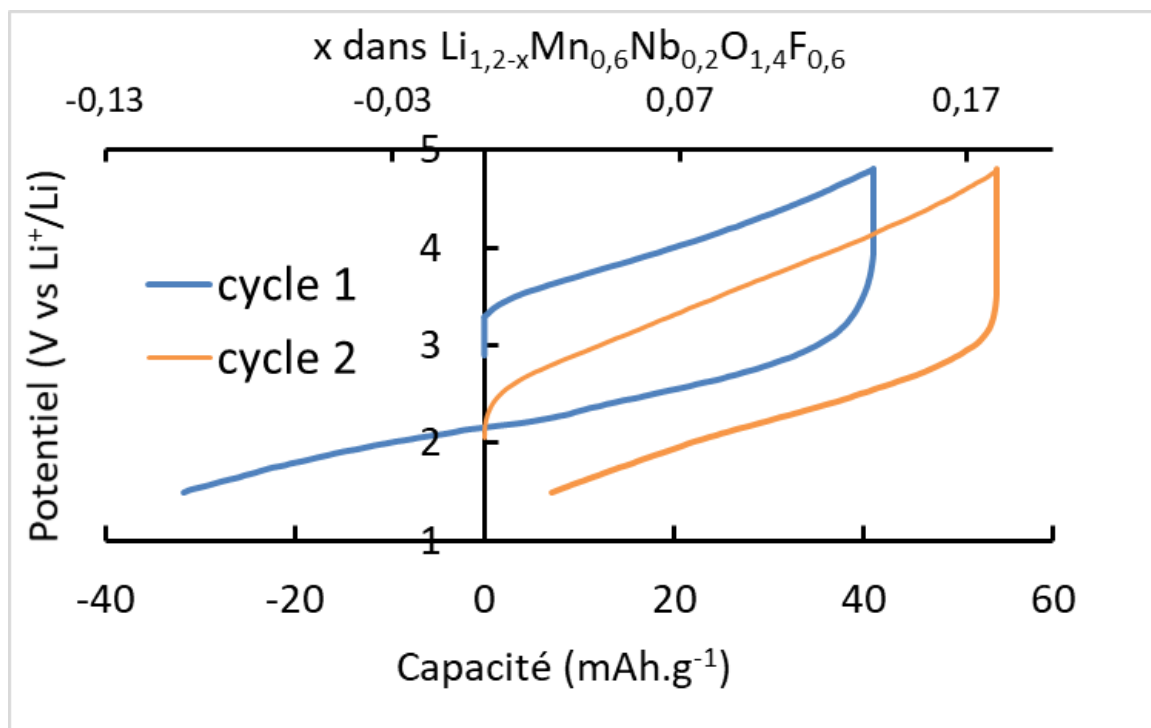


Figure 147 : cyclage galvanostatique d'un matériau d'un matériau oxyfluorure fortement fluoré ($\text{Li}_{1,2-x}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$) à C/30 et température ambiante

Contrairement à l'espèce faiblement fluorée, le matériau à fort taux de fluor présente clairement une réactivité à l'air qui ne permet pas son enduction classique. Nous pouvons voir que la capacité du matériau est très inférieure aux capacités attendues notamment en charge. Par ailleurs, la capacité de décharge est supérieure à celle initialement chargée (conduisant artificiellement à des valeurs négatives sur la représentation graphique). Cela indique que plus de lithium a été réinséré dans la structure qu'il n'en a été extrait au cours de l'étape de charge et donc que le matériau a subi une réaction lors de la formation de l'électrode qui a entraîné une délithiation.

Comme expliqué dans le chapitre 4, la configuration Swagelok est utilisée pour permettre de tester le matériau sous atmosphère inerte et ce, sans avoir à formuler une électrode. Nous utilisons un mélange de matière active et de carbone SP en proportions massiques respectives de 75/25 ayant été broyé au broyeur à billes.

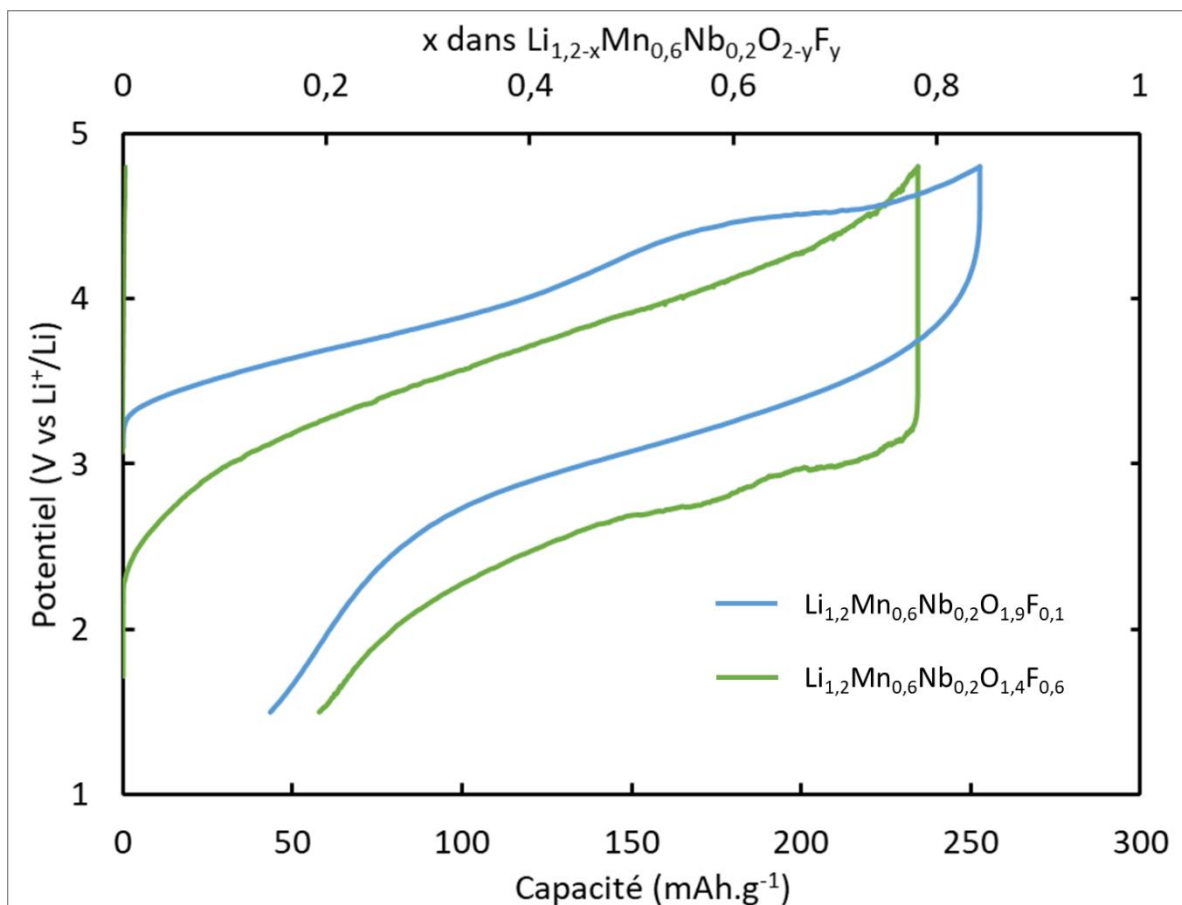


Figure 148 : cyclage galvanostatique de deux matériaux oxyfluorures, faiblement ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$) et fortement ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$) fluorés

La Figure 148 met en évidence que le matériau oxyfluorure fortement fluoré possède une capacité légèrement inférieure (mais comparable) à celle du matériau faiblement fluoré. On note également une forte polarisation qui peut s'expliquer en partie par l'utilisation de la cellule Swagelok elle-même et par sa forte résistivité, de plus comme nous l'avons vu précédemment l'ajout de fluor dans la structure du matériau réduit sa conductivité électronique. Un autre point qui peut être noté est que les potentiels de charge et de décharge sont systématiquement inférieurs pour les matériaux à haut taux de fluor comparés aux potentiels des matériaux à faible taux. Ceci s'explique par le fait que les matériaux à haut taux de fluor s'appuient plus sur l'activité redox du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ alors que la majorité de l'activité redox des matériaux faiblement fluorés provient du couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$.

Le point le plus important observé lors du cyclage des matériaux à haut taux de fluor est la différence d'allure comparé aux matériaux à faible taux, en particulier l'absence de bosse au-dessus de 4V, associée à la contribution de l'oxygène. Il peut être déduit que l'incorporation de fluor dans la structure à fort taux permet de supprimer effectivement la contribution de l'oxygène au processus redox et ceci devrait avoir pour effet d'améliorer la cyclabilité du matériau.

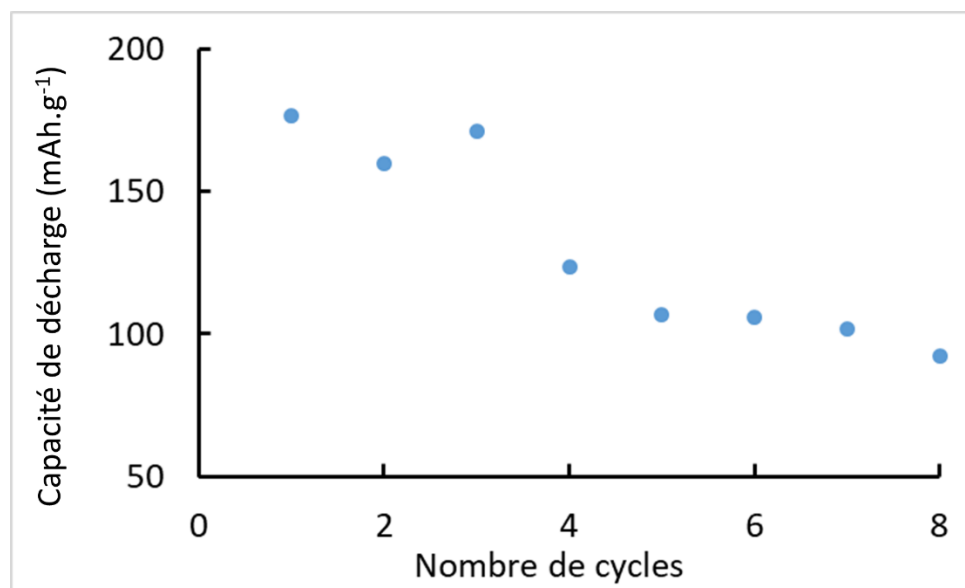


Figure 149 : capacité de décharge obtenue en cyclage galvanostatique d'un matériau oxyfluorure fortement fluoré ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$) en fonction du nombre de cycles à C/30

Or les résultats montrés en Figure 149, indiquent que, les propriétés électrochimiques se dégradent de manière plus brusque et aléatoire après seulement quelques cycles. Il apparaît alors que le mode de dégradation est différent et ne semble pas impliquer la densification de la structure par perte d'oxygène. Ces résultats doivent cependant être nuancés en considérant que l'utilisation de la cellule Swagelok® peut ne pas être tout à fait représentative des capacités électrochimiques du matériau sur plusieurs cycles.

Pour permettre de mieux comprendre l'évolution de la structure au cours du cyclage et ainsi comprendre les mécanismes de dégradation, l'analyse *in situ* est utilisée à la fois pour les matériaux à haut et bas taux de fluor.

B. Evolution de la structure en cyclage

1. Oxyfluorure à bas taux de fluor

La procédure utilisée pour l'analyse *in situ* des matériaux oxyfluorures est la même que celle utilisée dans le chapitre 3 pour les matériaux de types oxydes.

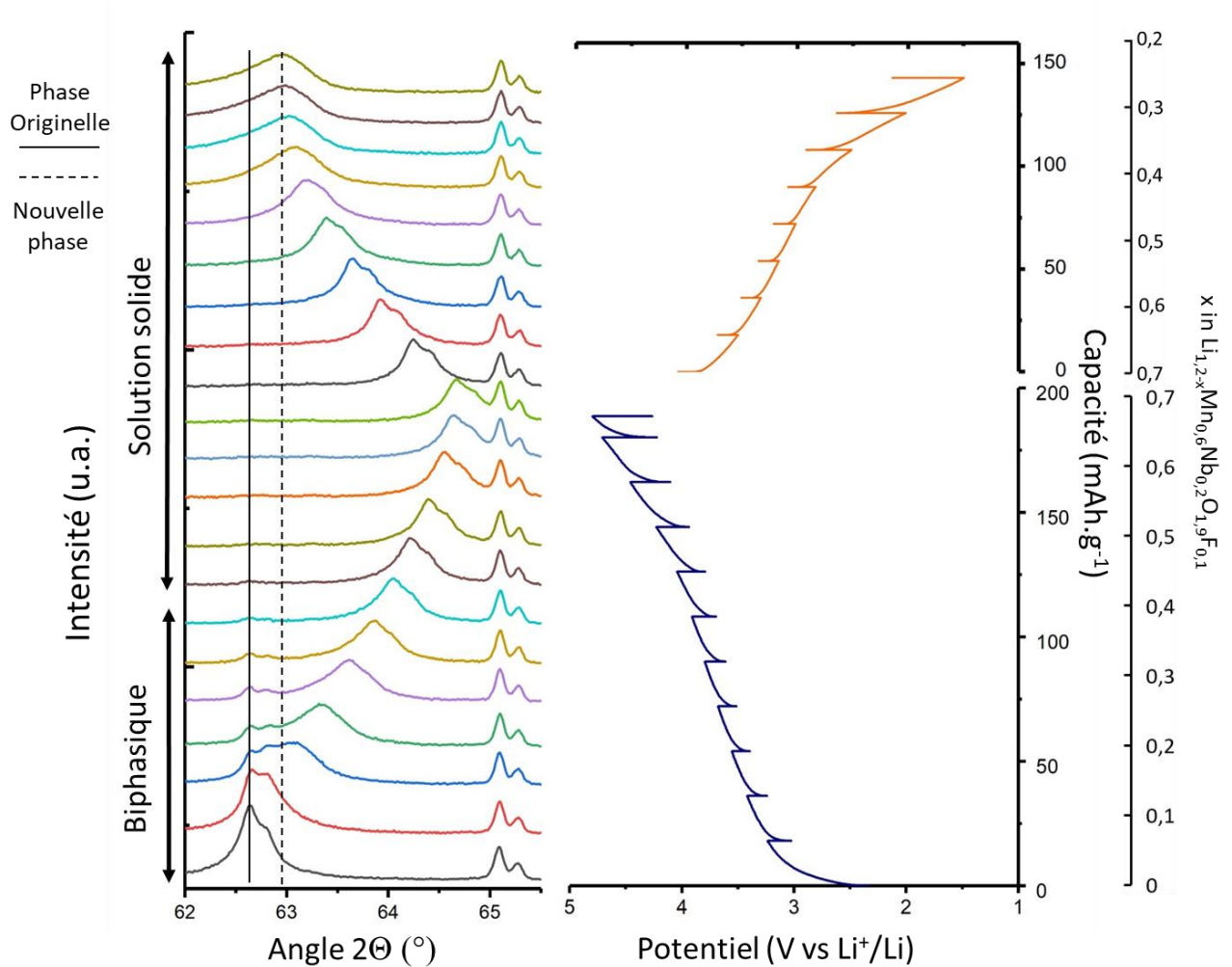


Figure 150 : analyse *in situ* DRX d'un matériau oxyfluorure à faible taux de fluor ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$)

Comme il apparaît dans la Figure 150, la réactivité est très similaire à celle du matériau oxyde observé dans le chapitre 3. En début de cycle, pendant la désinsertion des 0,4 premiers Li de la structure, la formation d'une nouvelle phase est observée. Dans le même temps, la phase originelle disparaît progressivement, et cette phase d'activation est donc caractérisée par ce mélange biphasique. Cette nouvelle phase insère et désinsère le lithium de manière réversible sous la forme d'une solution solide.

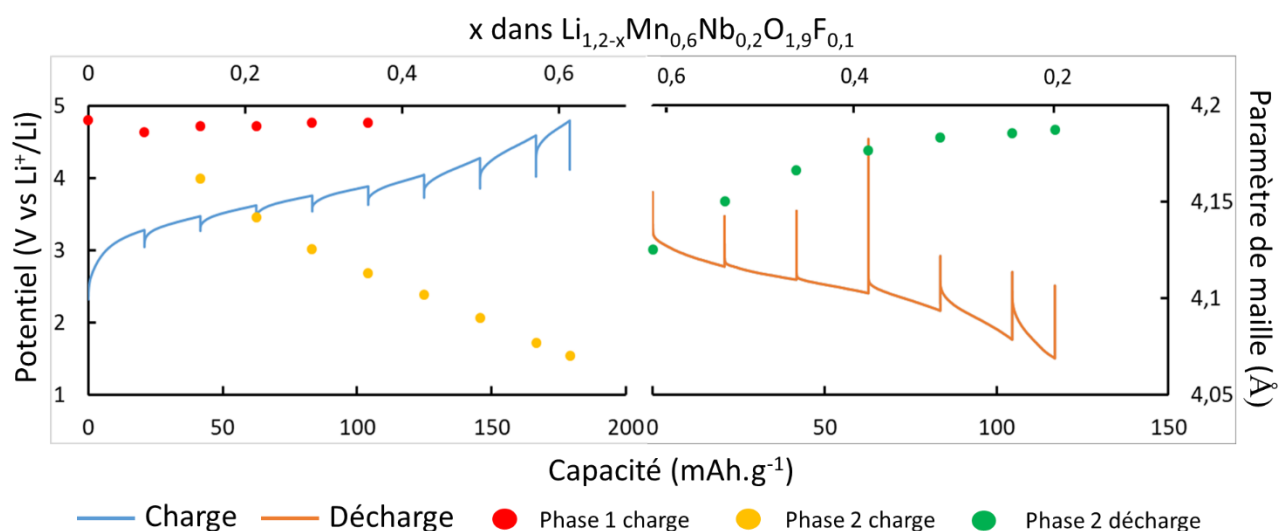
Cependant cette nouvelle phase commence à désinsérer le lithium avant la fin de la phase d'activation et donc de la disparition de la phase originelle. Ce phénomène a été observé précédemment (chapitre III) et semble prédominant dans l'échantillon de matériau oxyde broyé à sec (contrairement à celui broyé en voie carbone). Il a été conclu dans le chapitre III, que ce phénomène était dû au manque de conductivité de l'échantillon.

Le manque de conductivité du composite d'oxyfluorure et de carbone (échantillon testé pour l'analyse DRX *in situ*) peut s'expliquer par la conjonction de deux effets :

- La faible conductivité électronique des espèces de type oxyfluorures, notamment à cause du LiF concentré en surface des particules
- La faible pression appliquée à la poudre dans la cellule de DRX *in situ* et donc à un contact réduit entre les particules de matériau actif et d'agent conducteur.

En effet dans le cas d'une électrode préparée en voie liquide, les électrodes sont ultimement comprimées sous 10T.cm^{-2} de pression, ce qui n'est pas le cas lors d'une utilisation en cellule DRX *in situ* (ou en configuration Swagelok)

Cette explication du manque de conductivité permet également d'expliquer la nette différence de capacité entre les échantillons cyclés en cellule DRX et ceux cyclés en pile bouton dans le cas des matériaux faiblement fluorés.



Ce type de matériaux montre de manière répétée les mêmes propriétés que les matériaux de type oxyde pendant la charge. Par exemple la phase d'activation correspond à l'extraction de la structure d'un nombre de lithium suffisant pour augmenter le degré d'oxydation du manganèse au-dessus de (+3,5) et faire disparaître l'effet Jahn-Teller responsable de l'ordre à courte distance.

Cependant le paramètre de maille varie de manière bien plus rapide pour les matériaux fluorés et retourne presque à son état d'origine (Figure 151). Cela étant, de la même manière que pour le matériau de type oxyde, la reformation d'un ordre à courte distance généré par l'effet Jahn-Teller semble être le facteur limitant la recharge. Une forte polarisation apparaissant en fin de recharge pour un degré d'oxydation du manganèse de (+3,16) qui est encore une fois un degré auquel l'effet Jahn-Teller devrait être prépondérant.

Ainsi les seules différences observées entre les matériaux de type oxyde et les matériaux faiblement fluorés sont que :

- La capacité et les facteurs d'interactions Jahn-Teller sont augmentés en relation directe avec le passage du degré d'oxydation du manganèse de (+3) à (+2,83) globalement.
- Le paramètre de maille semble évoluer plus vite dans le cas des matériaux fluorés

2. Oxyfluorure à haut taux de fluor

De la même manière l'évolution de la structure dans les matériaux à haut taux de fluor a été étudiée.

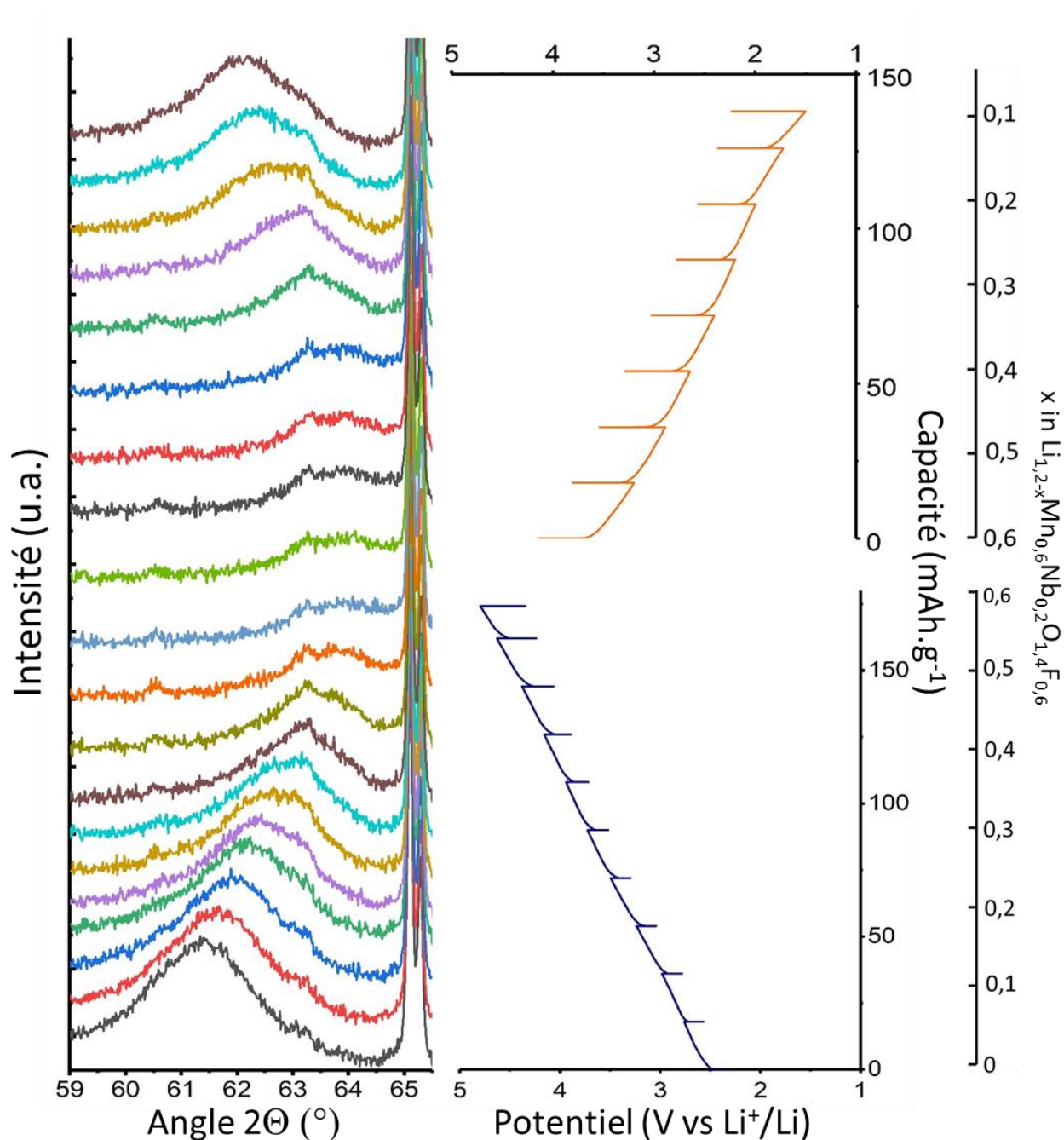


Figure 152 : analyse in situ DRX d'un matériau oxyfluorure à haut taux de fluor ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$)

Nous pouvons constater dans l'analyse de la Figure 152, l'absence de domaine biphasique en début de cycle, contrairement aux matériaux testés précédemment. Cette absence d'une phase d'activation est cohérente avec les observations faites de la structure locale qui ne présente pas d'ordre à courte distance (Figure 144). L'absence d'effet Jahn-Teller dans la structure initiale permet au matériau de ne pas subir de réarrangement local pendant la désinsertion du lithium.

Comme le montrent les Figure 152 et Figure 153, au cours de la désinsertion (charge), à mesure que le lithium est extrait et que paramètre de maille se réduit, la structure s'amorphise progressivement et ce jusqu'en fin de charge. A l'inverse, au cours de la phase de décharge la cristallinité de l'échantillon augmente à mesure que le lithium est réintroduit dans la structure et que le paramètre de maille augmente. Ceci est un comportement inversé par rapport aux autres matériaux qui montraient une augmentation de la cristallinité en fin de phase de charge puis une amorphisation en phase de décharge. On constate également une certaine stagnation du paramètre de maille entre la fin de la charge et le début de la décharge et ce malgré les échanges de lithium.

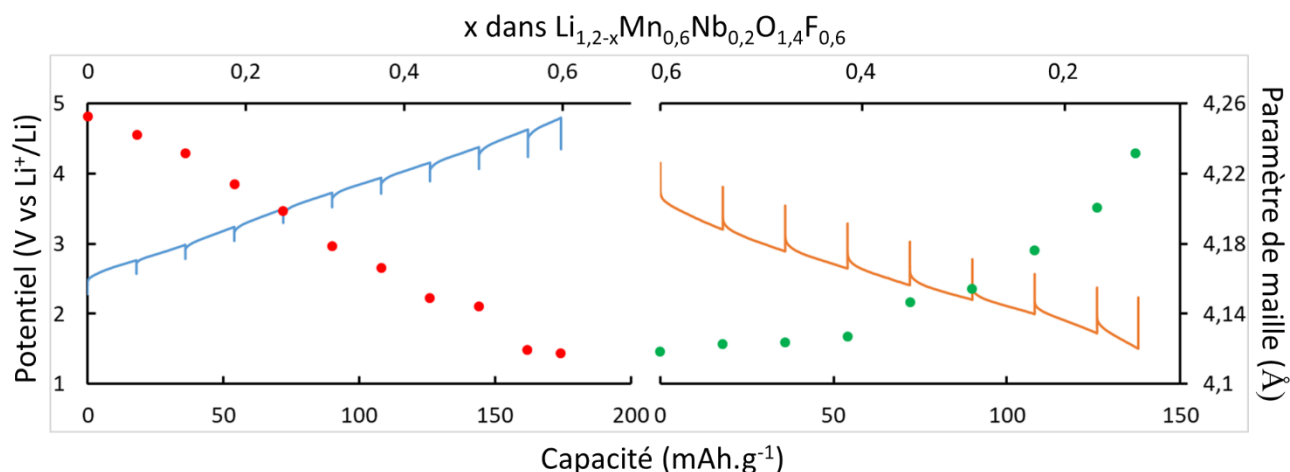


Figure 153 : évolution du paramètre de maille durant l'analyse DRX in situ du matériau $\text{Li}_{1,2-x}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$

Si l'on considère l'évolution du degré d'oxydation du manganèse dans la structure du matériau à fort taux de fluor au cours du cyclage, on s'aperçoit qu'en fin de charge, après l'extraction d'environ 0,6 Li, le degré d'oxydation du manganèse doit être de (+3), à ce niveau, l'effet Jahn-Teller devrait être prédominant et mener à un ordre à courte distance. En fin de décharge le manganèse devrait posséder un degré d'oxydation de (+2) pour lequel l'effet Jahn-Teller serait absent. Ceci pourrait expliquer pourquoi les tendances de cristallisation sont inversées par rapport aux matériaux faiblement fluorés et oxydes passant du degré (+3) à (+4) en charge puis (+4) à (+3) en décharge. En effet lors des observations faites sur les matériaux oxydes, il est apparu qu'approcher un état où l'effet Jahn-Teller était prédominant par voies électrochimiques conduisait à une polarisation ainsi qu'une amorphisation du matériau.

Nous nous intéressons donc à l'analyse de la structure locale grâce à l'analyse MET post mortem pour conclure sur l'état local du matériau.

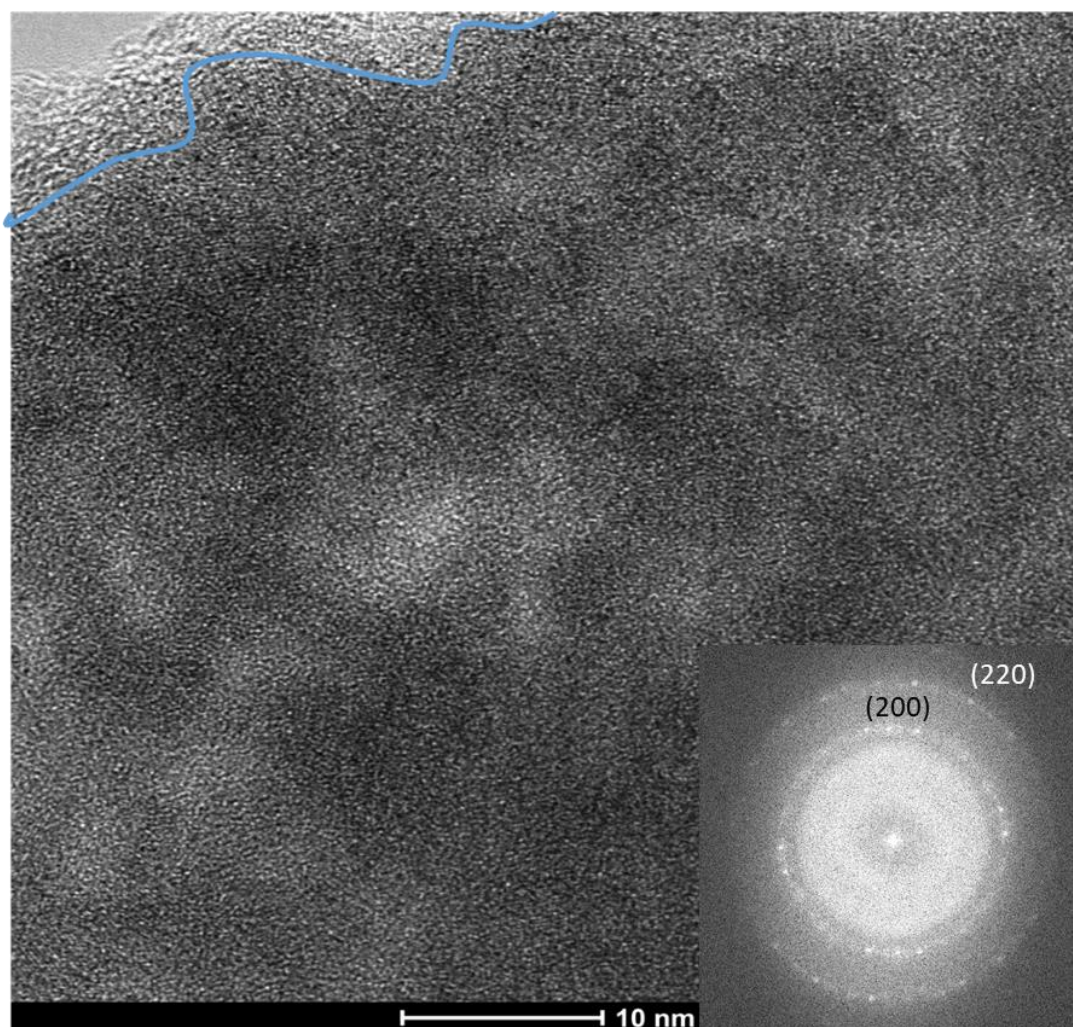


Figure 154 : image MET-HR, d'un matériau oxyfluorure à haut taux de fluor ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$) chargé (4,8V) et sa FFT

La Figure 154, nous renseigne sur la structure locale du matériau à haut taux de fluor cyclé, où de très petites zones de cristallinité, de l'ordre de quelques nanomètres, peuvent être observées, ainsi que des portions amorphes notamment en surface (au-dessus de la démarcation bleue) mais également plus profondément dans le cœur de la particule. Cette réduction des domaines cristallins, passant de quelques dizaines de nanomètres avant cyclage (Figure 144) à quelques nanomètres après cyclage ne donne cependant pas lieu à un ordre à courte distance comme le montre la FFT qui n'en présente pas les motifs caractéristiques. Le matériau montre ainsi toujours une structure polycristalline qui peut être indexée, mais également une structure plus amorphe. Il a également été montré qu'un ordre à courte distance n'a pas d'effet sur les observations faites en DRX et donc que l'amorphisation observée en DRX *in situ* est le fruit de la réduction des domaines cristallins, passant d'environ quelques dizaines de nanomètre à quelques nanomètres après charge. Il est possible que les lacunes générées par la désinsertion du Li permette une accommodation de la déformation Jahn-teller permettant d'éviter la formation d'un ordre à courte distance mais conduisant à l'amorphisation du matériau.

Pour nous permettre de mieux comprendre l'évolution du degré d'oxydation du manganèse, nous utilisons l'analyse EELS à différents points du cyclage : chargé, déchargé et à mi-charge (soit 0,3 Li échangés)

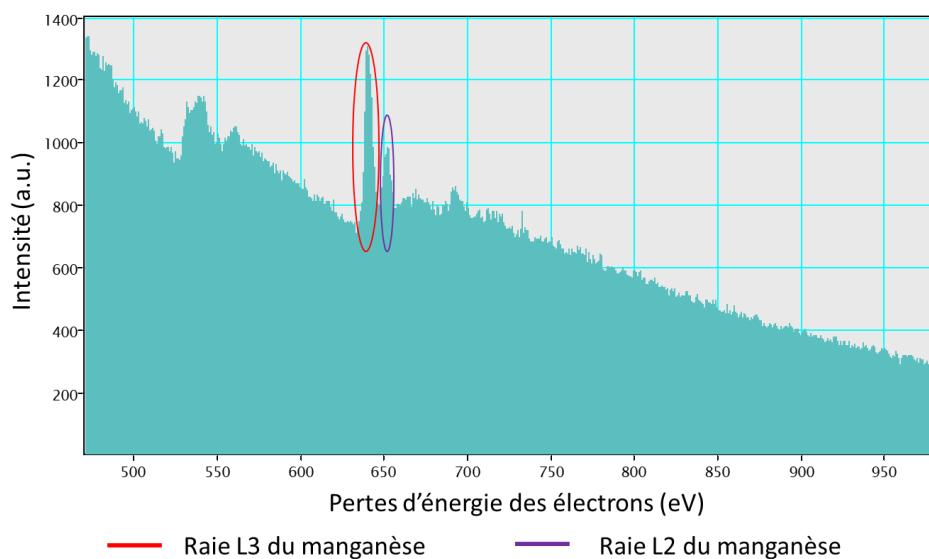


Figure 155 : spectre de perte d'énergie des électrons du matériau à haut taux de fluor ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$) centrée sur les raies L2 et L3 du manganèse

Pour chaque échantillon, plusieurs spectres comme celui observé en Figure 155 sont collectés. L'aire sous la courbe est mesurée entre les points d'inflexions pour chaque pics (grâce à la dérivée seconde du signal) et le ratio de l'aire sous la courbe des raies L3 et L2 du manganèse est calculé. Ceci correspond à la méthode dite de Riedl qui permet une quantification du degré d'oxydation du manganèse et permet également de s'affranchir de l'intensité du bruit de fond, rendant équivalent les résultats de mesure faites pour différentes épaisseurs de matériaux [141] [142].

De la même manière, ce ratio est calculé pour 3 étalons du degré d'oxydation du manganèse : MnO , Mn_2O_3 et MnO_2 , respectivement de degré (+II), (+III) et (+IV).

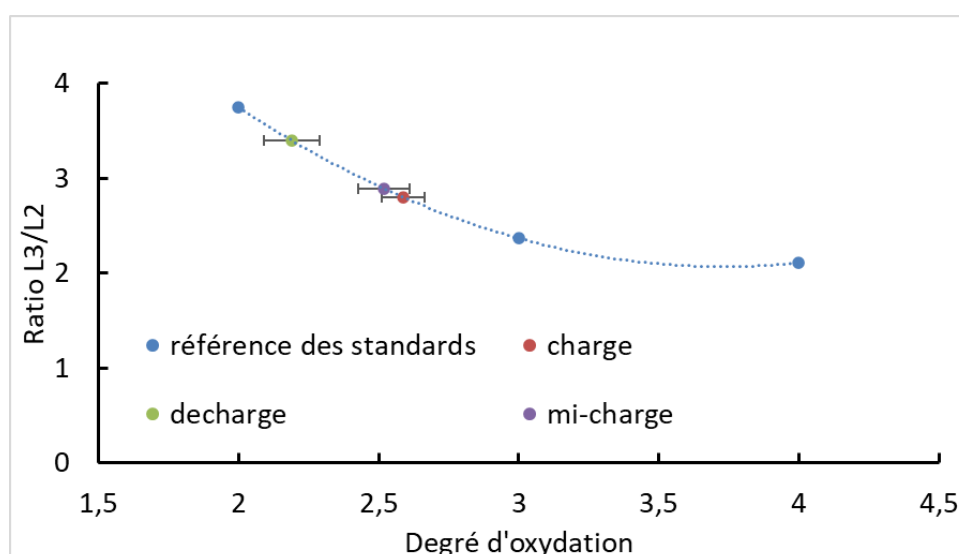


Figure 156 : analyse EELS de l'évolution du degré d'oxydation du manganèse en fonction du cycle

L'utilisation de cette méthode permet d'obtenir la Figure 156 qui montre que le degré d'oxydation du matériau après décharge (+2,19) est cohérent avec la quantité de lithium échangé et présent dans la structure, la valeur attendue étant de (+2,16). Cependant le degré d'oxydation en fin de charge est très inférieur à ce qui était attendu.

Comme mentionné précédemment une valeur de (+3) était attendue et une valeur d'environ (+2,6) est obtenue. Dans ce cas, il y a une incohérence entre la quantité de lithium échangée et le degré d'oxydation obtenu pour le manganèse. Ceci sous-entend qu'une contribution de l'oxygène reste présente même dans le cas d'un matériau fortement fluoré. Or nous n'observons pas la bosse caractéristique de la contribution de l'oxygène dans la courbe de cyclage (au-dessus de 4V).

Pour comprendre cette incohérence, un matériau cyclé à mi-charge (soit 0,3 Li échangés) est analysé pour permettre d'obtenir un degré d'oxydation similaire du manganèse tout en restant en dessous de 4V de potentiel. Dans ce cas, le degré d'oxydation obtenu est conforme aux attentes soit une valeur de (+2,51). Il apparaît donc que malgré la forte fluoration une contribution de l'oxygène reste possible à haut potentiel (supérieur à 4V), le mécanisme de réactivité reste cependant différent puisque l'allure de la courbe de cyclage ne permet pas sa mise en évidence.

Une explication proposée dans la littérature suppose que dans le cas d'un matériau fortement fluoré, une forte augmentation du chevauchement entre les bornes de l'activité redox du manganèse et de l'oxygène s'opère. En particulier à mesure de la délithiation les orbitales d du manganèse s'hybrident aux orbitales 2p de l'oxygène car la vacance créée par l'extraction de Li augmente l'énergie de ces dernières.

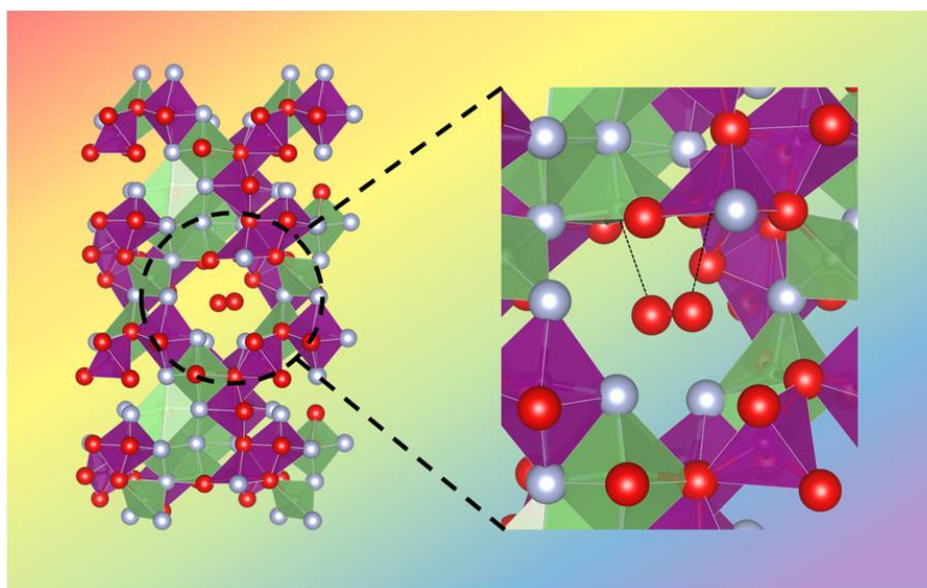


Figure 157 : représentation schématique de l'oxygène moléculaire dans une structure rocksalt désordonnée fortement fluorée [135]

L'oxydation de l'oxygène ne passerait pas par un état intermédiaire de peroxyde (type O_2^{n-}) mais pourrait être piégé et cycliser dans la structure en tant que $O_{2(g)}$ moléculaire [135], cet état peroxyde intermédiaire étant responsable de la bosse dans l'allure de la courbe de cyclage. L'état d'oxygène moléculaire serait énergétiquement favorisé par la présence de nombreuses lacunes dans leur environnement (voir Figure 157), c'est-à-dire, un niveau de délithiation avancée. Ceci est cohérent

avec nos observations qui ne montrent pas d'activité de l'oxygène avant la moitié de la charge (un quart du lithium extrait de la structure).

Cet environnement d'oxygène moléculaire, bien que réversible génère localement une forte distorsion sur les cations qui pourrait expliquer à la fois l'amorphisation observée en phase de charge ainsi que la forte variabilité des capacités sur plusieurs cycles.

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons constaté la nécessité d'adapter l'équipement de synthèse pour permettre la résistance à la corrosion du fluor. Nous avons choisi un alliage en Inconel® 825 de base nickel chrome capable de créer une couche de passivation protégeant de cette corrosion. Cet équipement nous a permis de synthétiser un matériau faiblement fluoré en utilisant la voie tout solide de composition $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$. L'augmentation du taux de fluor par cette méthode s'est avérée problématique, l'intégration de plus de fluor dans la structure cause une séparation de phases du matériau. Pour remédier à ce problème nous avons exploré de nombreuses solutions : l'utilisation de précurseurs fluorés plus réactifs, la séparation de la synthèse en plusieurs étapes, l'utilisation de sels fondus, une méthode de synthèse sous pression et une méthode de synthèse solvothermale. Aucune de ces solutions n'a permis d'obtenir un résultat satisfaisant, la plupart aboutissant toujours à une séparation de phases. Plusieurs solutions pourraient potentiellement permettre d'obtenir le matériau désiré mais seulement à la suite d'études poussées, nous avons préféré abandonner cette exploration pour nous concentrer sur l'étude des propriétés électrochimiques. Nous avons néanmoins obtenu un matériau à fort taux de fluor de composition $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ en utilisant une voie de mécanosynthèse optimisée par broyage planétaire.

Nous avons pu étudier en détail les différences de structure entre les matériaux oxydes, faiblement fluorés et fortement fluorés. Les matériaux faiblement fluorés et les oxydes par leur structure et méthode de synthèse partagent une structure très similaire, un matériau fortement cristallin de structure rocksalt désordonnée montrant localement un ordre à courte distance. La répartition du fluor dans ces matériaux faiblement fluorés bien que majoritairement homogène montre une concentration supérieure en surface. A l'inverse les matériaux possédant un taux de fluor élevé possèdent une structure polycristalline de faible cristallinité, sans trace d'ordre à courte distance. Le fluor est réparti de manière homogène mais certains défauts d'homogénéisation liés à la méthode de synthèse peuvent apparaître.

Ces différences majeures se retrouvent dans les propriétés électrochimiques respectives des matériaux. Les matériaux faiblement fluorés partagent les mêmes caractéristiques que les matériaux de type oxyde, montrant une phase d'activation intimement liée à l'effet Jahn-Teller et à l'ordre à courte distance. L'allure des courbes de cyclage galvanostatique reste également comparable avec la présence d'une bosse au-delà de 4V caractéristique de la contribution de l'oxygène. Les seules différences observées sont l'augmentation de la capacité maximale ainsi qu'une probable réduction de la conductivité électronique du matériau.

L'augmentation du taux de fluor à haut niveau, au-delà des modifications structurales cause également une variation des propriétés électrochimiques. Le déplacement de l'activité redox sur le couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ au lieu de $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ pour les matériaux fortement fluorés a pour effet d'abaisser le potentiel de cyclage du matériau. Nous observons l'absence des marqueurs caractéristiques de la

contribution de l'oxygène dans l'allure du cyclage mais également l'absence d'ordre à courte distance découlant de l'effet Jahn-Teller. Cependant l'analyse du degré d'oxydation du manganèse grâce à l'analyse EELS montre une contribution de l'oxygène. La littérature nous apporte une potentielle explication avec un mode de contribution de l'oxygène sous la forme d' $O_{2(g)}$ libre dans la structure.

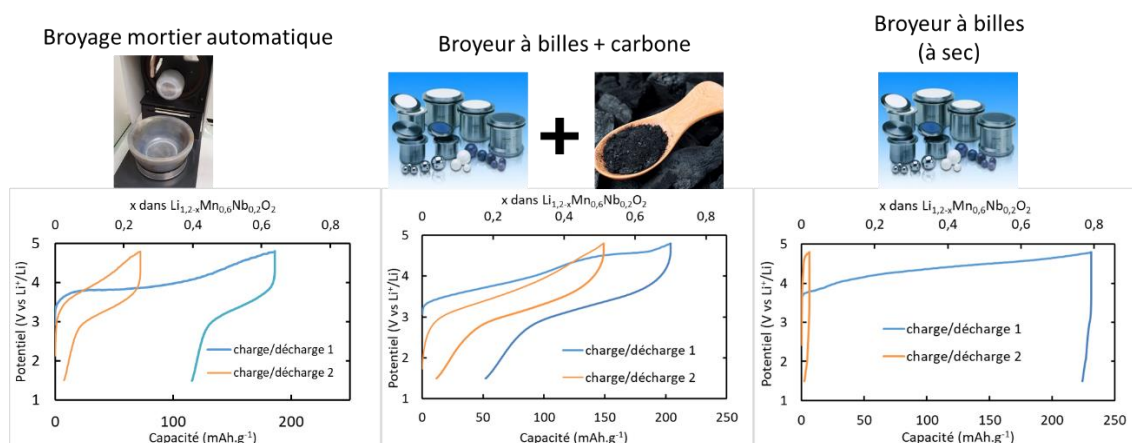
Ces conclusions viennent partiellement contredire l'idée d'un effet stabilisant apporté par la fluoration, souvent évoqué dans la littérature, tout au moins pour les compositions riches en Mn et nécessite donc d'être développé pour mieux comprendre l'impact sur les propriétés électrochimiques.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié des matériaux désordonnés de structure NaCl en tant que matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion.

La synthèse de ces matériaux de type oxyde a été le premier sujet d'étude de cette thèse et il a été déterminé que le matériau était métastable et nécessitait ainsi la mise en place d'une synthèse via trempe à une température de 1000°C. La taille des particules à l'issue de cette synthèse étant bien supérieure aux valeurs nécessaires pour la mise en forme des électrodes, un travail de réduction de la taille des particules a été mené. Il a été conclu que la meilleure stratégie de réduction de taille des particules, ne menant à aucune dégradation de la structure, était un broyage post synthèse de forte énergie en présence d'agent conducteur en tant que lubrifiant.

Influence du broyage sur la capacité et cyclabilité

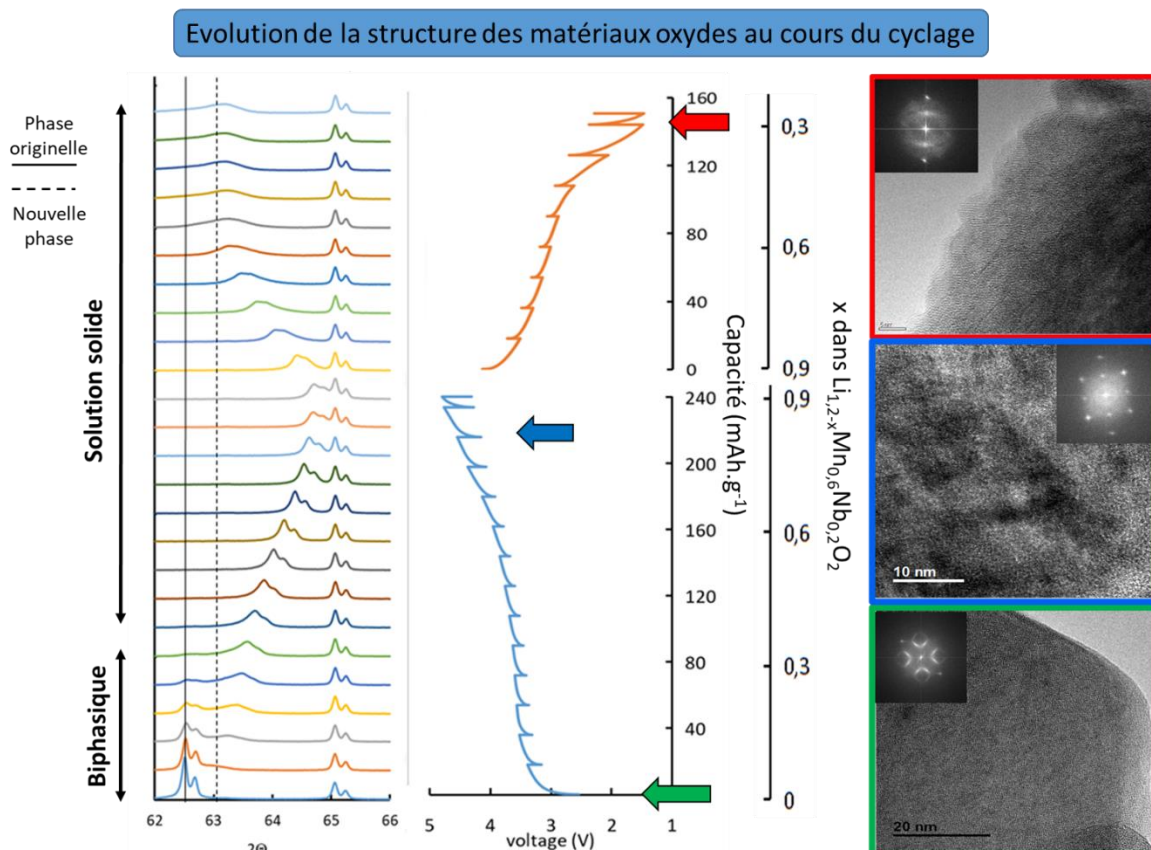


La mise en forme en électrode par la méthode classique d'enduction liquide a permis d'obtenir des propriétés électrochimiques très satisfaisantes, avec une capacité de plus de 200 mAh.g^{-1} , montrant néanmoins une rapide chute des performances. Ce broyage a montré que des effets de surface importants entraient en jeu dans les mécanismes de cyclage de ces matériaux.

Dans le but d'atténuer les effets de surfaces observés, la synthèse d'un revêtement carbone a été entreprise. Cependant le caractère métastable du matériau a rendu impossible toutes les tentatives conventionnelles de revêtement. Une solution pressentie a été l'utilisation de la pyrolyse de spray, mais celle-ci requière l'utilisation d'équipement indisponible au moment de ces travaux de thèse et est donc restée partiellement inexplorée. Devant l'impossibilité de protéger la surface des matériaux, il est apparu nécessaire de mieux comprendre les interactions y prenant part. L'analyse IR et acido-basique ont montré que l'exposition à l'air conduisait à une passivation de la surface par l'espèce Li_2CO_3 . Il est supposé que la passivation est la raison permettant une enduction classique à l'air car la formulation faite sous atmosphère inerte conduit systématiquement à une polymérisation des espèces organiques. Pour remédier à ce problème, l'utilisation de techniques de formulation dites sèches, à partir de PTFE, a été expérimenté. Malheureusement, l'équipement à disposition pour l'homogénéisation de telles électrodes n'est présentement pas suffisant pour obtenir des résultats de

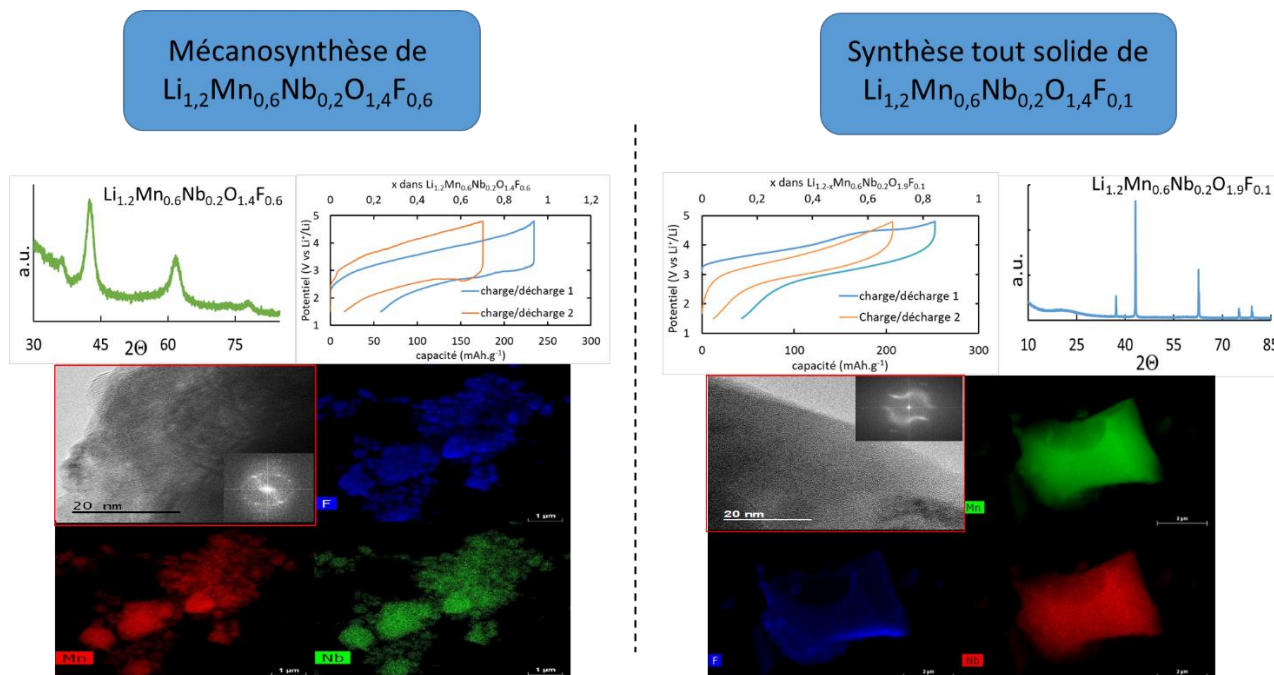
manière reproductible. La seule solution identifiée pour permettre d'obtenir un cyclage dans des conditions d'atmosphère inerte est la configuration Swagelok, permettant un test des propriétés électrochimiques à partir d'un simple mélange de matériau actif et de carbone.

L'analyse de la surface du matériau ainsi que de sa structure locale ont montré un effet particulier d'ordre à courte distance induit par l'effet Jahn-Teller du manganèse (+III). Cette particularité provoque lors du cyclage une phase d'activation durant laquelle la phase d'origine présentant l'ordre à courte distance disparaît et laisse place à une phase capable d'insérer et désinsérer le lithium de manière réversible. Une partie de l'irréversibilité est identifiée comme étant directement liée à cette structure.



Enfin dans l'étude des effets de la fluoration sur les propriétés électrochimiques des matériaux de type oxyde, il est apparu que la synthèse tout solide nécessite l'adaptation de l'équipement avec l'utilisation d'un tube en inconel® pour permettre de résister à la forte corrosion du fluor. Grâce à cet équipement, la synthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$ a été rendue possible. L'augmentation à des taux de fluor supérieurs s'est avérée impossible dans le cas d'une synthèse en voie tout solide, et ce malgré les tentatives de variation du chemin réactionnel à travers l'utilisation de composés plus réactifs et la séparation des étapes de lithiation et de fluoration. Parmi les techniques de synthèse au-delà du tout solide, la synthèse en sels fondus, la synthèse sous pression et la synthèse en voie solvothermale n'ont pas abouties à des résultats suffisants pour justifier d'une étude plus poussée. C'est finalement l'utilisation de la mécanosynthèse, grâce à un broyage planétaire de haute énergie qui a permis de synthétiser un matériau à haut taux de fluor de composition $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$. Bien que la structure des matériaux présente des différences dues à la méthode de synthèse, certaines différences structurales ne s'expliquent que comme résultantes de la fluoration comme l'absence d'effet Jahn-

Teller pour les hauts taux de fluor, conduisant à une absence d'ordre à courte distance. Ces différences structurales impliquent également un effet dans le comportement en cyclage des matériaux. Les matériaux à faible taux de fluor montrent une réactivité en cyclage similaire aux matériaux oxydes avec une capacité légèrement améliorée alors que les matériaux à fort taux de fluor mettent en évidence une réactivité particulière. Les observations faites dans cette thèse tendent à prouver que l'effet de suppression de l'activité redox de l'oxygène par l'incorporation de fluor dans la structure sont infondés mais que cette activité serait en fait modifiée et suivrait un chemin réactionnel différent, rendant sa présence difficile à déterminer par la pure analyse galvanostatique.



La réactivité particulière de ces matériaux les rend à la fois très intéressants mais également très difficiles à synthétiser, mettre en forme et analyser. Il pourrait donc être fructueux de focaliser de futures recherches sur la protection de leur surface à l'aide d'un revêtement permettant de les analyser dans des conditions plus traditionnelles et d'augmenter leur conductivité électronique. La voie tout solide pour la synthèse d'espèces fluorées semble compromise, une autre approche pourrait donc être de développer l'analyse des voies de synthèse telles que les voies solvothermales.

Références

- [1]. Volta A. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, for the Year MDCCC - Part. 1.; 1800.
- [2]. Grinberg I and Plateau J. *Bibnum Textes Fond. Sci.* January 2009.
- [3]. Universalis E. Encyclopædia Universalis. [Accessed November 6, 2019] Available from: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/gaston-plante/>.
- [4]. Wadia C, Albertus P and Srinivasan V. *J. Power Sources* 2011; **196**: 1593-1598.
- [5]. Schneider AA and Moser JR. July 1972.
- [6]. Whittingham MS. *Prog. Solid State Chem.* 1978; **12**: 41-99.
- [7]. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ and Goodenough JB. *Mater. Res. Bull.* 1980; **15**: 783-789.
- [8]. Wood KN, Kazyak E, Chadwick AF, Chen K-H, Zhang J-G, Thornton K and Dasgupta NP. *ACS Cent. Sci.* 2016; **2**: 790-801.
- [9]. Armand M. *J. Power Sources* 1979; **4**: 251-252.
- [10]. Yoshino A, Sanekata K and Nakajima T. May 1987.
- [11]. Intelligence BM. *Benchmark Miner. Intell.* April 2018.
- [12]. Padhi AK, Nanjundaswamy KS and Goodenough JB. *J. Electrochem. Soc.* 1997; **144**: 1188.
- [13]. Armstrong AR and Bruce PG. *Nature* 1996; **381**: 499-500.
- [14]. Lu Z and Dahn JR. November 2005.
- [15]. Myung S-T, Maglia F, Park K-J, Yoon CS, Lamp P, Kim S-J and Sun Y-K. *ACS Energy Lett.* 2017; **2**: 196-223.
- [16]. Delmas C, Ménétrier M, Croguennec L, Levasseur S, Pèrès JP, Poullier C, Prado G, Fournès L and Weill F. *Int. J. Inorg. Mater.* 1999; **1**: 11-19.
- [17]. Li Q, Chen J, Fan L, Kong X and Lu Y. *Green Energy Environ.* 2016; **1**: 18-42.
- [18]. Chen Z, Kim G-T, Chao D, Loeffler N, Copley M, Lin J, Shen Z and Passerini S. *J. Power Sources* 2017; **372**: 180-187.
- [19]. Massoud E. *Soltex Inc.* [Accessed April 16, 2020] Available from: <https://soltexinc.com/products/acetylene-black/>.
- [20]. [Accessed April 16, 2020] Available from: <https://www.lion-specialty-chem.co.jp/en/product/carbon/carbon01.htm>.

- [21]. James Speight PD. Lange's Handbook of Chemistry, Sixteenth Edition. McGraw-Hill Education: New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto; 2005.
- [22]. INRS. Available from: <http://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques.html>.
- [23]. Bresser D, Buchholz D, Moretti A, Varzi A and Passerini S. *Energy Environ. Sci.* 2018; **11**: 3096-3127.
- [24]. Li J, Lewis R and Dahn J. *Electrochem. Solid State Lett.* 2007; **10**: A17-A20.
- [25]. Lestriez B, Bahri S, Sandu I, Roué L and Guyomard D. *Electrochem. Commun.* 2007; **9**: 2801-2806.
- [26]. Bichon M. November 2019.
- [27]. Özdoğan L, Güler A, Güngör H, Duman ŞÖ, Kuruahmet D, Çoban A, Singil MM, Alkan E, Güler MO and Akbulut H. : 4.
- [28]. Zhong L, Xi X, Mitchell P and Zou B. April 2008.
- [29]. Duong H, Shin J and Yudi Y. : 4.
- [30]. Vavlekas DA. In , 2017.
- [31]. Song X and Wang X. *Sigma Aldrich*.
- [32]. Armand M, Axmann P, Bresser D, Copley M, Edström K, Ekberg C, Guyomard D, Lestriez B, Novák P, Petranikova M, Porcher W, Trabesinger S, Wohlfahrt-Mehrens M and Zhang H. *J. Power Sources* 2020; **479**: 228708.
- [33]. Radin MD, Hy S, Sina M, Fang C, Liu H, Vinckeviciute J, Zhang M, Whittingham MS, Meng YS and Van der Ven A. *Adv. Energy Mater.* 2017; **7**: 1602888.
- [34]. Wang C-W, Zhou Y, You J-H, Chen J-D, Zhang Z, Zhang S-J, Shi C-G, Zhang W-D, Zou M-H, Yu Y, Li J-T, Zeng L-Y, Huang L and Sun S-G. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020; **3**: 2593-2603.
- [35]. Antolini E. *Solid State Ion.* 2004; **170**: 159-171.
- [36]. Li Z, Li A, Zhang H, Ning F, Li W, Zangiabadi A, Cheng Q, Borovilas JJ, Chen Y, Zhang H, Xiao X, Ouyang C, Huang X, Lee W-K, Ge M, Chu YS, Chuan X and Yang Y. *Energy Storage Mater.* 2020; **29**: 71-77.
- [37]. Jhu C-Y, Wang Y-W, Wen C-Y and Shu C-M. *Appl. Energy* 2012; **100**: 127-131.
- [38]. Sinha NN and Munichandraiah N. *J. Indian Inst. Sci.* 2009; **89**: 381-392.
- [39]. Peng ZS, Wan CR and Jiang CY. *J. Power Sources* 1998; **72**: 215-220.
- [40]. Li X, Cheng F, Guo B and Chen J. *J. Phys. Chem. B* 2005; **109**: 14017-14024.
- [41]. Wu Q, Li W, Cheng Y and Jiang Z. *Mater. Chem. Phys.* 2005; **91**: 463-467.
- [42]. Shlyakhtin OA, Choi SH, Yoon YS and Oh Y-J. *Electrochimica Acta* 2004; **50**: 511-516.

- [43]. Jo M, Hong Y-S, Choo J and Cho J. *J. Electrochem. Soc.* 2009; **156**: A430.
- [44]. [Accessed April 24, 2020] Available from: <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-cobalt-cathode-9980pc,wmpcb,cob,cob,opid.html>.
- [45]. Singh V, Gershinsky Y, Kosa M, Dixit M, Zitoun D and Major DT. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015; **17**: 31202-31215.
- [46]. Yamada A, Chung SC and Hinokuma K. *J. Electrochem. Soc.* 2001; **148**: A224.
- [47]. Striebel K, Shim J, Srinivasan V and Newman J. *J. Electrochem. Soc.* 2005; **152**: A664.
- [48]. Yang S, Song Y, Zavalij PY and Whittingham MS. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 2001; **703**.
- [49]. Wang X, Cheng K, Zhang J, Yu L and Yang J. *Adv. Powder Technol.* 2013; **24**: 593-598.
- [50]. Shin HC, Cho WI and Jang H. *J. Power Sources* 2006; **159**: 1383-1388.
- [51]. Shin HC, Cho WI and Jang H. *Electrochimica Acta* 2006; **52**: 1472-1476.
- [52]. Armand M, Gauthier M, Magnan J-F and Ravet N. February 2004.
- [53]. Thackeray MM, David WIF, Bruce PG and Goodenough JB. *Mater. Res. Bull.* 1983; **18**: 461-472.
- [54]. Gu M, Belharouak I, Zheng J, Wu H, Xiao J, Genc A, Amine K, Thevuthasan S, Baer DR, Zhang J-G, Browning ND, Liu J and Wang C. *ACS Nano* 2013; **7**: 760-767.
- [55]. Wohlfahrt-Mehrens M, Vogler C and Garche J. *J. Power Sources* 2004; **127**: 58-64.
- [56]. Abraham DP, Spila T, Furczon MM and Sammann E. *Electrochem. Solid State Lett.* 2008; **11**: A226.
- [57]. Gowda SR, Gallagher KG, Croy JR, Bettge M, Thackeray MM and Balasubramanian M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; **16**: 6898-6902.
- [58]. Gummow RJ, de Kock A and Thackeray MM. *Solid State Ion.* 1994; **69**: 59-67.
- [59]. Shen C, Xu H, Liu L, Hu H, Chen S, Su L and Wang L. *Materials* 2019; **12**: 4123.
- [60]. CRC Handbook Of Chemistry And Physics 97th Edition (2016). [Accessed April 27, 2020] Available from: <http://archive.org/details/CRCHandbookOfChemistryAndPhysics97thEdition2016>.
- [61]. [Accessed April 24, 2020] Available from: <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-nickel,wmpcb,mni,mni,opid.html>.
- [62]. de Biasi L, Schiele A, Roca-Ayats M, Garcia G, Brezesinski T, Hartmann P and Janek J. *ChemSusChem* 2019; **12**: 2240-2250.
- [63]. Li W, Currie JC and Wolstenholme J. *J. Power Sources* 1997; **68**: 565-569.
- [64]. Yoon CS, Jun D-W, Myung S-T and Sun Y-K. *ACS Energy Lett.* 2017; **2**: 1150-1155.
- [65]. Yamada S, Fujiwara M and Kanda M. *J. Power Sources* 1995; **54**: 209-213.

- [66]. Rougier A, Gravereau P and Delmas C. *J. Electrochem. Soc.* 1996; **143**: 1168-1175.
- [67]. Oh SH, Jeong WT, Cho WI, Cho BW and Woo K. *J. Power Sources* 2005; **140**: 145-150.
- [68]. Nobili F, Croce F, Scrosati B and Marassi R. *Chem. Mater.* 2001; **13**: 1642-1646.
- [69]. Chebiam RV, Prado F and Manthiram A. *Chem. Mater.* 2001; **13**: 2951-2957.
- [70]. Mauger A and Julien CM. *Ionics* 2017; **23**: 1933-1947.
- [71]. Broussely M. In van Schalkwijk WA, Scrosati B, eds. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2002; 393-432.
- [72]. Gao T-P, Wong KW and Ng KM. *Nano Energy* 2020; **73**: 104798.
- [73]. Huang W-J, Zheng J-Y, Liu J-J, Yang R-M, Cheng F-X, Suo H-B, Guo H and Xia S-B. *J. Alloys Compd.* 2020; **827**: 154296.
- [74]. Weaving JS, Coowar F, Teagle DA, Cullen J, Dass V, Bindin P, Green R and Macklin WJ. *J. Power Sources* 2001; **97-98**: 733-735.
- [75]. Liu Z, Yu A and Lee JY. *J. Power Sources* 1999; **81-82**: 416-419.
- [76]. Lu Z, MacNeil DD and Dahn JR. *Electrochem. Solid State Lett.* 2001; **4**: A200.
- [77]. MacNeil DD, Lu Z and Dahn JR. *J. Electrochem. Soc.* 2002; **149**: A1332.
- [78]. Zhang SS, Xu K and Jow TR. *Electrochimica Acta* 2006; **51**: 1636-1640.
- [79]. Xu R, de Vasconcelos LS, Shi J, Li J and Zhao K. *Exp. Mech.* 2018; **58**: 549-559.
- [80]. Miller DJ, Proff C, Wen JG, Abraham DP and Bareño J. *Adv. Energy Mater.* 2013; **3**: 1098-1103.
- [81]. Sun G, Sui T, Song B, Zheng H, Lu L and Korsunsky AM. *Extreme Mech. Lett.* 2016; **9**: 449-458.
- [82]. Gao H, Cai J, Xu G-L, Li L, Ren Y, Meng X, Amine K and Chen Z. : 27.
- [83]. Rozier P and Tarascon JM. *J. Electrochem. Soc.* 2015; **162**: A2490-A2499.
- [84]. Nayak PK, Erickson EM, Schipper F, Penki TR, Munichandraiah N, Adelhelm P, Sclar H, Amalraj F, Markovsky B and Aurbach D. *Adv. Energy Mater.* 2018; **8**: 1702397.
- [85]. Strehle B, Kleiner K, Jung R, Chesneau F, Mendez M, Gasteiger HA and Piana M. *J. Electrochem. Soc.* 2017; **164**: A400.
- [86]. Boulineau A, Simonin L, Colin J-F, Bourbon C and Patoux S. *Nano Lett.* 2013; **13**: 3857-3863.
- [87]. Peralta D, Colin J-F, Boulineau A, Simonin L, Fabre F, Bouvet J, Feydi P, Chakir M, Chapuis M and Patoux S. *J. Power Sources* 2015; **280**: 687-694.
- [88]. Wu Z-L, Xie H, Li Y, Zhang F, Wang Z, Zheng W, Yang M, Xu Z and Lu Z. *J. Alloys Compd.* 2020; **827**: 154202.
- [89]. Urban A, Lee J and Ceder G. *Adv. Energy Mater.* 2014; **4**: n/a-n/a.

- [90]. Delmas C, Cognac-Auradou H, Cocciantelli JM, Ménétrier M and Doumerc JP. *Solid State Ion.* 1994; **69**: 257-264.
- [91]. Delmas C and Cognac-Auradou H. *J. Power Sources* 1995; **54**: 406-410.
- [92]. Nakajima M and Yabuuchi N. *Chem. Mater.* 2017; **29**: 6927-6935.
- [93]. Wang R, Li X, Liu L, Lee J, Seo D-H, Bo S-H, Urban A and Ceder G. *Electrochem. Commun.* 2015; **60**: 70-73.
- [94]. Chen D, Kan WH and Chen G. *Adv. Energy Mater.* 2019; **0**: 1901255.
- [95]. Ji H, Urban A, Kitchaev DA, Kwon D-H, Artrith N, Ophus C, Huang W, Cai Z, Shi T, Kim JC, Kim H and Ceder G. *Nat. Commun.* 2019; **10**: 592.
- [96]. Jacquet Q, Iadecola A, Saubanère M, Li H, Berg ErikJ, Rousse G, Cabana J, Doublet M-L and Tarascon J-M. *J. Am. Chem. Soc.* 2019; **141**: 11452-11464.
- [97]. Zheng S, Liu D, Tao L, Fan X, Liu K, Liang G, Dou A, Su M, Liu Y and Chu D. *J. Alloys Compd.* 2019; **773**: 1-10.
- [98]. R. Modeshia D, I. Walton R, R. Mitchell M and E. Ashbrook S. *Dalton Trans.* 2010; **39**: 6031-6036.
- [99]. Zhou K, Zheng S, Liu H, Zhang C, Gao H, Luo M, Xu N, Xiang Y, Liu X, Zhong G and Yang Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; **11**: 45674-45682.
- [100]. Yabuuchi N, Takeuchi M, Nakayama M, Shiiba H, Ogawa M, Nakayama K, Ohta T, Endo D, Ozaki T, Inamasu T, Sato K and Komaba S. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015; **112**: 7650-7655.
- [101]. Urban A, Abdellahi A, Dacek S, Artrith N and Ceder G. *Phys. Rev. Lett.* 2017; **119**: 176402.
- [102]. Seo D-H, Lee J, Urban A, Malik R, Kang S and Ceder G. *Nat. Chem.* 2016; **8**: 692-697.
- [103]. Wang X, Huang W, Tao S, Xie H, Wu C, Yu Z, Su X, Qi J, Rehman Z ur, Song L, Zhang G, Chu W and Wei S. *J. Power Sources* 2017; **359**: 270-276.
- [104]. Yabuuchi N. *Chem. Rec.* 2019; **19**: 690-707.
- [105]. Freire M, Kosova NV, Jordy C, Chateigner D, Lebedev OI, Maignan A and Pralong V. *Nat. Mater.* 2016; **15**: 173-177.
- [106]. Yabuuchi N, Kubota K, Aoki Y and Komaba S. *J. Phys. Chem. C* 2016; **120**: 875-885.
- [107]. Kan WH, Chen D, Papp JK, Shukla AK, Huq A, Brown CM, McCloskey BD and Chen G. *Chem. Mater.* 2018; **30**: 1655-1666.
- [108]. Ji H, Kitchaev DA, Lun Z, Kim H, Foley E, Kwon D-H, Tian Y, Balasubramanian M, Bianchini M, Cai Z, Clément RJ, Kim JC and Ceder G. *Chem. Mater.* 2019; **31**: 2431-2442.
- [109]. Richards WD, Dacek ST, Kitchaev DA and Ceder G. *Adv. Energy Mater.*: n/a-n/a.
DOI:10.1002/aenm.201701533.

- [110]. Lee J, Kitchaev DA, Kwon D-H, Lee C-W, Papp JK, Liu Y-S, Lun Z, Clément RJ, Shi T, McCloskey BD, Guo J, Balasubramanian M and Ceder G. *Nature* 2018; **556**: 185-190.
- [111]. Ouyang B, Artrith N, Lun Z, Jadidi Z, Kitchaev DA, Ji H, Urban A and Ceder G. *Adv. Energy Mater.* 2020; **10**: 1903240.
- [112]. Lun Z, Ouyang B, Kitchaev DA, Clément RJ, Papp JK, Balasubramanian M, Tian Y, Lei T, Shi T, McCloskey BD, Lee J and Ceder G. *Adv. Energy Mater.* 2019; **9**: 1802959.
- [113]. Ren S, Chen R, Maawad E, Dolotko O, Guda AA, Shapovalov V, Wang D, Hahn H and Fichtner M. *Adv. Sci.* 2015; **2**: n/a-n/a.
- [114]. House R, Jin L, Maitra U, Tsuruta K, Somerville J, Forstermann D, Massel F, Duda L, Roberts MR and Bruce PG. *Energy Environ. Sci.* February 2018.
- [115]. Zhao E, He L, Wang B, Li X, Zhang J, Wu Y, Chen J, Zhang S, Liang T, Chen Y, Yu X, Li H, Chen L, Huang X, Chen H and Wang F. *Energy Storage Mater.* 2019; **16**: 354-363.
- [116]. Cambaz MA, Vinayan BP, Clemens O, Munnangi AR, Chakravadhanula VSK, Kübel C and Fichtner M. *Inorg. Chem.* 2016; **55**: 3789-3796.
- [117]. Takeda N, Ikeuchi I, Natsui R, Nakura K and Yabuuchi N. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019; **2**: 1629-1633.
- [118]. Hagemuller P. *Preparative Methods in Solid State Chemistry*. Elsevier; 2012.
- [119]. Yongfu W. September 2017.
- [120]. [Accessed April 25, 2021] Available from: <https://www.pauloabbe.com/size-reduction>.
- [121]. Rietveld HM. *J. Appl. Crystallogr.* 1969; **2**: 65-71.
- [122]. [Accessed April 25, 2021] Available from: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [123]. Cliff G and Lorimer GW. *J. Microsc.* 1975; **103**: 203-207.
- [124]. Metcalfe E and Broomfield J. *J. Phys. Colloq.* 1984; **45**: C2-407-C2-410.
- [125]. Li YH, Zhang W, Dong C, Qiang JB, Yubuta K, Makino A and Inoue A. *J. Alloys Compd.* 2010; **504**: S2-S5.
- [126]. Billingham J, Bell PS and Lewis MH. *Acta Crystallogr. A* 1972; **28**: 602-606.
- [127]. Yamada A, Tanaka M, Tanaka K and Sekai K. *J. Power Sources* 1999; **81-82**: 73-78.
- [128]. Ogawa S, Shin-mura K, Otani Y, Niwa E, Hashimoto T, Hoshino T and Sasaki K. In *Ceramic Materials for Energy Applications VI*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017; 49-60.
- [129]. Zhou C, Wang P, Zhang B, Tang L, Tong H, He Z and Zheng J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; **11**: 11518-11526.
- [130]. Glazier SL, Li J, Zhou J, Bond T and Dahn JR. *Chem. Mater.* 2015; **27**: 7751-7756.
- [131]. Liu Y, Zheng S, Wan H, Dou A, Chu D and Su M. *J. Alloys Compd.* 2017; **728**: 659-668.

- [132]. Ueda M, Takahashi M, Suzuki T, Imai Y and Pittman CU. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1983; **21**: 1139-1149.
- [133]. Taguet A, Ameduri B and Boutevin B. *Adv. Polym. Sci.* 2005; **184**: 127-211.
- [134]. Lee J, Papp JK, Clément RJ, Sallis S, Kwon D-H, Shi T, Yang W, McCloskey BD and Ceder G. *Nat. Commun.* 2017; **8**: 981.
- [135]. Sharpe R, House RA, Clarke MJ, Förstermann D, Marie J-J, Cibin G, Zhou K-J, Playford HY, Bruce PG and Islam MS. *J. Am. Chem. Soc.* 2020; **142**: 21799-21809.
- [136]. Lun Z, Ouyang B, Kwon D-H, Ha Y, Foley EE, Huang T-Y, Cai Z, Kim H, Balasubramanian M, Sun Y, Huang J, Tian Y, Kim H, McCloskey BD, Yang W, Clément RJ, Ji H and Ceder G. *Nat. Mater.* October 2020: 1-8.
- [137]. Iida Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1960; **43**: 171-172.
- [138]. Sata T. *Ceram. Int.* 1998; **24**: 53-59.
- [139]. Reddy MV, Madhavi S, Subba Rao GV and Chowdari BVR. *J. Power Sources* 2006; **162**: 1312-1321.
- [140]. Blakely CK, Davis JD, Bruno SR, Kraemer SK, Zhu M, Ke X, Bi W, Alp EE and Poltavets VV. *J. Fluor. Chem.* 2014; **159**: 8-14.
- [141]. Riedl T, Gemming T and Wetzig K. *Ultramicroscopy* 2006; **106**: 284-291.
- [142]. Tan H, Verbeeck J, Abakumov A and Van Tendeloo G. *Ultramicroscopy* 2012; **116**: 24-33.

Résumé :

Ce projet de recherche vise à étudier de nouvelles compositions de matériau pour une utilisation comme électrode positive d'accumulateurs lithium-ion à haute densité d'énergie. Cette étude est en rupture avec l'approche classique. Elle vise à s'affranchir de la structure lamellaire utilisée pour la majorité des matériaux d'électrodes positives commerciaux et se focalise sur les matériaux dits désordonnés de structure type NaCl. Leur structure est telle que les ions lithium et les métaux de transition se partagent les mêmes positions au sein du réseau cristallin. La diffusion des ions lithium n'y est possible que par l'incorporation d'un excès de lithium dans la structure, créant des chemins de percolation. Cet excès de lithium promet des capacités plus élevées que les matériaux classiques.

Ces travaux de thèse s'articulent autour de deux axes principaux. D'abord, des matériaux oxydes désordonnés de structure type NaCl de composition sélectionnée $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ ont été synthétisés préférentiellement par voie tout solide et ont ensuite été caractérisés que ce soit au niveau structural ou électrochimique. Ce matériau présente un ordre à courte distance généré par l'effet Jahn-Teller marqué découlant de la forte concentration de Mn(+III). Celui-ci est la source d'une irréversibilité dans l'activité électrochimique. Une seconde partie de l'irréversibilité s'explique également par l'activité redox du réseau anionique.

Pour résoudre les problèmes observés, une fluoration du matériau est réalisée pour réduire l'activité redox de l'oxygène et augmenter celle des métaux de transition. Différentes méthodes de synthèses sont testées pour arriver à une synthèse tout solide de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$ et une mécanosynthèse de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission haute-résolution (HR-TEM) et les études de composition chimique par analyse dispersive en énergie et spectroscopie par perte d'énergie d'électrons (EDX et EELS) permettent de montrer qu'à faible taux, le comportement des matériaux est similaire à celui des oxydes, modulé en capacité et irréversibilité par l'effet Jahn-Teller et qu'à fort taux le recouvrement des orbitales du manganèse et de l'oxygène est tel que la contribution de l'oxygène est quasiment concomitante à celle du manganèse.

Abstract:

This PhD study aims to develop new material compositions for their use as positive electrodes (cathodes) in high energy density Li-ion batteries. Unlike the current approach of capacity increase in Li-ion cathodes, this study is not based on lamellar technology but on disordered rocksalt materials. Those structures consist in a mixture of Lithium and transition metals distributed randomly in an anionic network based on the rocksalt structure. Conductivity in these structures is such that a lithium excess in the structure creates a percolation network allowing for Li ions mobility. This study comprises two key parts.

First, the disordered rocksalt oxides $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_2$ are synthesised through solid state route and characterised both structurally and electrochemically. This material exhibits a short-range order structure resulting from the effect of Jahn-Teller interactions between the Mn(+III) and the oxygen of the structure. This phenomenon alongside oxygen redox activity are the main sources of irreversibility in the system.

Then, the fluorination of the oxides is performed to reduce oxygen redox activity as well as increase transition metals activity. Various synthesis methods are tested to finally obtain $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{F}_{0,1}$ through solid state synthesis and $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{1,4}\text{F}_{0,6}$ through mechanosynthesis. The use of high-resolution transmission electronic microscope (HR-TEM), electron energy loss spectroscopy (EELS), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), show that lightly fluorinated materials react the same as oxides, modulated in terms of capacity and irreversibility by the Jahn-Teller effect, whereas highly fluorinated materials exhibit manganese and oxygen orbital overlap leading to almost simultaneous oxygen and manganese redox activity.