

\*\*\*\*\*

# THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech

pour obtenir le grade de :

**Docteur**

UFR : **Matériaux Fonctionnels**

Spécialité : **Matériaux Fonctionnels**

\*\*\*\*\*

*Deux oxyphosphates candidats à l'électrode négative des  
batteries lithium-ion à haute densité d'énergie propre :  
 $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$  et  $Ni_{0,5}TiOPO_4$*

\*\*\*\*\*

par :

**Kenza MAHER**

(DESA : Physico-Chimie des Matériaux solides)

Soutenue le 21 Janvier 2011 devant la commission d'examen :

<b>MERNARI Bouchaib</b>	<b>PES</b>	<b>FS-Eljadida</b>	<b>Président</b>
<b>AATIQ Abderrahim</b>	<b>PES</b>	<b>FSB – Casablanca</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>SAJIEDDINE Mohammed</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Beni Mellal</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>DAOUD Mohamed</b>	<b>PES</b>	<b>FSS - Marrakech</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>HAKKOU Rachid</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Marrakech</b>	<b>Examineur</b>
<b>MANSORI Mohammed</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Marrakech</b>	<b>Co-Directeur de thèse</b>
<b>SAADOUNE Ismael</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Marrakech</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>SEMLAL Nawal</b>	<b>ING</b>	<b>OCP – Eljadida</b>	<b>Invitée</b>

\*\*\*\*\*

# THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech

pour obtenir le grade de :

**Docteur**

UFR : **Matériaux Fonctionnels**

Spécialité : **Matériaux Fonctionnels**

\*\*\*\*\*

*Deux oxyphosphates candidats à l'électrode négative des  
batteries lithium-ion à haute densité d'énergie propre :  
 $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$  et  $Ni_{0,5}TiOPO_4$*

\*\*\*\*\*

par :

**Kenza MAHER**

(DESA : **Physico-Chimie des Matériaux solides**)

Soutenue le 21 Janvier 2011 devant la commission d'examen :

<b>MERNARI Bouchaib</b>	<b>PES</b>	<b>FS-Eljadida</b>	<b>Président</b>
<b>AATIQ Abderrahim</b>	<b>PES</b>	<b>FSB – Casablanca</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>SAJIEDDINE Mohammed</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Beni Mellal</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>DAOUD Mohamed</b>	<b>PES</b>	<b>FSS - Marrakech</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>HAKKOU Rachid</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Marrakech</b>	<b>Examineur</b>
<b>MANSORI Mohammed</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Marrakech</b>	<b>Co-Directeur de thèse</b>
<b>SAADOUNE Ismael</b>	<b>PES</b>	<b>FST - Marrakech</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>SEMLAL Nawal</b>	<b>ING</b>	<b>OCP – Eljadida</b>	<b>Invitée</b>



## ***FICHE PRÉSENTATIVE DE LA THÈSE***

- Nom et Prénom de l'auteur : **Kenza MAHER**

Intitulé du travail : **Deux oxyphosphates candidats à l'électrode négative des batteries lithium-ion à haute densité d'énergie propre :  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  et  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$**

- Encadrant :

- nom, prénom et grade : Ismael SAADOUNE, P. E. S.
- laboratoire et institution : Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement

- Co-encadrant :

- nom, prénom et grade : Mohammed MANSORI, P. E. S.
- laboratoire et institution : Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement

- Lieux de réalisation des travaux (laboratoires, institution,...) :

- Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (L.C.M.E), Faculté des Sciences et Techniques-Guéliz, Université Cadi Ayyad, Marrakech (Maroc),
- The Ångström laboratory, Department of Materials chemistry, Uppsala University, Uppsala (Sweden).

- Période de réalisation du travail de thèse : 4 ans

- Rapporteurs autres que l'encadrant (nom, prénom, grade, institution) :

AATIQ Abderrahim	PES	Faculté des Sciences – Ben M'sik Cassablanca
SAJIEDDINE Mohammed	PES	Faculté des Sciences et Techniques – Beni Mellal
DAOUD Mohamed	PES	Faculté des Sciences - Semlalia Marrakech

- Cadres de coopération (ou de soutien) :

- Project Morocco-Sweden financed by Swedish Research Council (VR) and the Knut and Alice Wallenberg foundation (KAW).

- Ce travail a donné lieu aux résultats suivants (communications, publications,...) :

### PUBLICATIONS

- P1 “Resonant inelastic X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy on the anode material  $Li_{0.5}Ni_{0.25}TiOPO_4$ ”  
H. M. Hollmark, K. Maher, I. Saadoune, T. Gustafsson, K. Edström, L. C. Duda, Physical Chemistry Chemical Physics (Soumis).
- P2 “The electrochemical behaviour of the carbon-coated  $Ni_{0.5}TiOPO_4$  electrode material”  
Kenza Maher, Kristina Edström, Ismael Saadoune, Torbjörn Gustafsson, Mohammed Mansori, Journal of Power Sources in press (2010) (**Impact factor 2010: 3.477**).
- P3 “On the  $LiNi_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.6}O_2$  positive electrode material”  
Yassine Bentaleb, Ismael Saadoune, Kenza Maher, Latifa Saadi, Kenjiro Fujimoto, Shigeru Ito, Journal of Power Sources 195 (2010) 1510-1515 (**Impact factor 2010: 3.477**).
- P4 “Synthesis and characterization of carbon-coated  $Li_{0.5}Ni_{0.25}TiOPO_4$  anode material”  
Kenza Maher, Kristina Edström, Ismael Saadoune, Torbjörn Gustafsson, Mohammed Mansori, Electrochimica Acta 54 (2009) 5531-5536 (**Impact factor 2009: 3.078**).

### COMMUNICATIONS ORALES

- O1 “New Electrode materials or the Storage and the Production the Electrical Energy”  
I. Saadoune, K. Maher, M. Dahbi, M. Aklalouch.  
Matériaux 2010, 04 – 07 Novembre 2010 à Mahdia, Tunisie.
- O2 “L’oxyphosphate  $Li_{0.5}Ni_{0.25}TiO(PO_4)/C$  : Matériau d’électrode négative pour les batteries Li-ion”  
K. Maher, I. Saadoune, M. Mansori, K. Edström et T. Gustafsson.  
Atelier Thématique CORUS & AIRES-Sud, Géomatériaux environnementaux, 04 - 09 Octobre 2010 à l’Université de Yaoundé I, Cameroun.

### COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

- C1 “Understanding the discharge process of the  $Ni_{0.5}TiO(PO_4)$  electrode material”  
K. Maher, K. Edström, I. Saadoune, T. Gustafsson, M. Mansori  
Matériaux 2010, 04 – 07 Novembre 2010 à Mahdia, Tunisie.
- C2 “Effect of the carbon coating on the energy storage for  $Ni_{0.5}TiOPO_4/C$  anode material”

Kenza Maher, Ismael Saadoune, Mohammed Mansori, Kristina Edström and Torbjörn Gustafsson,  
International Conference on Nano-Materials and Renewable Energies-ICNMRE,  
05-08 Juillet 2010 à Safi, Maroc.

- C3 “*Electrochemical properties of titanium oxphosphate  $Li_{0.5}Ni_{0.25}TiOPO_4/C$  as a new negative electrode material for -ion batteries*”  
Kenza Maher, Ismael Saadoune, Mohammed Mansori, Kristina Edström and Torbjörn Gustafsson,  
15<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries- IMLB2010, 27 Juin -2 Juillet 2010 à Montréal, Canada.
- C4 “*Electrochimical Properties of the  $LiNi_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.6}O_2$* ”  
I. Saadoune, Y. Bentaleb, K. Maher, K. Fujimoto and S. Ito,  
216<sup>th</sup> ECS Meeting, 04-09 Octobre 2009 à Vienna, Austria.
- C5 “*Effect of the Carbon Coating on the Electrochemical Properties of  $Li_{0.5}Ni_{0.25}TiO(PO_4)$  Phosphates*”  
I. Saadoune, K. Maher, K. Edström and T. Gustafsson,  
216<sup>th</sup> ECS Meeting, 04-09 Octobre 2009 à Vienna, Austria.
- C6 “*Matériau d'électrode positive  $Li_{0.5}Ni_{0.25}TiO(PO_4)$ : élaboration, caractérisation structurale et performances électrochimiques*”  
Kenza Maher, Ismael Saadoune, Mohammed Mansori, Kristina Edström et Torbjörn Gustafsson,  
11<sup>ème</sup> Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solide- REMCES XI, 16 -18 Avril 2009 à Kenitra, Maroc.

{ بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ }  
{ إِنَّمَا يَخْشَى اللَّهَ مِنْ عِبَادِهِ الْعُلَمَاءُ إِنَّ اللَّهَ عَزِيزٌ غَفُورٌ }

سورة فاطر الآية 28

In the Name of Allah, the Most Beneficent, the  
Most Merciful  
Only those fear Allah, from among His servants,  
who have knowledge. Indeed, Allah is Exalted in  
Might and Forgiving.

Surah Fatir 35

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très  
Miséricordieux.  
Parmi Ses serviteurs, seuls les savants  
craignent Allah. Allah est, certes, Puissant et  
Pardonneur.

Sourate Fatir 35

# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (LCME) à la Faculté des Science et Techniques, Marrakech, et le Département de Chimie des Matériaux de l'Université d'Uppsala en suède.*

*Cette thèse a été dirigée par Monsieur le Professeur **Ismael SAADOUNE** Directeur de l'Equipe de Chimie des Matériaux et de l'Environnement, Je tiens à le remercier pour sa direction avisée et exigeante de ce travail et pour l'avoir suivie avec beaucoup d'enthousiasme et d'efficacité. Je lui suis également très reconnaissante pour sa disponibilité et le remercie pour les nombreuses heures passées à la correction de ce mémoire.*

*Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur **Mohammed MANSORI**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, qui a co-encadré ma thèse et largement participé à sa réalisation. Je le remercie chaleureusement pour sa gentillesse, sa disponibilité et son soutien tout au long de ces quatre années.*

*Je tiens à remercier Monsieur **MERNARI Bouchaib**, Président à l'Université Sultan Moulay Slimane de Beni Mellal, pour avoir présidé le jury de ma thèse.*

*Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur **Mohamed DAOUD** Professeur à la Faculté des Sciences Samlalia de Marrakech et Monsieur **Mohammed SAJIEDDINE**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Malal, en acceptant la lourde tâche d'être rapporteurs de ce mémoire. Je leur exprime toute ma gratitude.*

*Je suis également très sensible au fait que Monsieur **AATIQ Abderrahim**, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca, ait accepté de rapporter ma thèse.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur **HAKKOU Rachid**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, pour l'intérêt qu'il*



*a manifesté pour ce travail, pour ses remarques pertinentes et pour avoir participé à ce jury de thèse.*

*Je suis également très reconnaissante envers Monsieur **KOSSIR Abdelaali**, Directeur de développement et de recherche chez OCP Jorf lasfar, Eljadida, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury, et avoir apporté une vision industrielle sur mes travaux.*

*Ce travail est le fruit de trois années de collaboration avec le Département de Chimie des Matériaux de l'Université d'Uppsala en suède. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **Kristina EDSTRÖM**, Directrice de la recherche de la chimie structurale à l'Université d'Uppsala, et Monsieur **Torbjörn GUSTAFSSON**, Professeur de chimie structurale à l'Université d'Uppsala, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire pendant huit mois de stage et pour m'avoir fait profiter de leurs expériences et de leurs compétences scientifiques ainsi que pour leurs nombreux conseils et leur bonne humeur. Je les remercie d'avoir toujours été à mon écoute, et de m'avoir donné l'exemple d'une bonne gestion d'une équipe de recherche.*

*Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué directement à ces résultats, en particulier :*

*Monsieur **Bouchaib MANOUN**, Professeur à la Faculté des Science et Techniques d'Errachidia, pour les expériences de la spectroscopie Raman.*

*Mademoiselle **Sigita URBONAITE**, Post-Doctorant au Département de Chimie des Matériaux à l'Université d'Uppsala en suède, pour les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM );*

*Monsieur **Håkan HOLLMARK**, Thésard au Département de la Physique et de l'Astronomie à l'Université Uppsala en suède, pour les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et la diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) et les précieuses discussions qui ont suivi;*

*Monsieur **Magnus WIKBERG**, Thésard au Département de Sciences de l'ingénieur à l'Université Uppsala en suède, pour les mesures magnétiques sur magnétomètre SQUID.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement, en particulier : le professeur **El Hassan SOUMHI** et le professeur **Mustapha WAHBI**. À mes amis et collègues du laboratoire : **Rachid OUFLINE**, **Mustapha YAHYA**, **Abdehay BENDRISS**, **Abdelfattah MAHMOUD**, **Yassine BENTALEB**, **Omar OUKIBI**, **Samiha NFISSI**, **Mohamed LABRINI**, **Karima LASRI**, **Ghizlane LABIAD** et **Charaf** pour la superbe ambiance qui a toujours régné, au laboratoire et hors labo. Je garderai dans mon cœur les sorties qu'on a fait ensembles et les Tanjias qu'on a mangé.*

*Je tiens à remercier aussi les anciens collègues de notre laboratoire : **Mohamed AKLALOUCH**, **Hssain BIH** et **Rachid NAHOUNE**.*

*Un remerciement spécial va à mon meilleur ami **Simohammed DAHBI** pour son aide en électrochimie et pour tous les moments inoubliables qu'on a partagé ensemble à Marrakech et à Uppsala (Merci aussi pour les Tajins que tu as préparé pour moi).*

*Merci à tous les doctorants anciens et actuels qui ont rendu ces quatre années inoubliables. Je pense particulièrement à **Bouchra SILLAHI & son mari Abdelhadi**, **Adil SBIAI & sa femme Hasna**, **Abdelkader BENDAHOU & sa sœur Dounia**, **Salima ATLAS**, **Hanane ELGHAOUI**, **Karima LCMB**, **Abdeltif MATRAN**, **Abdelghani LCMB**, **Ouafae ELHAMIANI**, **Aayah HAMMOUMI**, **Jamal KRIM**, **Jamal BARQY**, **Mohammed AIT AYYAD** et **Hicham JAKJOUR**.*

*Je tiens à remercier mes fidèles amies **Assya BOUJEMAOU**, **Bouchra BELBAHLOUL**, **Nawal FAKHAREDINE**, **Ghita EL AMRANI**, **Iman BENSALH**, **Sana ESIG** et **Saida IGM**.*

*Je réserve une pensée toute particulière à mes deux amies intimes **Khadija MEJJATI** et **Khadija SAJA** et qui ont toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir.*

*Pour terminer, j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes études et sans lesquels je n'aurais pu présenter cette thèse et à mes deux frères **Zakaria** et **Ahmed** et à la femme de mon frère **Imane**.*

## *Dédicaces*

*A mes parents :  
J'aurais été fier de pouvoir leur donner ce  
document.  
Je n'y serais pas arrivé sans eux*

*A mes deux frères :  
Pour leur soutien et leur encouragement*

*A mes professeurs :  
Pour m'avoir transmis leurs connaissances*

*A tous mes collègues et ami(e)s  
A eux tous, je souhaite un avenir plein de  
joie, de bonheur et de succès*

# *Sommaire*

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités</b>	<b>5</b>
I.1- Systèmes de stockage de l'énergie électrique	<b>6</b>
I.2- Batteries lithium-ion	<b>7</b>
2.1- Historique	<b>7</b>
2.2- Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion	<b>8</b>
2.3- Grandeurs caractéristiques d'une batterie lithium-ion	<b>9</b>
2.4- Matériaux utilisés dans la batterie lithium-ion	<b>10</b>
2.4.1- Matériaux d'électrode positive	<b>11</b>
2.4.2- Electrolytes.	<b>15</b>
2.4.3- Matériaux d'électrode négative	<b>17</b>
2.5- Matériaux à charpente polyanionique	<b>29</b>
Bibliographie du chapitre I	<b>35</b>
<b>Chapitre II : Influence de l'enrobage sur les performances électrochimiques de l'oxyphosphate de titane <math>\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4</math></b>	<b>41</b>
Introduction	<b>42</b>
II.1- Méthodes de synthèse	<b>42</b>
1.1- Elaboration de $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ par coprécipitation	<b>42</b>
1.2- Enrobage de $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$	<b>43</b>
II.2- Etude structurale	<b>43</b>
2.1- Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X	<b>43</b>
2.2- Affinements structurale par la méthode de Rietveld	<b>45</b>

2.3- Description structurale de $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$	<b>50</b>
I.3- Etude par spectroscopie Raman	<b>55</b>
3.1- Rappels théoriques	<b>55</b>
3.2- Interprétation des spectres Raman de LNTP et LNTP/C	<b>58</b>
II.4- Etude par l'analyse thermogravimétrique (ATG)	<b>62</b>
II.5- Caractérisation morphologique et texturale	<b>63</b>
5.1- Microscopie électronique à balayage (MEB)	<b>63</b>
5.2- Microscopie électronique à transmission (MET)	<b>64</b>
II.6- Etude électrochimique	<b>67</b>
II.7- Conclusions	<b>73</b>
Bibliographie du chapitre II	<b>75</b>
<b>Chapitre III : Caractérisation du composite</b>	
<b><math>\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}</math> au cours du cyclage électrochimique</b>	<b>78</b>
Introduction	<b>79</b>
III.1- Etude des performances électrochimiques au voltage 0,5 - 3 V	<b>79</b>
1.1- Cyclage continu à régime constant	<b>79</b>
1.2- Cyclage continu aux régimes rapides « rate capability »	<b>81</b>
III.2- Analyses des deux premiers cycles électrochimiques	<b>85</b>
2.1- Courbes électrochimiques	<b>85</b>
2.1.1- <i>En mode galvanostatique</i>	<b>85</b>
2.1.2- <i>Voltamétrie cyclique</i>	<b>89</b>
2.2- Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS)	<b>90</b>
2.2.1- <i>Analyses XAS et RIXS au seuil L du Ni</i>	<b>92</b>

2.2.2- Analyses XAS et RIXS au seuil L du Ti	97
2.2.3- Analyses XAS et RIXS au seuil K du O	101
III.3- Etude des performances électrochimiques dans la fenêtre de potentiel 0,9-3 V	106
3.1- Cyclage continu à régime constant	106
3.2- Cyclage continu aux régimes rapides « rate capability »	108
3.3- Voltamétrie cyclique	111
III.4- Etude de l'applicabilité de l'oxyphosphate $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ comme anode dans les batteries lithium- ion type $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C} // \text{LiNi}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{O}_2$	112
4.1- Elaboration de $\text{LiNi}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{O}_2$ et la préparation d'électrode positive LMO	112
4.2- Etude électrochimique des deux cellules $\text{Li} // \text{LMO}$ et $\text{Li} // \text{LNTP} / \text{C}$	113
4.3- Etude des performances électrochimiques de la batterie $\text{LNTP} / \text{C} // \text{LMO}$ : Premiers résultats	116
III.5- Conclusions	119
Bibliographie du chapitre III	121
<b>Chapitre IV : Caractérisations structurales et électrochimiques de <math>\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}</math></b>	123
Introduction	124
IV.1- Méthodes de synthèse	125
1.1- Elaboration de $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$ par coprécipitation	125
1.2- Enrobage de $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$	125
1.2.1- Par l'ajout du polyéthylène glycol (PEG)	125
1.2.2- Par l'ajout de l'alcool polyvinylique (PVA)	125

1.2.3- Par l'ajout de saccharose (Sucre)	126
IV.2- Etude structurale	127
2.1- Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X	127
2.2- Affinements structurale par la méthode de Rietveld	127
2.3- Description structurale de Ni <sub>0,5</sub> TiOPO <sub>4</sub>	133
IV.3- Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)	134
IV.4- Etude électrochimique	136
IV.5- Etude des performances électrochimiques de NTP/C-6	138
5.1- Cyclage continu à régime constant	138
5.2- Cyclage continu aux régimes rapides « rate capability »	140
IV.6- Analyse des deux premiers cycles électrochimiques	145
6.1- Courbes électrochimiques	145
6.1.1- En mode galvanostatique	145
6.1.2- Voltamétrie cyclique	148
6.2- Etude <i>in situ</i> par diffraction des rayons X	149
IV.7- Conclusions	156
Bibliographie du chapitre IV	158
<b>Conclusions générales</b>	<b>160</b>
<b>Annexes</b>	<b>165</b>
Annexe 1 : Indexation des diffractogrammes X	166
Annexe 2 : Diffraction des rayons X et Affinement structural par la méthode de Rietveld	169
Annexe 3 : Spectroscopie Raman	174
Annexe 4 : Analyse thermogravimétrique (ATG)	176

Annexe 5 : Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)	177
Annexe 6 : Testes électrochimiques	181
Annexe 7 : Synchrotron	186
Annexe 8 : Spectroscopie XAS et RIXE	190
Bibliographie des annexes	195
<b>Tableaux de la thèse</b>	<b>196</b>
<b>Figures de la thèse</b>	<b>199</b>



# *Introduction générale*

Que ce soit dans le domaine des équipements portables ou dans celui du transport, le monde s'est fortement engagé dans une logique de consommation énergétique croissante.

Dotés de fonctionnalités toujours plus performantes, les équipements électronique portables (Appareils électriques portables, micro-ordinateurs, téléphones cellulaire, caméscopes, lecteurs MP3,...) nécessitent un apport croissant d'énergie pour fonctionner tels que les piles à combustible et les accumulateurs.

D'autre part, impulsée par la conférence de Rio de Janeiro et des Nations Unies sur l'environnement et le développement (CNUED), la sensibilisation au «développement durable» s'est poursuivie avec la conférence de Kyoto en 1997, conduisant à un protocole ratifié à ce jour par 172 pays. 38 pays industrialisés se sont notamment engagés à réduire de 5,5 % de leurs émissions de gaz à effet de serre entre 2008 et 2012 par rapport à leurs émissions de 1990. En France, le Grenelle Environnement donne comme objectif de baisser les émissions de gaz à effet de serre de 20 % dans les 12 ans à venir. Ces gaz sont le CO<sub>2</sub> provenant du transport et de la production d'énergie, le méthane CH<sub>4</sub> et l'oxyde nitreux N<sub>2</sub>O émanant des industries pétrolières, l'hexafluorure de soufre et les fluorocarbures à la base de la réfrigération.

Pour limiter la production de CO<sub>2</sub>, une des voies, encouragées par les gouvernements et les industries, est la recherche et le développement de véhicules électriques à batterie (VEB) et de véhicules électriques hybrides (VEH). Leur réussite est conditionnée par l'amélioration des systèmes de stockage d'énergie tels que les accumulateurs et les super-condensateurs. Ces dispositifs doivent être viables économiquement, non polluants et non dangereux.

Les accumulateurs et les piles sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ils sont constitués de deux électrodes (négative et positive) plongeant dans un électrolyte conducteur ionique et isolant électronique. Un accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible, il est donc rechargeable et dans ce cas on parle d'accumulateur ou générateur secondaire. Lorsqu'il n'est pas rechargeable, on parle alors de pile ou de générateur primaire. En outre, une batterie est un ensemble d'accumulateurs rassemblés en série et/ou en

parallèle, mais par abus de langage le terme batterie est souvent utilisé pour désigner un accumulateur. Ainsi dans ce manuscrit on considère qu'une batterie est en fait un accumulateur.

Parmi les systèmes rechargeables les plus répandus, les batteries lithium-ion se sont imposées sur le marché des applications portables et de transports en raison de leur haute densité d'énergie ainsi que de leur autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits.

Pour le développement effectif d'une batterie à haute densité d'énergie, de nombreuses études visant à améliorer les caractéristiques de cette batterie avec des travaux axés sur la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes positives ou négatives et de nouveaux électrolytes.

Actuellement, la plupart des batteries Li-ion commerciales utilisent  $\text{LiCoO}_2$  comme électrode positive et le graphite comme électrode négative.

Au cours de ces dernières années, un travail très intense a été mené par de nombreux chercheurs pour trouver une alternative à l'électrode de graphite dans les accumulateurs Li-ion. Ces études ont concerné principalement les alliages de lithium, les oxydes de métaux de transition et les oxydes à base de titane.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative. Nous nous sommes intéressés aux oxyphosphates de titane en raison de leurs importantes capacités massique et volumique. Le premier objectif de cette thèse est de déterminer les meilleures conditions du revêtement carboné (enrobage). Différentes techniques d'analyse comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, ATG, MEB et MET ont été utilisées afin de définir et de comprendre les caractéristiques de l'oxyphosphate étudié et de la couche de carbone enrobant ces particules. Le deuxième objectif est de mener une étude systématique par spectroscopies XAS et RIXS des mécanismes d'oxydoréduction intervenant lors de l'intercalation et désintercalation du lithium dans l'oxyphosphate étudié et d'analyser l'interface oxyphosphate/électrolyte liquide. L'objectif final est de déterminer un bon domaine de potentiel conduisant à la meilleure capacité spécifique réversible en

cyclage et de présenter l'aspect application des oxyphosphates de titane dans les batteries Li-ion.

Ce mémoire s'articule en quatre parties :

Le premier chapitre est consacré au bref rappel historique des différents types de batteries secondaires et le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium, ainsi qu'aux grandeurs caractéristiques de cette dernière. Nous présenterons également les principaux types d'électrodes positives et négatives et les différents électrolytes étudiés actuellement pour une utilisation dans des batteries Li-ion

Le chapitre II est porté sur l'effet de l'enrobage sur les performances électrochimiques de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ . Différentes techniques de caractérisation sont notamment combinées : structurale (DRX), thermique (ATG), spectroscopique (Raman), morphologiques (MEB et MET) et électrochimique (cyclage galvanostatique) afin de déterminer les caractéristiques de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  et l'effet de l'enrobage par du carbone.

Le chapitre III se focalise sur l'étude détaillée des performances électrochimiques de  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  et l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du cyclage. Une partie de ce chapitre est également consacrée à l'analyse par spectroscopies XAS et RIXS du processus d'oxydoréduction intervenant lors du cyclage de cet oxyphosphate et à l'étude de l'interface  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}/\text{électrolyte}$  liquide. Ce chapitre met aussi l'accent sur l'aspect application de ce matériau dans les batteries Li-ion.

Le chapitre IV s'attache à la synthèse et aux caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ . Une partie importante est consacrée à l'étude de l'évolution structurale de ce matériau au cours de l'insertion et l'extraction du lithium par synchrotron *in situ*.

Enfin, nous terminerons par citer les conclusions générales des principaux résultats obtenus lors de cette thèse avec les perspectives de recherche découlant de ces travaux.

# **Chapitre I**

## ***Généralités***

## I.1- Systèmes de stockage de l'énergie électrique

Face à la flambée du prix du pétrole et à l'aggravation des problèmes climatiques qui menacent l'équilibre écologique de notre planète, la recherche de nouvelles sources d'énergie permettant de limiter l'émission des gaz à effet de serre est primordiale.

D'après les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande mondiale d'énergie augmenterait de 70 % et les émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) d'au moins de 50 % d'ici 2030 [1]. Ces rapports alarmants de l'AIE incitent les pays d'une part à améliorer l'efficacité énergétique et les économies d'énergie et d'autre part à développer des sources d'énergie en privilégiant les énergies non productrices de gaz à effet de serre et plus respectueuses de l'environnement. Elles concernent les systèmes stationnaires de production, des dispositifs embarqués dans les véhicules électrique (VE), hybrides (VEH) et satellites, elles concernent aussi l'électronique portable (micro-ordinateurs, téléphones mobiles, caméscopes,...). Le développement très rapide dans tous ces systèmes, ainsi que la perspective d'un marché économique pour les VE et VEH ont suscité une très forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (batteries).

Parmi les systèmes répondant à cette demande, la batterie plomb/acide sulfurique (Pb acide) est la plus populaire. Elle a été inventée par Gaston Plante en 1859 et elle équipe actuellement la plupart des véhicules [2]. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, une nouvelle série de batteries est apparue : les batteries Nickel/cadmium (Ni-Cd) [3]. Elles sont principalement utilisées dans les dispositifs portables tels que : ordinateurs, caméras et d'autres systèmes audiovisuels portables. Vers les années 1990, les batteries nickel/métal-hydrure (Ni-MH) [4] et les accumulateurs lithium-ion (Li-ion) [5] ont été mises sur le marché, offrant ainsi des énergies massives et volumiques plus élevées que les précédentes (Figure I.1). Les batteries lithium-ion font l'objet d'une intense activité de recherche depuis quelques années.

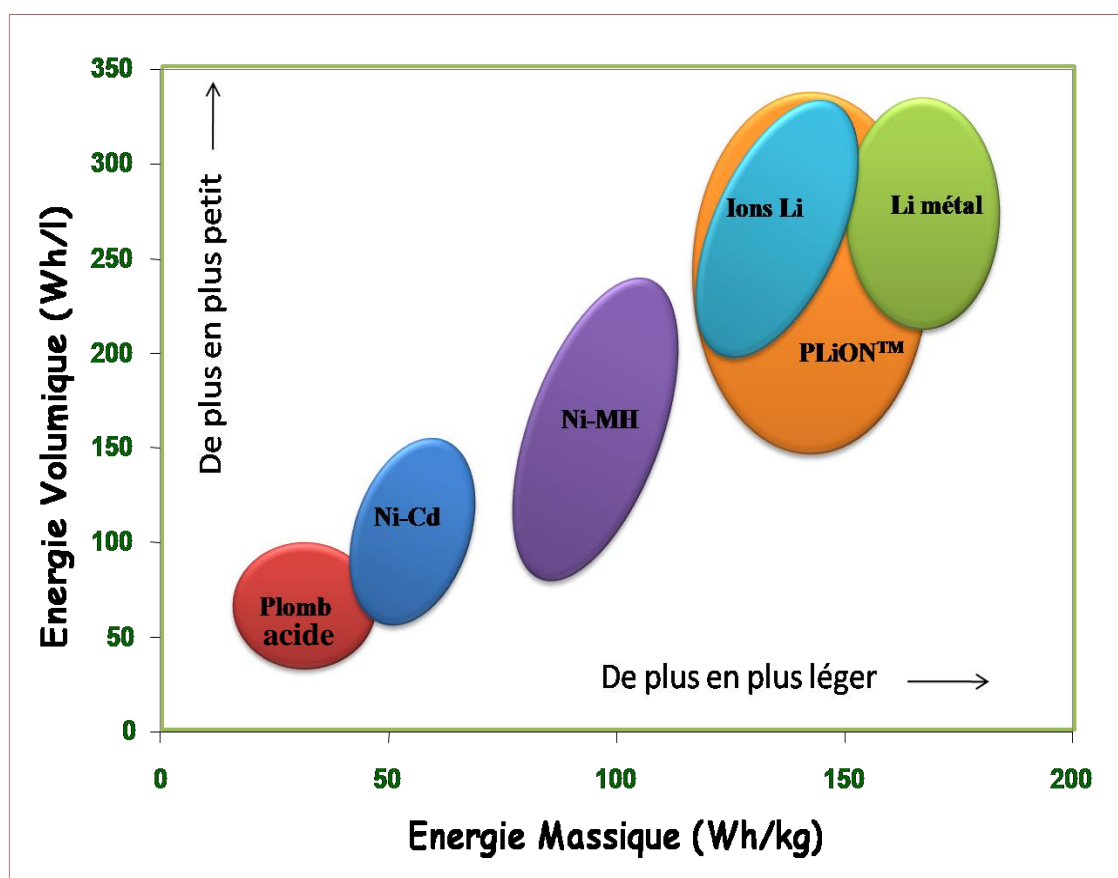


Figure I.1. Comparaison de différents types des batteries en termes de densités d'énergie massique et volumique [6].

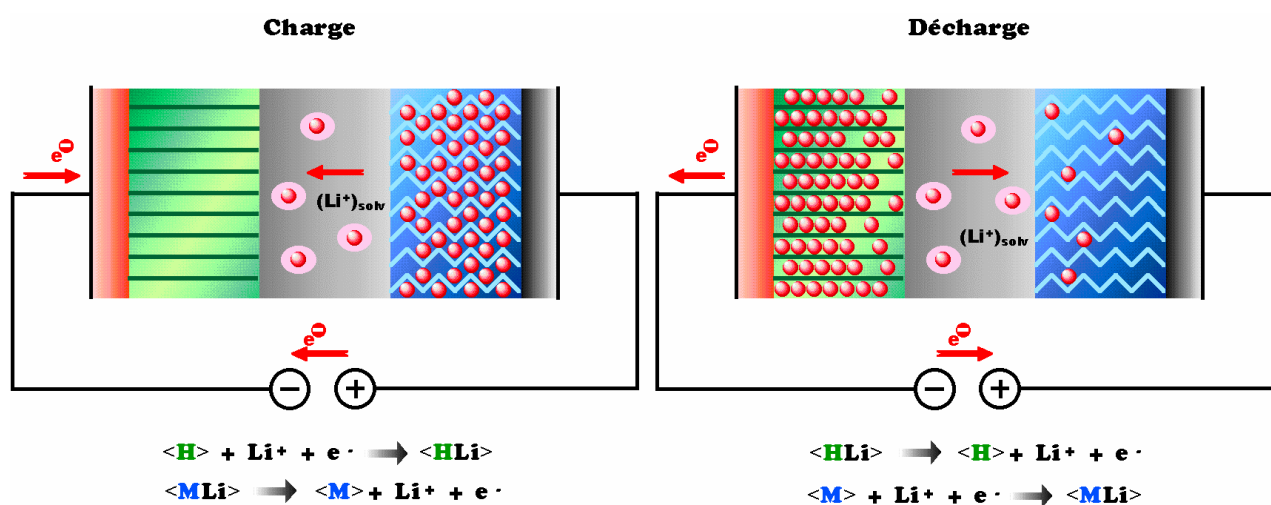
## I.2- Batteries lithium-ion

### 2.1- Historique

Les premières batteries au lithium utilisaient comme électrode positive des composés à base de sulfures. L'un des plus célèbres est le sulfure de titane  $TiS_2$  introduit par Whittingham en 1979 [7]. Dans les années 1980, Goodnough et al. [8] mettaient en évidence l'avenir très prometteur des batteries lithium-ion utilisant des oxydes de métal de transition lamellaires comme électrode positive et en particulier  $LiCoO_2$ . En 1992, Sony créa une véritable révolution en commercialisant les premières batteries lithium-ion et depuis, le marché n'a cessé de croître. De quelques centaines de milliers en 1995, la production mondiale de batteries lithium-ion a atteint 500 millions en 2000 (à comparer avec les 1300 millions de batteries Ni-MH) puis 1700 millions en 2005 [9,10].

## 2.2- Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion

Une batterie lithium-ion est un système constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte, ce dernier étant un conducteur ionique et un isolant électronique. Le principe de fonctionnement de cette batterie est basé sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique à travers deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Le fonctionnement d'une batterie Li-ion est illustré sur la **Figure I.2**.



**Figure I.2.** Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion. Au cours de la charge et la décharge.

Au cours de la charge, le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons, ce qui induit des réactions redox aux deux électrodes. A l'électrode positive, la désintercalation des ions lithium de la structure hôte s'accompagne de l'oxydation des cations de l'élément de transition présent dans le matériau d'électrode. Les ions  $\text{Li}^+$  migrent alors à travers l'électrolyte caractérisé par une bonne conductivité ionique et une mauvaise conductivité électronique. A l'électrode négative, les ions lithium et les électrons s'intercalent dans la structure hôte du composé carboné en le réduisant. Au cours de la décharge, les phénomènes inverses s'opèrent spontanément. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique sous forme d'énergie chimique lors de la charge qui peut être restituée à tout moment lors de la décharge de la batterie.



### 2.3- Grandeurs caractéristiques d'une batterie lithium-ion

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

**Capacité Q :** La capacité d'un générateur électrochimique représente la quantité d'électricité fournie, elle est donnée par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I \cdot dt$$

Où :

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

t(h) : est la durée du passage du courant.

L'unité de la capacité est Ah, mais elle peut également être exprimée en capacité massique, en capacité surfacique ou en capacité volumique.

A partir de l'équation de Faraday, il est possible de calculer le nombre de moles d'électrons  $\Delta x$  insérés par unité formulaire dans le matériau hôte, qui est souvent assimilé au nombre d'ions  $Li^+$  insérés par mole de matériau actif :

$$Q = \frac{I \cdot t}{m} = \frac{\Delta x \cdot F}{3600 \cdot M} \Leftrightarrow \Delta x = \frac{3600 \cdot M \cdot Q}{F}$$

Où :

M (g) : est la masse active du matériau hôte.

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

$\Delta x$  : est le nombre d'électrons insérés par mole de matériau actif.

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

**Energie W :** L'énergie d'un générateur électrochimique est donnée par la relation suivante :

$$W = \int_0^t U \cdot I \cdot dt$$

Où :

U(V) : est la tension du générateur.

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

$t(h)$  : est la durée du passage du courant.

L'énergie d'un générateur est exprimée en Wh.

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

$$P = \frac{W}{t}$$

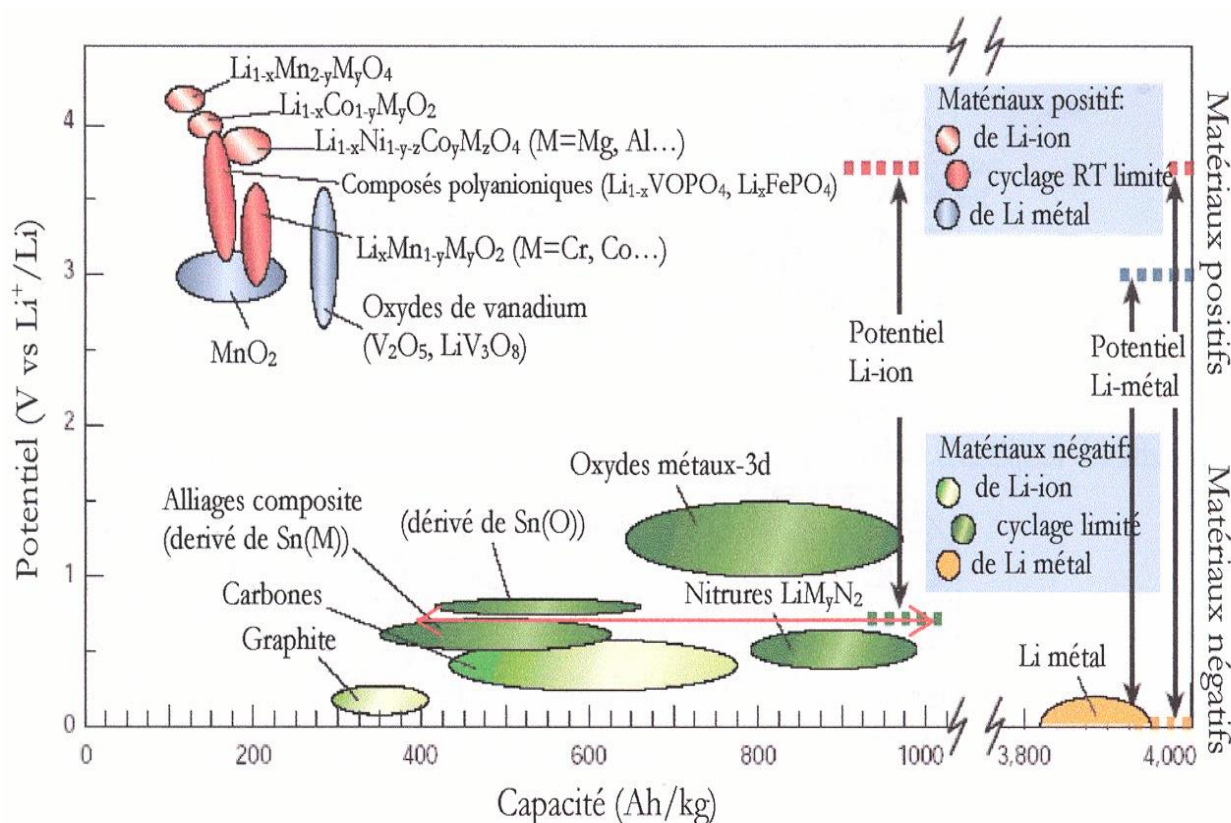
**Cyclabilité ou durée de vie :** c'est le nombre de fois que la batterie est chargée et déchargée sans qu'elle perde plus de la moitié de sa capacité initiale. Cette grandeur est liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place et elle est très importante du point de vue applications.

**Efficacité :** elle correspond à la fraction d'énergie électrique stockée dans la batterie Li-ion pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge. On peut aussi faire référence au pourcentage de charge électrique stockée dans l'accumulateur pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge et alors le terme employé est l'**efficacité coulombienne**.

## 2.4- Matériaux utilisés dans la batterie lithium-ion

Dans les batteries Li-ion actuels (électrode positive :  $\text{LiCoO}_2$ , électrode négative : graphite), une capacité spécifique massique de  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$  a pu être obtenue pour le graphite [11]. D'autre part, la capacité spécifique massique fournie par  $\text{LiCoO}_2$  comprise entre  $130$  et  $140 \text{ mAh.g}^{-1}$  [12,13]. Ce qui permet à la batterie d'atteindre des densités d'énergie massique de  $160 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et volumique de  $400 \text{ Wh.l}^{-1}$ .

Dans le but d'augmenter la densité d'énergie de l'électrode négative par un gain en capacité spécifique et de proposer de nouveaux matériaux d'électrode positive à bas coût et à forte sécurité intrinsèque, de nouveaux matériaux d'électrodes ont été développés. Pour l'électrode négative, le potentiel doit être le plus bas possible et stable en fonction de son taux de lithium. Pour l'électrode positive son potentiel par rapport au couple  $\text{Li/Li}^+$  doit être élevé (Figure I.3).



**Figure I.3.** Comparaison des principaux matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans les batteries Li-ion [14].

### 2.4.1- Matériaux d'électrode positive

Afin de pouvoir être utilisé dans des batteries lithium-ion, le matériau d'électrode positive doit respecter un certain nombre de critères :

- une bonne conductivité ionique permettant la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  de la surface vers l'intérieur du matériau,
- une bonne conductivité électronique,
- une capacité massique et volumique élevée,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- un potentiel standard élevé par rapport à celui du couple redox  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ,
- une bonne réversibilité (stabilité structurale).

### **a- Les dichalcogénures de métaux de transition**

Comme nous l'avons rappelé précédemment, les premiers matériaux étudiés comme électrode positive ont été des matériaux lamellaires de type dichalcogénures des métaux de transition. Parmi ces matériaux,  $\text{TiS}_2$  était considéré comme le candidat le plus prometteur car c'est le composé le plus léger et le moins coûteux parmi les dichalcogénures de métaux de transition. Ce matériau a été beaucoup étudié par M. S. Whittingham chez Exxon dans les années 70 [7].

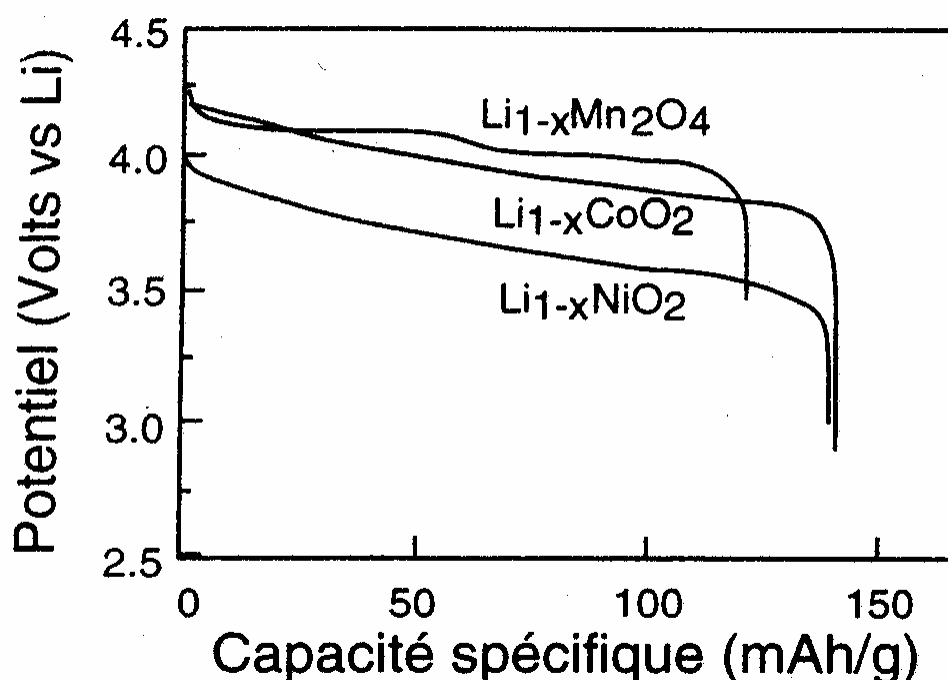
### **b- Les oxydes de métaux de transition à structure lamellaire**

$\text{LiCoO}_2$  est le matériau le plus utilisé dans les batteries lithium-ion qui alimentent actuellement la plupart de nos ordinateurs et téléphones portables. Il fournit une capacité comprise entre 130 et 140 mAh/g [12,13] et il présente une très bonne tenue en cyclage. Le gisement du cobalt sur la terre étant limité, le prix de cet élément est très élevé. Ceci explique l'importance des recherches développées dans ce domaine. Un des candidats possibles est le composé isostructural de  $\text{LiCoO}_2$ ;  $\text{LiNiO}_2$ , qui est tout aussi performant mais moins cher. Cependant, à l'état délithié, ce matériau subit une décomposition exothermique à  $200^\circ\text{C}$ , ce qui peut poser des problèmes de sécurité pour la batterie. Afin de contourner ces derniers, de nombreuses études sont menées sur des composés substitués de type  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0 < y < 1$ ) [15-17],  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_x\text{O}_2$  [18],  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  [19-21].

Les composés lamellaires  $\text{LiMnO}_2$  (deux variétés structurales, l'une de symétrie orthorhombique et l'autre lamellaire de symétrie monoclinique) et  $\text{LiFeO}_2$  ont également été largement étudiés du fait de leur faible coût. Mais, les très faibles performances électrochimiques de  $\text{LiFeO}_2$  et la transformation de  $\text{LiMnO}_2$  en une phase de structure spinelle au cours du cyclage électrochimique [22-24], ont conduit à un abandon de ces recherches.

### c- Les oxydes de métaux de transition à structure spinelle

Le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est un matériau peu cher et non toxique. Sa capacité est de l'ordre de 120 mAh/g, donc plus faible que celles des oxydes lamellaires, et sa tenue en cyclage est également moins bonne [25] (Figure I.4). Néanmoins, de nombreux travaux de recherche sont menés afin d'améliorer les performances électrochimiques de ce matériau, par exemple par une substitution partielle de type  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Fe}, \dots$ ) [26-29].

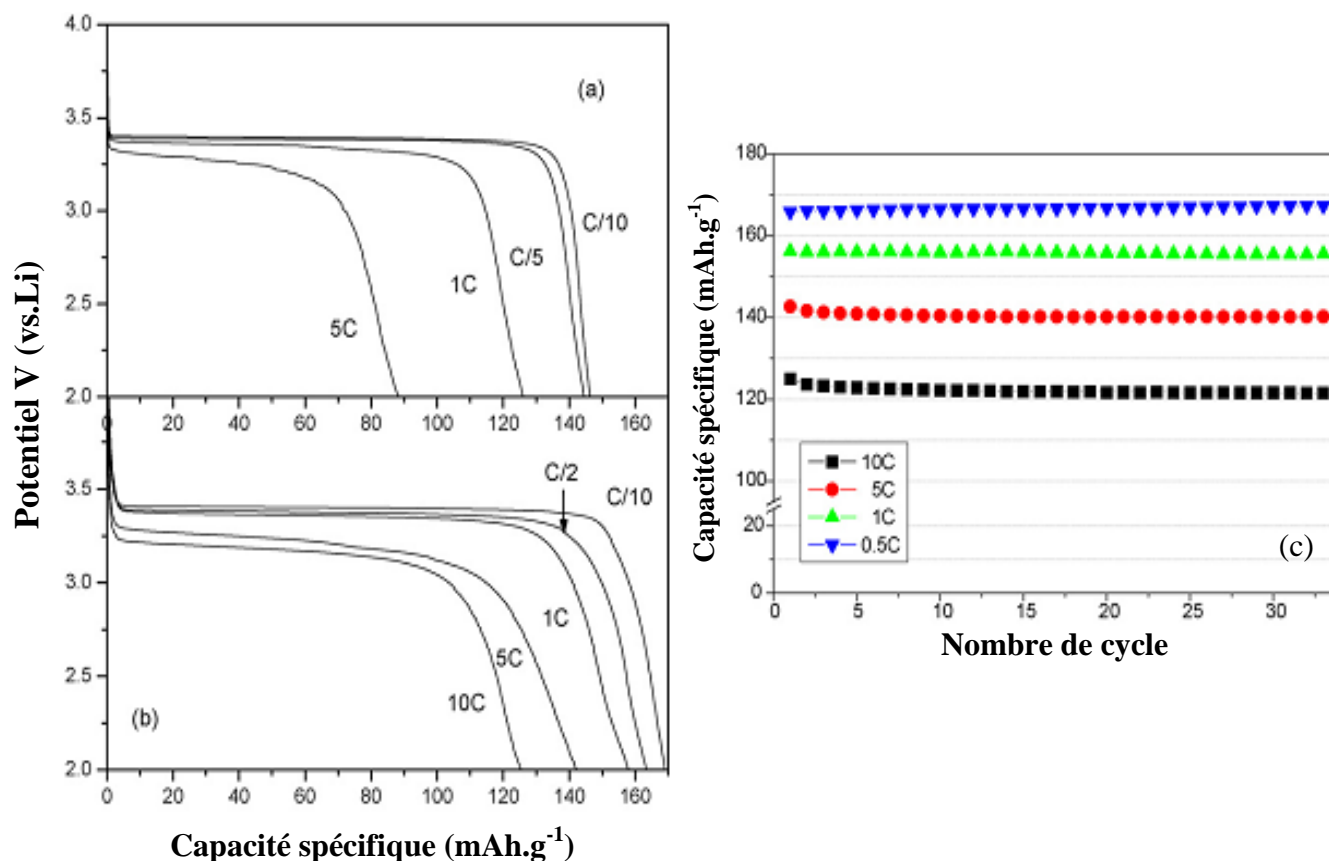


**Figure I.4.** Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différents matériaux d'électrode positive [25].

### d- Les composés de type phospho-olivine

Actuellement des recherches s'orientent vers des composés de type phospho-olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), le squelette polyanionique de ces composés leur confère une excellente stabilité structurale et chimique tant à l'état déchargé ( $\text{LiMPO}_4$ ) qu'à l'état chargé ( $\text{MPO}_4$ ). Le composé le plus étudié de la famille des phosphates d'olivine est  $\text{LiFePO}_4$ . Il semble être un matériau intéressant car il est moins cher et non toxique. Il présente, sous certaines conditions, une capacité spécifique de l'ordre de  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$  et fonctionne à un potentiel moyen de 3,4V [30]. La conductivité électronique de ce type de matériau étant limitée, un revêtement avec

du carbone est nécessaire afin d'observer une bonne stabilité en cyclage [31] (Figure I.5).



**Figure I.5.** Comparaison des capacités des phosphates d'olivine (a) LiFePO<sub>4</sub> ; (b) et (c) LiFePO<sub>4</sub>/C aux différents régimes [31].

### e- Les composés de type silicate

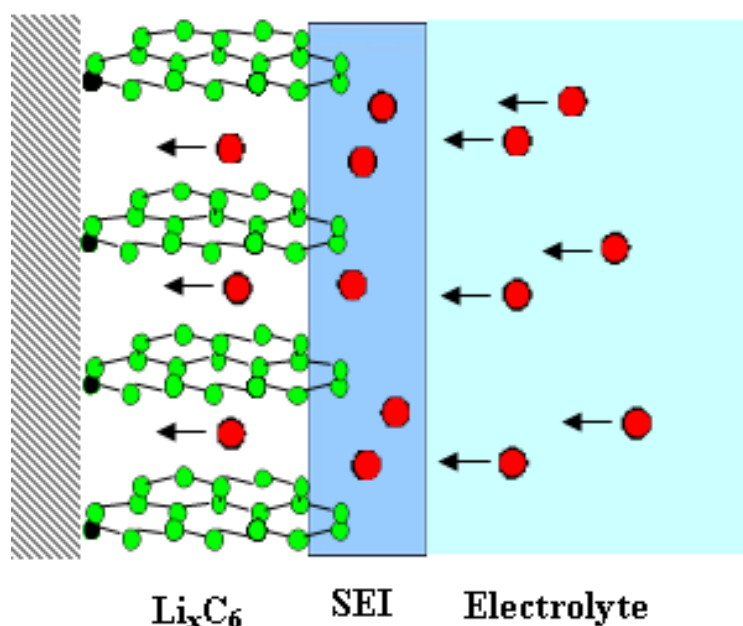
La famille de silicates Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> permettrait d'extraire réversiblement deux ions de lithium par rapport à l'olivine LiFePO<sub>4</sub> où un seul ion de lithium peut être réversiblement extrait. En principe, les silicates devraient ainsi offrir une plus grande capacité (par exemple, Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>: 333 mAh/g et Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub>: 325 mAh/g) que les phosphates. Le matériau Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> a été étudié pour la première fois par Nyten et al [32]. Le premier test de Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> a montré une capacité réversible de près de 130 mAh/g au régime C/16 et à une température de 60 °C. Récemment plusieurs travaux ont été effectués sur les silicates, notamment Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/C [33], Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> [34], Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C [35], Li<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>SiO<sub>4</sub> [36] et Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub> [37,38].

### 2.4.2- Electrolytes

Le rôle de l'électrolyte dans une batterie au lithium est d'assurer le transport des ions lithium entre l'électrode négative et l'électrode positive. Il doit ainsi respecter un certain nombre de critères :

- une conductivité ionique élevée et une conductivité électronique nulle afin d'assurer le transport ionique et de limiter les phénomènes d'autodécharge,
- une grande inertie chimique vis-à-vis des composants de la batterie, notamment les électrodes et les séparateurs,
- une large fenêtre de potentiel de stabilité électrochimique afin d'éviter toute décomposition de l'électrolyte lors de l'utilisation de la batterie,
- une large fenêtre de stabilité thermique permettant l'utilisation de la batterie à des températures variées.

La stabilité électrochimique de l'électrolyte est primordiale pour son application dans une batterie au lithium dans une large gamme de potentiel car les matériaux d'électrode négative sont fortement réducteurs et ceux de l'électrode positive fortement oxydants. Dans le cas des électrolytes liquides, une décomposition partielle de ces derniers à la surface électrolyte/électrode négative se produit au premier cycle, conduisant ainsi à la formation d'une couche de passivation aussi appelée « Solid Electrolyte Interface (SEI) » (Figure I.6). Cette dernière a été mise en évidence notamment pour le lithium métallique [39] et les composés carbonés [40]. Une fois cette couche de passivation protectrice formée, toute décomposition ultérieure de l'électrolyte est évitée. Récemment, des études ont également mis en évidence la formation d'une telle couche de passivation à l'interface électrode positive/électrolyte liquide.



**Figure I.6.** Couche de passivation SEI « Solid Electrolyte Interface».

Les électrolytes utilisés dans les batteries Li-ion sont soit des électrolytes liquides, soit des électrolytes polymères.

#### a- Les électrolytes liquides [41]

A l'heure actuelle, la plupart des batteries au lithium utilise des électrolytes liquides. Ces derniers sont en général constitués d'un sel de lithium dissout dans un ou plusieurs solvants organiques. Leur principal avantage est une conductivité ionique de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . Les solvants organiques les plus utilisés sont des carbonates comme le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), l'éthylméthyl carbonate (EMC) et le propyl-méthyle carbonate (PMC). Les sels de lithium les plus connus sont  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  et  $\text{LiPF}_6$ . Ce dernier est le plus utilisé actuellement, alors que  $\text{LiBF}_4$  présente de bonnes performances à des températures de l'ordre de  $50^\circ\text{C}$ .

Néanmoins, les batteries à base d'électrolyte liquide subissent une perte irréversible de capacité au premier cycle, due à la formation de la couche de passivation (SEI), et sont instables à des températures élevées. Afin de s'affranchir de ces problèmes et d'améliorer les performances des électrolytes liquides, il a été proposé d'utiliser des additifs tels que le carbonate de vinylène (VC) [42].



### **b- Les électrolytes polymères**

Le développement de ces électrolytes polymères s'effectua selon trois directions :

- Les électrolytes polymères solides sont utilisés sous forme de couche mince. Parmi ces systèmes, on cite le polyéthylène oxyde (PEO), solubilisant un sel de lithium (l'iodure de lithium), qui présente une bonne conductivité de l'ordre de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> [43].

- Les électrolytes polymères gélifiés sont constitués d'une matrice polymère solide qui emprisonne le liquide conducteur des ions lithium. Ils possèdent à la fois les caractéristiques des solides (propriétés de cohésion) et des liquides (propriétés de diffusion) [44].

- Les électrolytes polymères plasma ont été essentiellement étudiés par Ogumi et al. [45]. Ces polymères sont souvent synthétisés à partir d'un mélange de composés organosiliciés et de sels de lithium en utilisant la technique de polymérisation plasma. Une conductivité ionique à température ambiante de  $10^{-6} - 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> est obtenue pour le polymère 2-[2-(2-Ethoxyethoxy) ethoxy] ethoxydimethylvinylsilane (EDVS)-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> [45].

#### **2.4.3- Matériaux d'électrode négative**

Les critères définissant une bonne électrode négative sont les suivants :

- une grande capacité réversible à bas potentiel,
- une faible chute de la capacité après la recharge,
- une capacité massique élevée,
- une bonne cyclabilité,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- une bonne conductivité électronique et ionique.

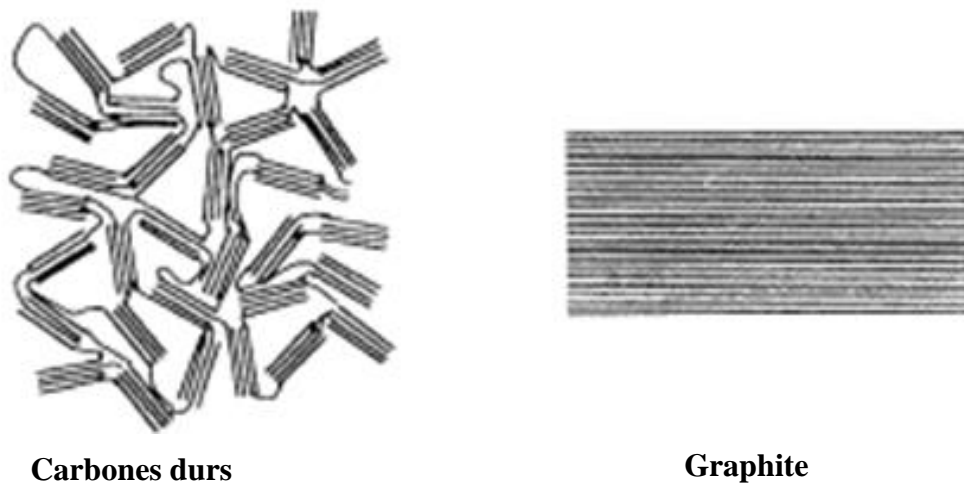
### **a- Le lithium métallique**

Le lithium présente de nombreux avantages pour une utilisation comme électrode négative. Ce métal alcalin est en effet très léger, conduisant à une capacité massique théorique très élevée de l'ordre de 3870 mAh/g. De plus, c'est le métal le plus réducteur avec un potentiel standard de -3,04 V (à 25°C) par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène (ENH). Ceci permet de l'associer à de nombreux matériaux d'électrode positive afin d'avoir des batteries au lithium ayant une différence de potentiel comprise entre 2,5 et 5 V selon le matériau d'électrode positive choisi.

Cependant, le lithium possède quelques inconvénients, rendant difficile son utilisation dans une batterie commerciale, notamment sa forte réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de l'humidité et la formation de dendrites lors des cycles répétés décharge/charge effectués en présence d'un électrolyte liquide.

### **b- Les composés d'insertion carbonés**

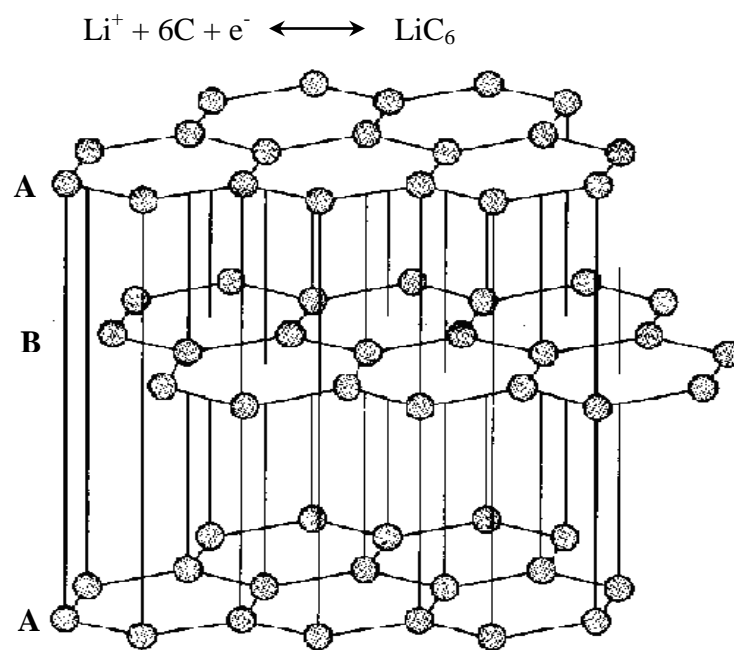
A l'heure actuelle, les composés d'insertion du carbone constituent les électrodes négatives les plus utilisées dans les batteries commerciales lithium-ion. Ceci est dû aux avantages que présente le carbone en tant qu'électrode négative, notamment son bas potentiel standard de l'ordre de 0,2 V/Li et sa bonne stabilité structurale lors de l'intercalation et désintercalation des ions  $\text{Li}^+$ , qui se traduit par une bonne stabilité en cyclage. Les composés les plus étudiés sont les carbones durs et le graphite (Figure I.7).



**Figure I.7.** Carbones durs et graphite.

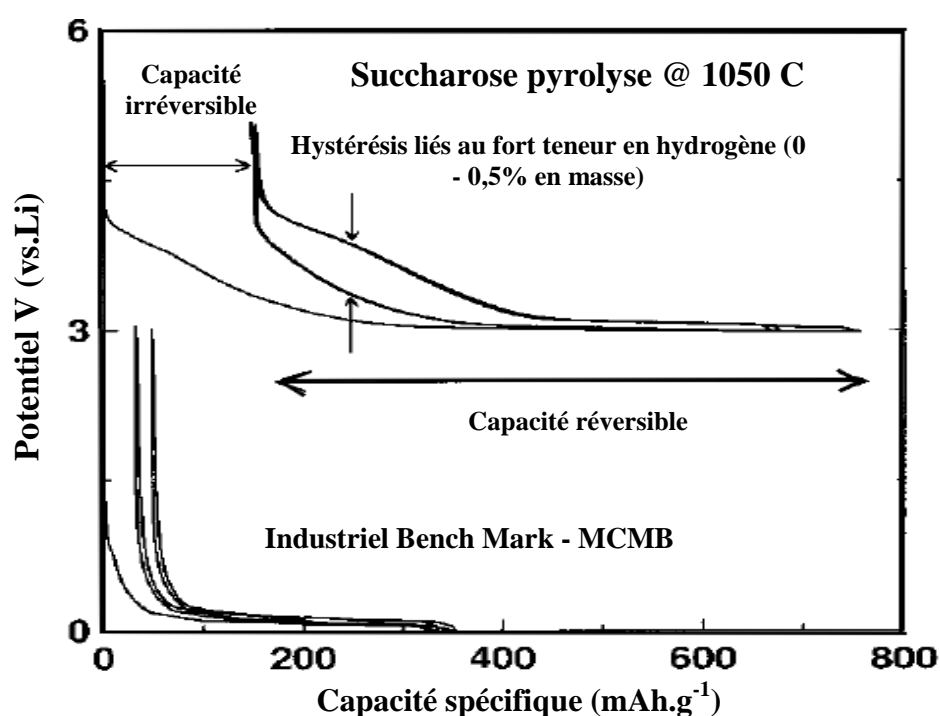
Le graphite est constitué par des empilements de couches de types ABAB parfaitement ordonnés, les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la couche A (**Figure I.8**). Les couches hexagonales planes, appelées graphènes, sont maintenues par des forces de Van der Waal.

La structure bidimensionnelle du graphite est utilisée comme structure hôte pour intercaler réversiblement les ions lithium selon la réaction suivante [46]:



**Figure I.8.** Structure hexagonale du graphite.

Les carbones durs sont des verres non graphitisables dont la cristallinité reste faible même après un traitement thermique à haute température. Pour le carbone dur, on peut atteindre des capacités spécifiques deux fois supérieures à celles obtenues dans le cas du graphite, mais il présente une irréversibilité de capacité plus élevée que celle du graphite et une hystérésis importante entre la charge et la décharge, qui provoque une chute de la tension utile de la batterie (Figure I.9).



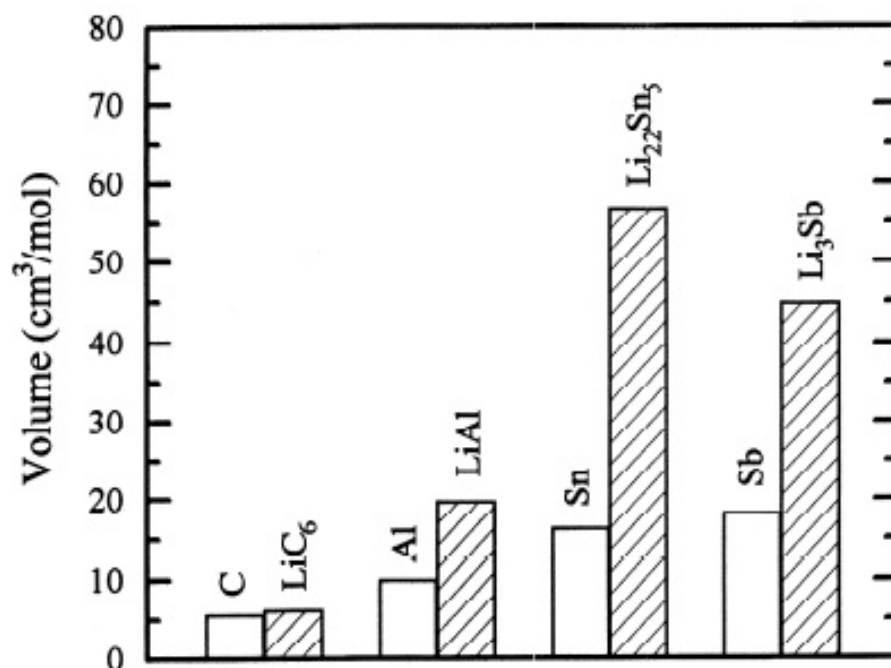
**Figure I.9.** Exemple de courbe de cyclage d'un carbone dur et d'un carbone graphite (MCMB) [47].

De nouvelles formes de carbone ont fait l'objet de plusieurs études, parmi lesquelles, les nanotubes de carbone permettant une mobilité très élevée des ions lithium et donnant des capacités expérimentales de l'ordre de 600 mAh/g [48]; en plus de leurs propriétés électrochimiques, les nanotubes de carbone ont de bonnes propriétés mécaniques pour une éventuelle utilisation en batterie polymère flexible.

### c- Les alliages de lithium

Depuis les années 80, de nombreux travaux de recherche sont également consacrés à l'étude des alliages formés par le lithium avec certains éléments comme par exemple le silicium [49], l'aluminium [50], l'étain [51] ou l'antimoine [51]. Ils

fonctionnent à des potentiels de 0,15 à 0,9 V/Li et possèdent des capacités massiques comprises entre 300 et 4000 mAh/g. Cependant, ces composés présentent une très mauvaise tenue en cyclage lors des décharges effectuées à des profondeurs importantes, due à une forte variation volumique lors du cyclage, allant jusqu'à 300 % dans certains cas (Figure I.10), ce qui provoquent des fissures dans le matériau.



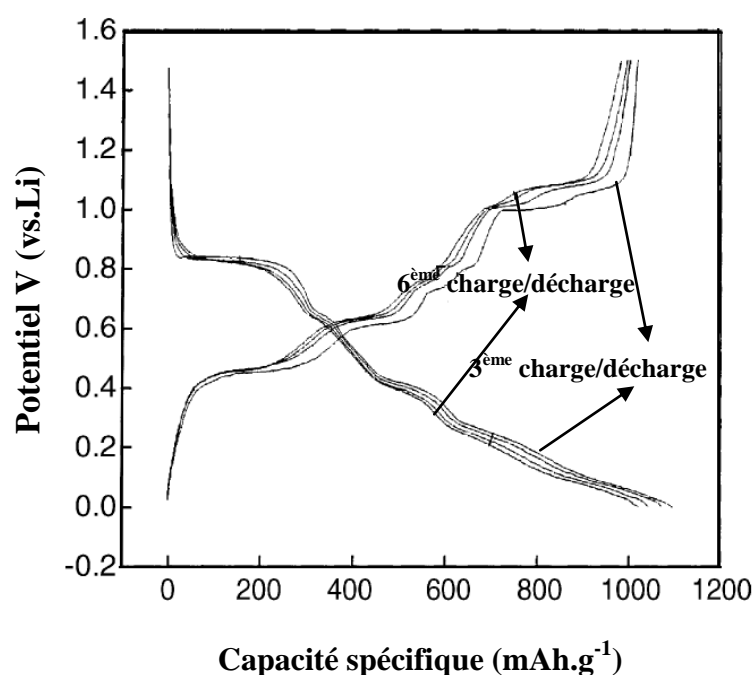
**Figure I.10.** Comparaison de l'expansion volumique au cours de l'insertion du lithium au sein du graphite et de matrices métallique [52].

Dans le but d'augmenter la stabilité structurale de ces électrodes et ainsi d'améliorer les performances en cyclage, deux solutions ont été proposées : soit on utilise des nanoparticules [53], ce qui rend négligeable les variations de volume par rapport à la taille des particules, ou bien on utilise une matrice électrochimiquement inactive, comme par exemple Sn<sub>2</sub>Fe, SnFe<sub>3</sub>C, SiNi [52] et Si/SnSb [54] avec une capacité stable de l'ordre de 700-1000 mAh/g (Figure I.11).

#### d- Les oxydes mixtes à base d'étain

En 1996, la société japonaise Fujifilm Celltech Co., Ltd. a annoncé la commercialisation sous le nom de STALION d'une batterie lithium-ion utilisant un oxyde composite à base d'étain amorphe comme électrode négative [55]. Ce matériau

fonctionne à un potentiel de l'ordre de 0,5 V/Li et possède une capacité massique d'environ 600 mAh.g<sup>-1</sup>, deux fois plus élevée que celle du graphite. L'intercalation du lithium dans ce matériau se déroule en deux étapes. Tout d'abord, il s'agit d'une décomposition irréversible de l'oxyde d'étain afin de former du Li<sub>2</sub>O et de l'étain métallique Sn<sup>0</sup>. Ensuite, le lithium forme d'une manière réversible un alliage avec l'étain métallique, conduisant à des nanodomains de Li<sub>4,4</sub>Sn repartis dans la matrice de Li<sub>2</sub>O. Cette annonce a suscité un intérêt considérable pour de nouveaux oxydes à base d'étain, comme par exemple SnO [56], SnO<sub>2</sub> [57] ou encore Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [58].



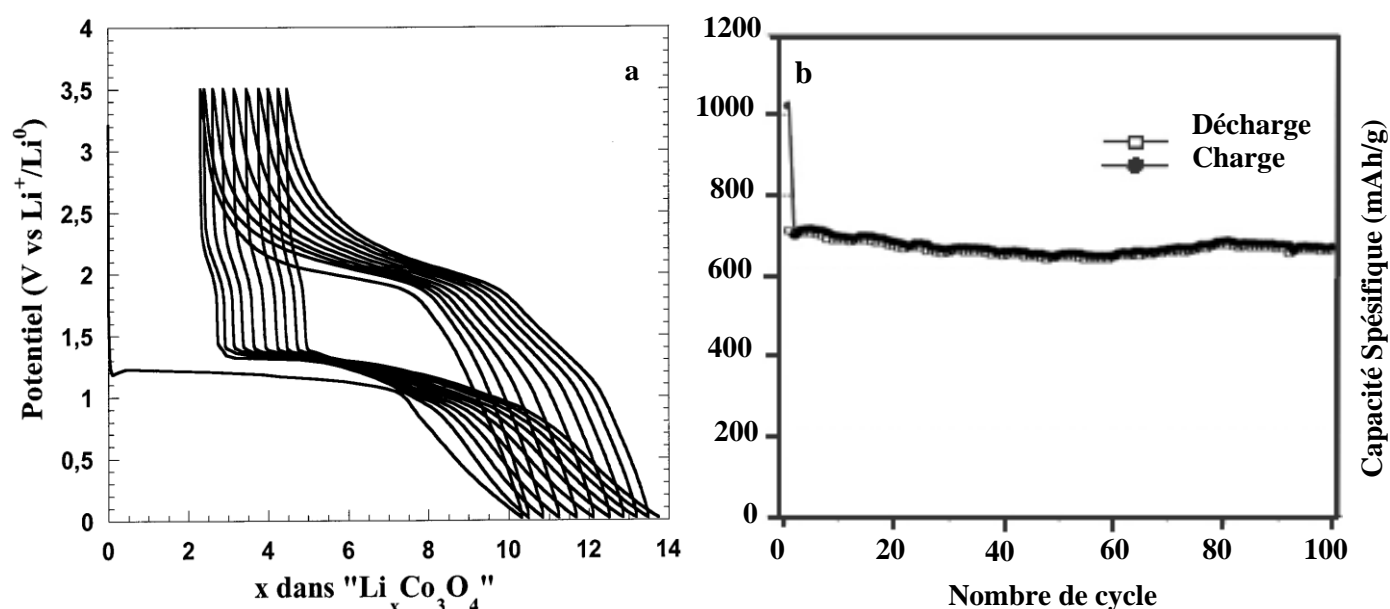
**Figure I.11.** Courbes de décharge-charge de composés de type Si/SnSb [54].

#### e- Les oxydes de métaux de transition

Récemment, divers oxydes de métaux de transition de type MO (M = Co, Cu, Ni, Fe, etc.) ont été étudiés en vue d'une utilisation en tant qu'électrode négative [59, 60]. Ces oxydes sont caractérisés par une capacité massique de l'ordre de 700 mAh/g et une très bonne tenue en cyclage. Le mécanisme de l'intercalation du lithium diffère du mécanisme d'intercalation classique et ressemble à celui mis en évidence dans le cas des oxydes à base d'étain. En effet, il s'agit de la réduction du cation jusqu'à l'état métallique et de la formation simultanée de Li<sub>2</sub>O lors de la décharge, les nanoparticules métalliques étant dispersées dans la matrice formée par Li<sub>2</sub>O. Par la

suite et contrairement aux oxydes à base d'étain, le lithium ne forme pas d'alliage avec le métal. Lors de la charge suivante, les nanoparticules métalliques sont réoxydées, cela s'accompagne de la décomposition de la matrice de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Il faut noter que ce nouveau mécanisme de stockage du lithium ne se limite pas aux oxydes divalents. En effet, on peut citer  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui possède la plus haute capacité spécifique avec  $1100 \text{ mAh.g}^{-1}$  lors de la première décharge jusqu'à  $0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  [61]. Ce composé est capable en effet de réagir avec 8 ions lithium comme le montrent la Figure I.12. Les  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [62,63] et  $\text{Cu}_2\text{O}$  présentent également une forte capacité.

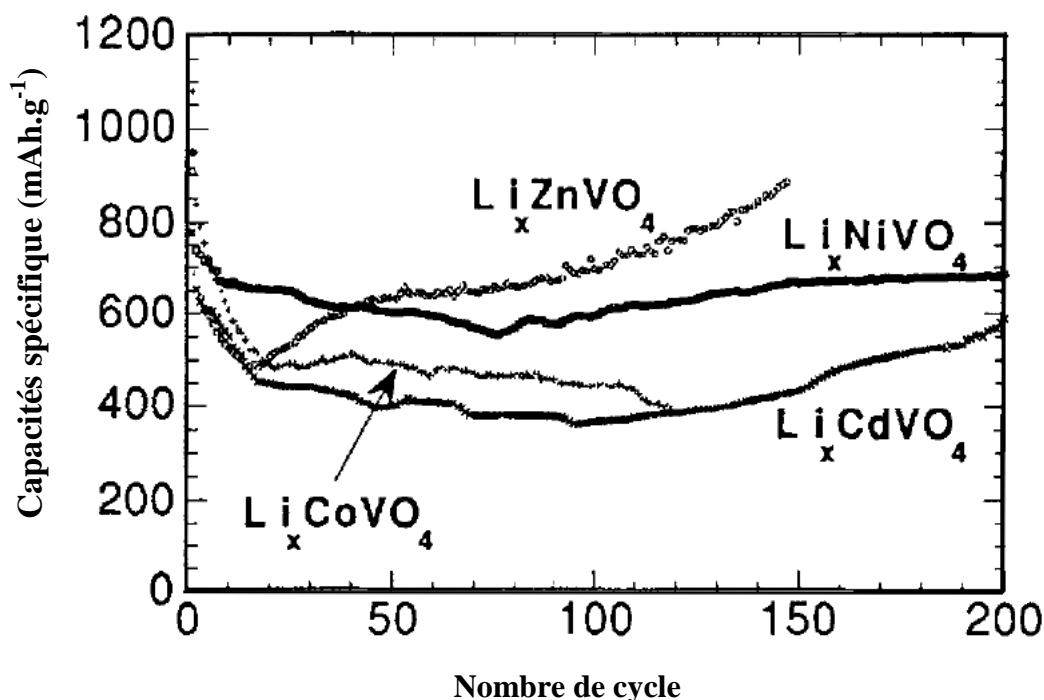


**Figure I.12.** (a) Courbes de décharge-charge du matériau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $C/5$  et (b) Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour le matériau [61].

#### f- Les oxydes mixtes de vanadium

Plusieurs études décrivent le bon comportement électrochimique des oxydes mixtes à base de vanadium. Ces vanadates de structures différentes, contenant des métaux de transition, comme  $\text{Li}_x\text{MVO}_4$  ( $M = \text{Ni, Co, Zn, Cd}$ ) [64], peuvent intercaler réversiblement entre 5,6 et 7,2 Li par unité formulaire donnant une capacité de  $600 \text{ mAh/g}$  pour  $M = \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$  (Figure I.13). On peut citer également  $\text{MVO}_4$  ( $M = \text{In, Cr, Al, Fe, Y}$ ) [65],  $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Co, Ni, Zn, Cd}$ ) [66] et  $\text{MV}_2\text{O}_{6+\delta}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$  ou

Co) [67] qui présentent l'avantage de réagir avec un grand nombre d'ions lithium à bas potentiel, ce qui donne une bonne capacité massique. Les candidats les plus prometteurs sont notamment  $\text{MnV}_2\text{O}_{6,96}$ ,  $\text{InVO}_4$ ,  $\text{FeVO}_4$  et  $\text{LiNiVO}_4$ .



**Figure I.13.** Evolution des capacités spécifiques de  $\text{Li}_x\text{MVO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$  et  $\text{Cd}$ ) en fonction du nombre de cycles à  $\text{C}/6$  [64].

### g- Les nitrures

Une autre piste relativement récente concerne l'étude des nitrures mixtes de lithium et de métal. Leur électroactivité a été mise en évidence pour la première fois par Nishijima et al. avec les matériaux  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  [68] et  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  [69], en 1994. Les capacités massiques maximales de ces matériaux sont respectivement 150 et 250  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour l'extraction réversible de 0,6 et 1,5 ion lithium par mole de nitrure. Nishijima et al. [70], puis Shodai et al. [71] ont ensuite montré l'intérêt des nitrures mixtes de lithium et de métal du type  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ). Le matériau le plus intéressant électrochimiquement est  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ . En effet, les capacités massiques indiquées sont très élevées, mais les valeurs citées varient de 480 à 900  $\text{mAh.g}^{-1}$  selon les auteurs [70,71] (Figure I.14 et Figure I.15). Lorsque le métal utilisé est du cuivre ou du nickel, les capacités spécifiques sont inférieures, mais intéressantes. Pour le



matériau  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ , la capacité massique réversible est comprise entre 460 et 650  $\text{mAh.g}^{-1}$  [71,72] sur la fenêtre de potentiel 0 V-1,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

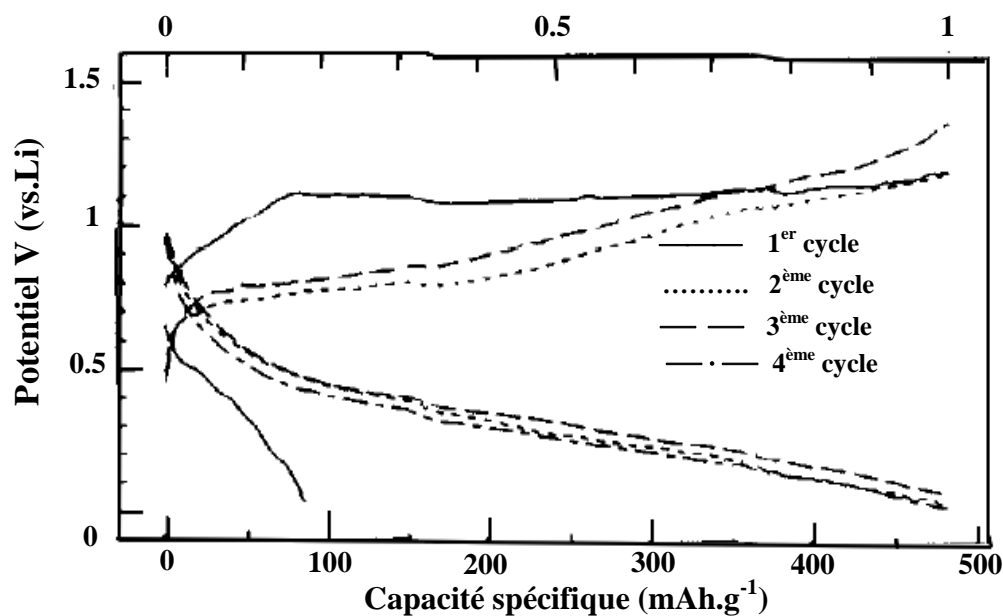


Figure I.14. Courbes de charge/décharge de la batterie  $\text{Li//Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  avec une densité de  $0,3 \text{ mA/cm}^2$  [70].

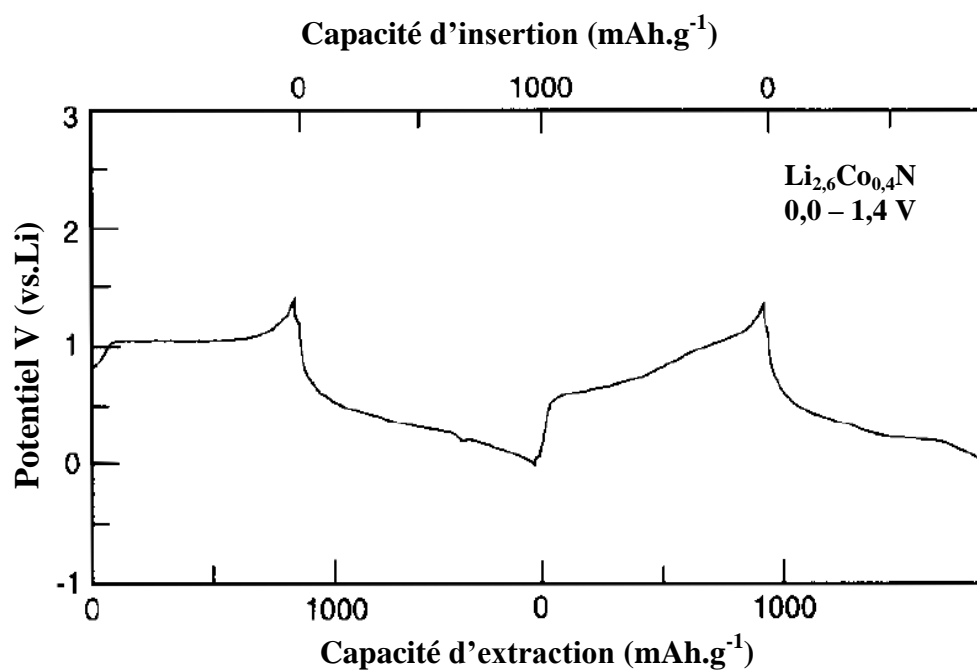
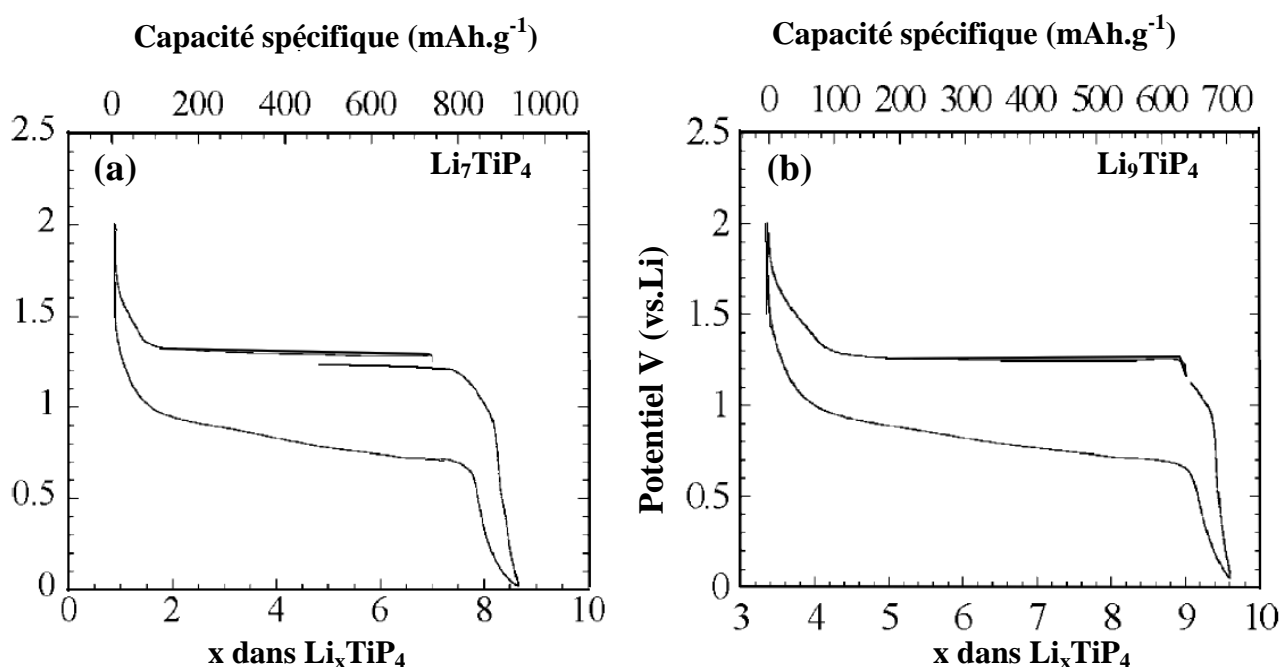


Figure I.15. Courbes de charge/décharge de la batterie  $\text{Li//Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  avec une densité  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  [71].

### h- Les phosphures

Les phosphures font partie des matériaux étudiés en tant que composés d'insertion des ions lithium. Ce domaine de recherche est relativement peu exploré et assez mal connu. On peut citer les phosphures de métaux de transition tels que  $\text{MnP}_4$  [73],  $\text{CoP}_3$  [74],  $\text{FeP}_2$  [75],  $\text{Li}_2\text{CuP}$  [76] et  $\text{InP}$  [77]. Leur potentiel de travail se situe autour de 0,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Des mécanismes différents entre le lithium et le phosphure ont été établis selon la phase étudiée. Pour les composés  $\text{Li}_7\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  (Figure I.16), les capacités spécifiques initiales sont respectivement  $971 \text{ mAh.g}^{-1}$  et  $700 \text{ mAh.g}^{-1}$  au cours du premier cycle sous un régime C/20 [78].



**Figure I.16.** 1<sup>ère</sup> charge/décharge de (a)  $\text{Li}_7\text{TiP}_4$  et (b)  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  à C/20 [78].

### i- Les oxydes à base de titane

En raison, principalement, de leur facilité de mise en oeuvre et de leur faible coût de fabrication, les recherches sur les oxydes mixtes de titane ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [79],  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [80] et  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  [81]) connaissent un essor considérable en tant qu'électrode négative. Leurs propriétés électrochimiques basées sur la réduction  $\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$  sont très intéressantes (faible polarisation, meilleure stabilité en cyclage et bonne conductivité ionique et électronique) et leur permettent de fonctionner à des vitesses de cyclage très rapides pour les applications de puissance [82]. Le potentiel de fonctionnement

est compris entre 1,4 et 1,8 V avec une capacité massique de l'ordre de 100 à 300 mAh.g<sup>-1</sup>. Le matériau le plus intéressant électrochimiquement est Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> de structure spinelle de type Li[M<sub>2</sub>]O<sub>4</sub>. Cette structure présente des tunnels dans les trois dimensions de l'espace permettant une diffusion 3D des ions lithium. Il est possible d'insérer de façon réversible trois ions Li<sup>+</sup> dans la structure de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> en le réduisant à un potentiel de 1,55-1,56 V vs Li<sup>+</sup>/Li (Figure I.17). De plus, l'insertion du lithium n'induit quasiment pas de variations dimensionnelles, ce qui en fait un matériau stable dans lequel aucune contrainte n'est observée. Récemment, une étude électrochimique sur le composite Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C a abouti à des capacités spécifiques de l'ordre de 174,5 mAh.g<sup>-1</sup> et 169,3 mAh.g<sup>-1</sup> aux régimes 0,5C et 1C respectivement, et une performance électrochimique élevée après 300 cycles [83] (Figure I.18).

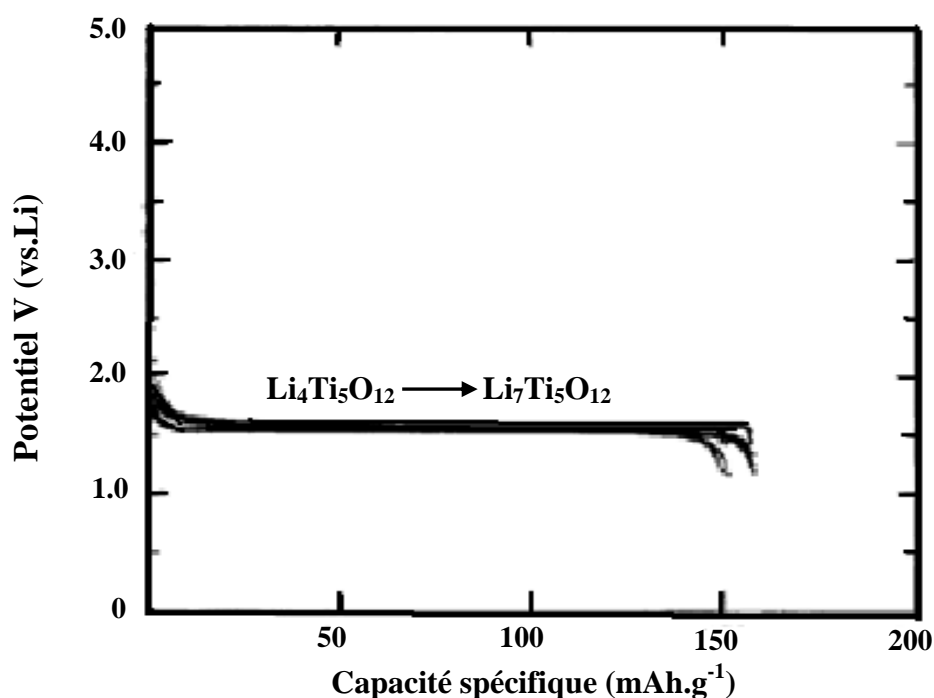
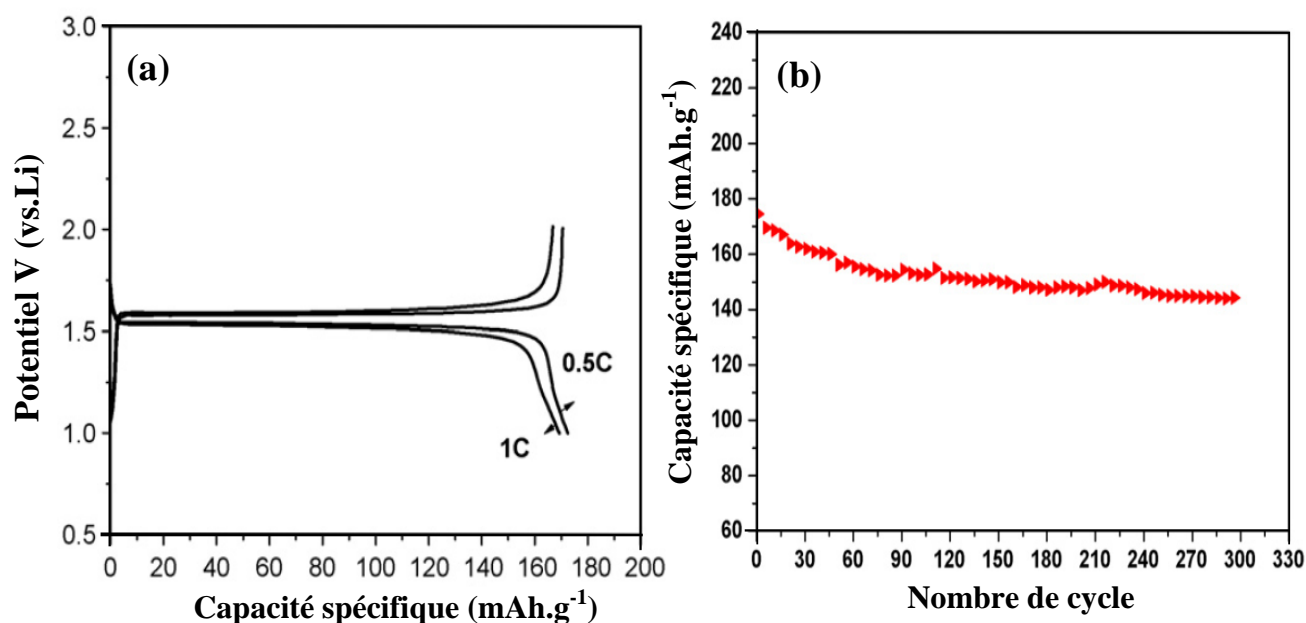


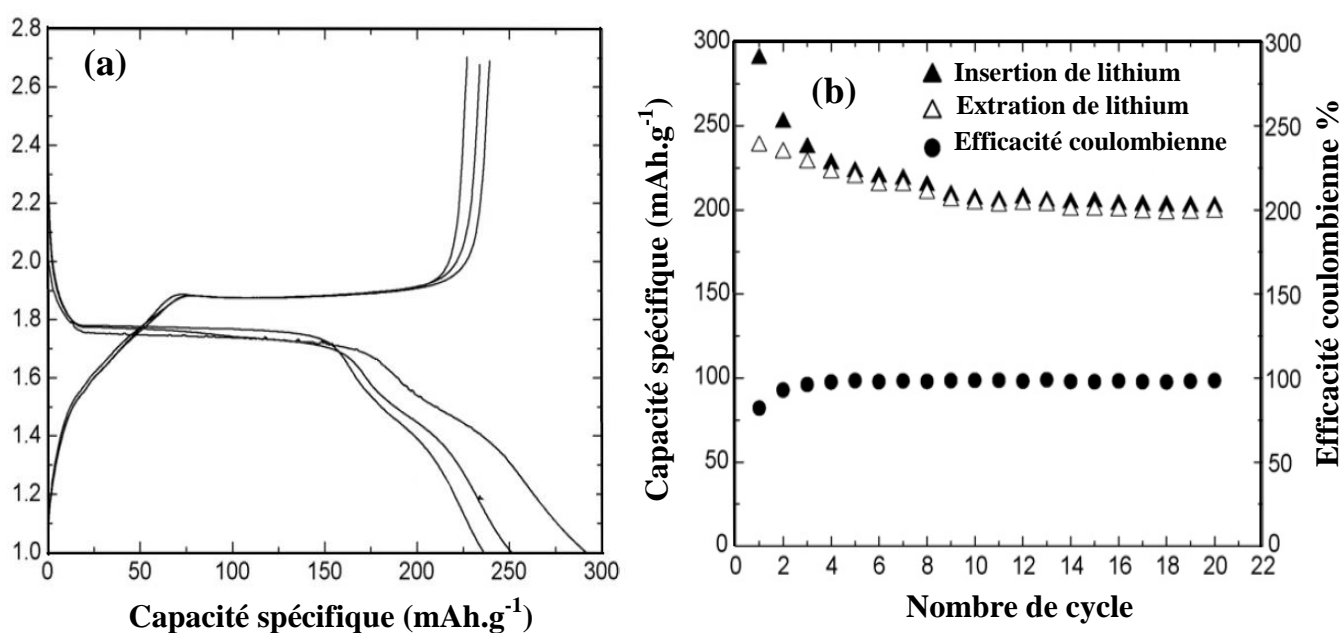
Figure I.17. Courbes de charge/décharge de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [79].



**Figure I.18.** (a) Courbes de charge/décharge de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  aux régimes 0,5C et 1C, (b) Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de ce matériau au régime 0,5C [83].

Par ailleurs,  $\text{TiO}_2$  anatase est capable d'accueillir une plus grande quantité de lithium. L'augmentation de l'accessibilité de ses sites est à l'étude, notamment en jouant sur les effets de texture, le nombre maximum de lithium inséré dans ce composé est égale à 0,5 correspond à une capacité spécifique de  $168 \text{ mAh.g}^{-1}$  [84]. Récemment, une étude électrochimique sur des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  a abouti à des capacités spécifiques de l'ordre de  $239 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec une efficacité coulombienne proche de 98 % [85] (Figure I.19), ce qui montre que les performances peuvent être améliorées par modification de la texture.

L'intérêt de ces matériaux réside dans le fait que lors de charges rapides, ils ne peuvent y avoir de formation de dendrites à leur surface grâce à leur potentiel élevé vis-à-vis de celui de la formation du lithium sous forme métallique. De plus, contrairement au graphite pour lequel se forme un film de passivation en surface lors des premiers cycles de charge-décharge, entre 0,8 et 0,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  responsable de surtensions à la surface de l'électrode, les oxydes de titane ne donnent pas lieu à la formation d'un tel film.



**Figure I.19.** (a) Courbes de charge/décharge de nanotube de  $\text{TiO}_2$ , (b) Evolution de la capacité spécifique et l'efficacité coulombienne en fonction du nombre de cycles de ce matériau à  $36 \text{ mA/g}$  [85].

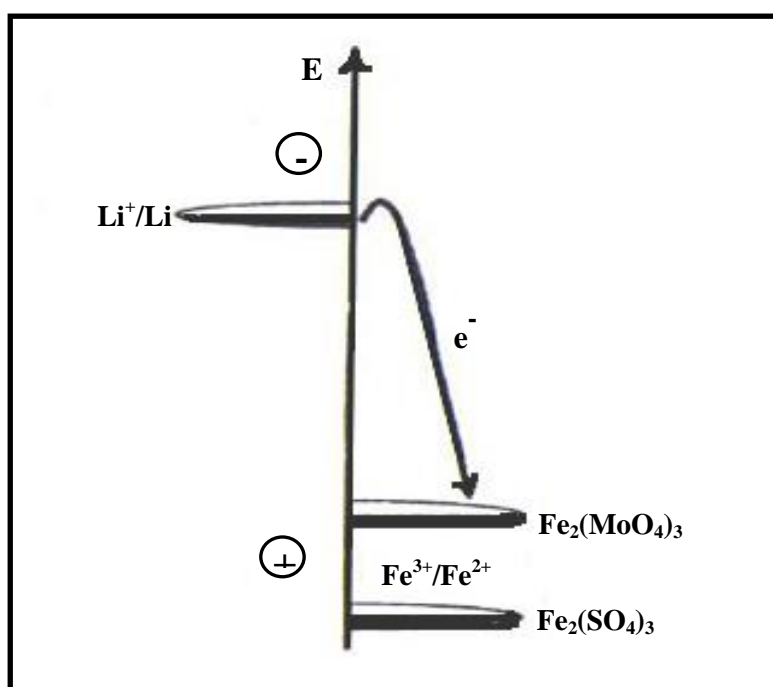
## 2.5- Matériaux à charpente polyanionique

Les matériaux à charpente polyanionique présentent des structures tridimensionnelles constituées de tétraèdres  $\text{XO}_4^{n-}$  ( $\text{X} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Mo}^{6+}, \dots$ ) et de polyèdres  $\text{MO}_6$  ou  $\text{MO}_4$  ( $\text{M} =$  métal de transition). Par comparaison aux oxydes lamellaires, on peut dire qu'un anion  $\text{O}^{2-}$  est remplacé par un anion  $\text{XO}_4^{n-}$  dans une structure à charpente polyanionique.

Ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs études grâce à leurs propriétés remarquables d'échange et de conduction ionique. Dans un premier temps, ce type de structure tridimensionnelle a été envisagé pour des applications comme électrolyte solide grâce à leur capacité à conduire rapidement les ions  $\text{Na}^+$ , comme cela a été le cas pour  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$  [86]. Ce matériau présente une structure NASICON (NAtrium Super Ionic CONductor), apparentée à celle du phosphate  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [87]. Ce phosphate, décrit dans les années 60 par Hagman et al., cristallise dans le système trigonal et sa structure consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et d'octaèdres  $\text{ZrO}_6$  liés par les sommets. A l'intérieur de ce réseau 3D, de larges cavités, usuellement appelées sites M(1) et M(2), peuvent accueillir d'autres cations. Diverses propriétés (pièges d'éléments

radioactifs, céramiques à faible dilatation thermique, doubleurs de fréquence, absorbeurs des radiations ultraviolettes lasers et pigments [88-95]) peuvent être obtenues pour ce type de matériaux NASICON grâce à la fois à la souplesse des compositions envisagées et à la structure particulière de ces matériaux.

L'intercalation/désintercalation réversible d'un ion mobile dans ce type de composés a été envisagée, et par conséquent leurs applications comme matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. Au milieu des années 1980, les groupes de Delmas [96], Torardi [97] et Goodenough [98] ont envisagé l'intercalation réversible, de manière chimique ou électrochimique, d'un ion alcalin dans la structure polyanionique de  $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{X} = \text{W}$  ou  $\text{Mo}$ ); ces études ont montré une bonne réversibilité du processus d'intercalation/désintercalation du lithium dans cette structure polyanionique, avec un potentiel de 3 V, intéressant pour les applications électrochimiques. A partir du même concept, Manthiram et al. [99] ont étudié l'insertion de lithium dans le composé  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  de structure NASICON, celle-ci se fait selon une réaction biphasée à un potentiel de 3,6 V. La substitution du Mo ou W par S, augmente le potentiel du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (Figure I.20).

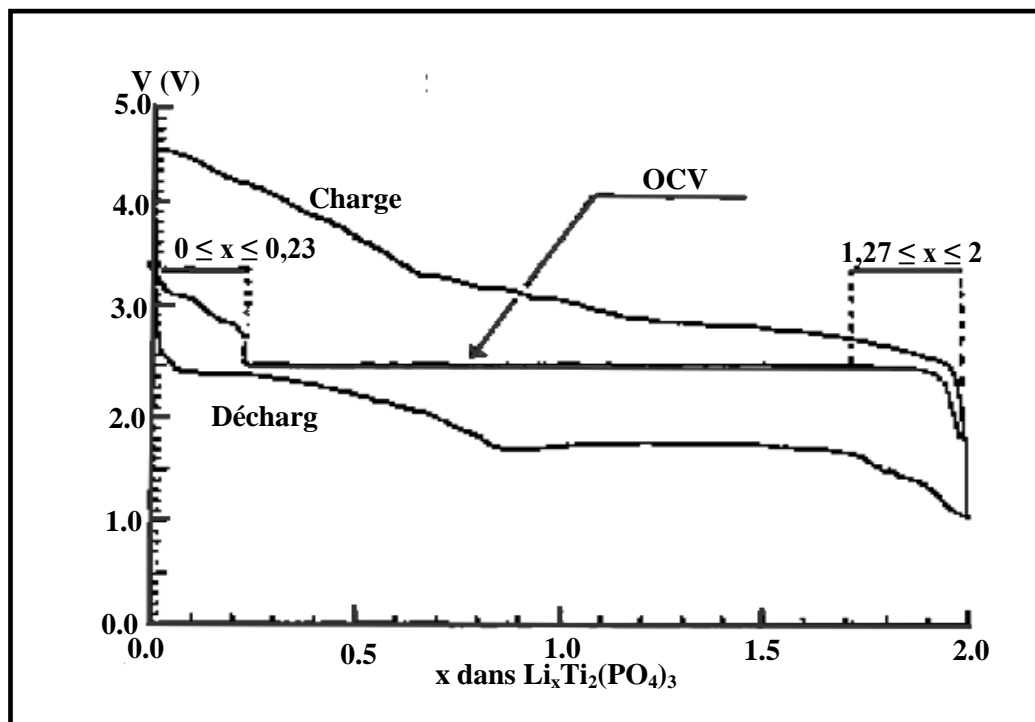


**Figure I.20.** Schéma des potentiels d'insertion du lithium dans les matériaux  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [100].

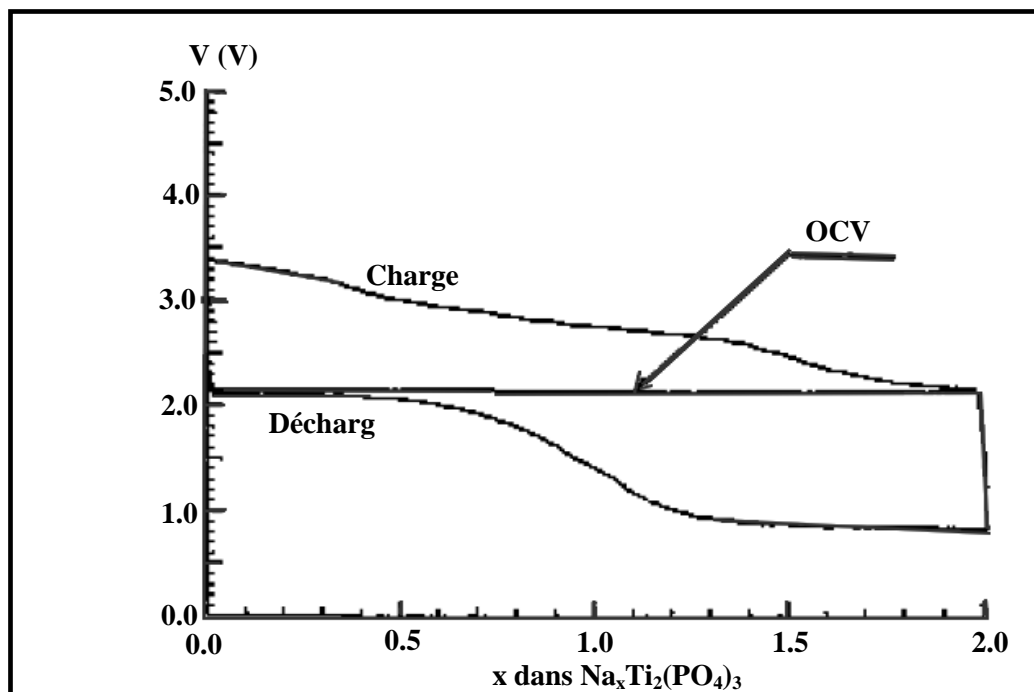
Une explication similaire a été appliquée au composé de structure NASICON de formule  $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Cependant, dans ce cas, le potentiel du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est au dessous de celui de  $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  d'une valeur d'environ 0,8 V et de ce fait le potentiel de décharge de ce matériau est d'environ 2,8 V [101].

Ces études ont permis de comprendre l'effet inductif de l'anion  $\text{XO}_4^{n-}$  dans ce type de structure polyanionique. En effet, dans ce type de matériaux à structure tridimensionnelle constituée d'octaèdres  $\text{MO}_6$  et de tétraèdres  $\text{XO}_4$  liés par les sommets, l'enchaînement X-O-M (M= métal de transition) existe et la nature de l'élément X a une influence sur le potentiel, via la covalence de la liaison X-O [99,102]. Lorsque la covalence de la liaison X-O augmente, celle de la liaison M-O diminue, entraînant une diminution de la densité électronique autour du métal de transition et donc une plus grande affinité pour les électrons. Cela a pour conséquence une augmentation du potentiel du couple rédox du métal de transition.

Les premières études électrochimiques ont été menées par le groupe de Delmas sur l'intercalation du lithium et du sodium dans les phosphates de titane de type structural NASICON  $\text{A}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (A= Li, Na) [103-105]. En effet, la courbe Open Circuit Voltage (OCV) relative à la batterie  $\text{Li}/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  obtenue révèle l'existence de deux solutions solides de formule  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0,23$  et  $1,27 \leq x \leq 2$ ) séparées par un domaine biphasé qui se caractérise par un plateau de potentiel aux environs de 2,50 V (Figure I.21). L'intercalation du sodium dans la phase  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  a montré l'existence d'un plateau de potentiel de 2,15 V caractéristique d'un domaine biphasé de deux phases  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figure I.22).



**Figure I.21.** Courbes de charge/décharge de la batterie Li//LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (densité de courant :  $I = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) [105].



**Figure I.22.** Courbes de charge/décharge de la batterie Li//NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (densité de courant :  $I = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) [105].

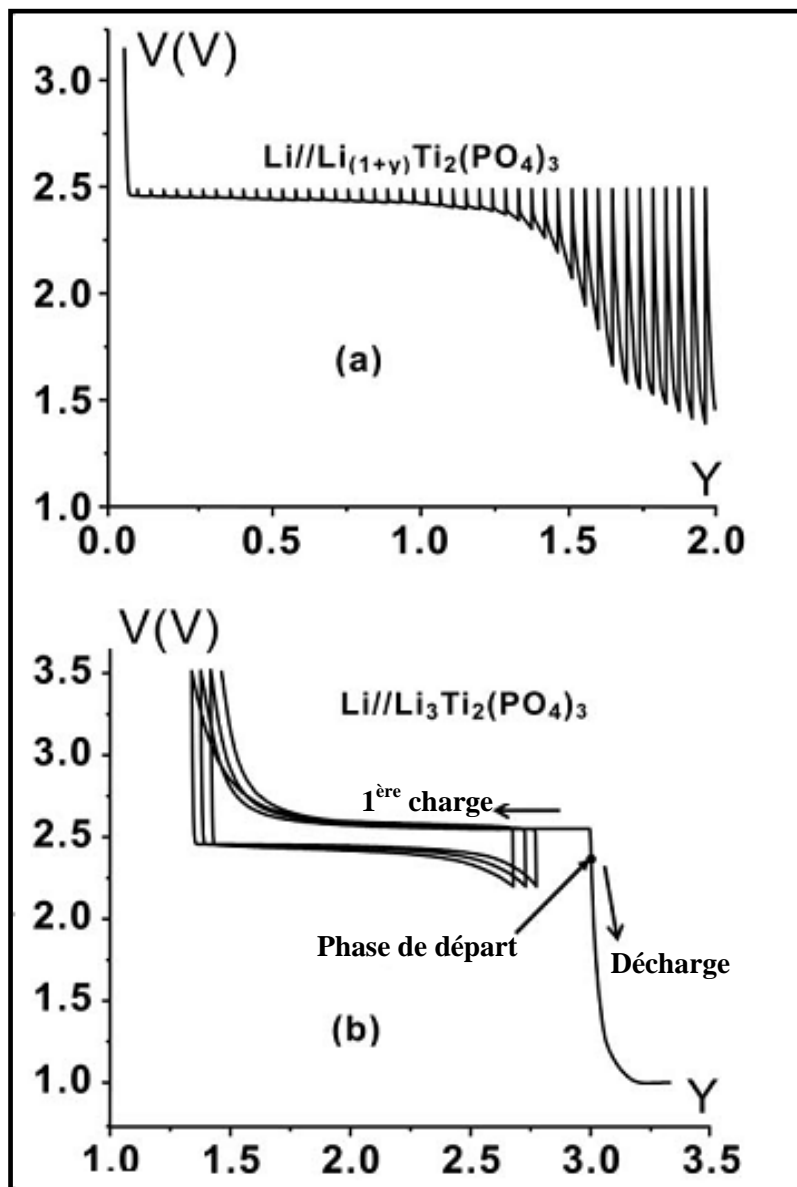


Par la suite, Aatiq [106] a montré que l'insertion de lithium dans  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  se produit à 2,5 V pour le couple redox  $\text{Ti}^{+IV}/\text{Ti}^{+III}$  selon un mécanisme biphasé attribuée à la formation de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Cette insertion s'effectue dans plusieurs positions dans les sites  $\text{M}_2$  de la structure Nasicon (Figure I.23 (a)). Pour la batterie  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , lors de 1<sup>ère</sup> charge 1,80 ions  $\text{Li}^+$  ont été désintercalés, et au cours de cyclage une bonne réversibilité des réactions d'intercalation/désintercalation se produit sans rupture du squelette  $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figure I.23 (b)).

Pour améliorer les performances électrochimiques de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , plusieurs voies ont été envisagées : optimisation des conditions de synthèse [107], revêtement des particules de ce matériau par une couche de carbone [108] ou substitution du lithium et titane comme dans :  $\text{Li}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0-0,50$ ) [109],  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$  [110],  $\text{Na}_2\text{TiM}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{0,4}\text{TiM}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) [111].

En 2005, Belharouak et al. [112] ont montré que l'oxyphosphate de titane  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$  peut être considéré comme matériau d'électrode pour les batteries Li-ion. Le premier test électrochimique de  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$  a montré une capacité de 415 mAh/g lors de la première décharge jusqu'à 0,5 V, correspond à l'insertion de 3 ions lithium. Cependant, sa faible conductivité électronique conduit à une perte de capacité au cours de cyclage. De plus le mécanisme de intercalation/désintercalation du lithium dans ce matériau n'a pas été bien détaillé.

Dans ce contexte, le travail de cette thèse rentre dans le cadre de l'amélioration des performances électrochimiques des oxyphosphates de titane  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiO}(\text{PO}_4)/\text{C}$  et  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ , par l'ajout des précurseurs de carbone à la surface de ses particules, et la compréhension des mécanismes électrochimiques liés à l'intercalation/désintercalation du lithium dans ces matériaux.



**Figure I.23.** (a) Courbe de décharge avec relaxation de la batterie  $\text{Li//LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  à C/40, (b) Courbes de charge/décharge et 1<sup>ère</sup> décharge de la batterie  $\text{Li//Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à C/40 [106].

## Bibliographie du chapitre I

- [1] A.I.E, International Energy Agency, World Energy Outlook 2009, internet: [http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2009/WEO2009\\_es\\_english.pdf](http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2009/WEO2009_es_english.pdf), (2009).
- [2] Colloque G. Planté, Paris, Utilisation des batteries Plomb-acide pour les applications de traction de type véhicule électrique ou véhicule hybride, JP. Smaha (2001).
- [3] W. Jünger, Swedish Patents 15567 (1901).
- [4] J.M. Tarascon, A. Percheron-Guégan, Lettre des sciences chimiques n°65, Actualité chimique N°3, (1998).
- [5] R. Yazami, P. Touzain, Carbon, 22 (1984) 218.
- [6] J. M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359.
- [7] M. S. Whittingham, Science, 192 (1976) 1226.
- [8] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull., 15 (1980) 783.
- [9] M. Broussely, L'actualité chimique, 1-2 (1994) 25.
- [10] H. Takeshita, in 8<sup>th</sup> International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries, Fort Lauderdale, Florida (USA), (2001).
- [11] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) L208.
- [12] D. Aurbach, J. Power Sources, 146 (2005) 71.
- [13] T. Lee, K. Cho, J. Oh, D. Shin, J. Power Sources, 174 (2007) 394.
- [14] J. M. Tarascon et M. Armand, Nature, 414 (2001) 359.
- [15] C. Delmas, I. Saadoune, J. Solid State Ionics., 53-56 (1992) 370.
- [16] M. Mentrrier, A. Rougier, C. Delmas, J. Solid State Commun., 90 (1994) 439.
- [17] M. Dahbi, I. Saadoune, J. M. Amarilla, Electrochim Acta, 53 (2008) 5266.
- [18] M. Broussely, P. Blanchard, P. Biensan, J. Planchat, K. Nechev, R. Staniewicz, J. Power Sources, 119-121 (2003) 859.
- [19] N. Yabuuchi et T. Ohzuku, J. Power Sources, 119-121 (2003) 171.
- [20] M. Dahbi, J. M. Wikberg, I. Saadoune, T. Gustafsson, P. Svedlindh, K. Edström, Electrochim Acta, 54 (2009) 3211.

- [21] Y. Bentaleb, I. Saadoune, K. Maher, L. Saadi, K. Fujimoto, S. Ito, *J. Power Sources* 195 (2010) 1510.
- [22] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *J. Mater. Res. Bull.*, 19 (1984) 179.
- [23] T. Ohzuku, A. Ueda, T. Hirai, *Chem Express*, 7 (1992) 193.
- [24] L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec, *J. Electrochem Soc.*, 144 (1997) 3323.
- [25] J. M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1221.
- [26] H. J. Choi, K. M. Lee, J. G. Lee, *J. Power Sources*, 103 (2001), 154.
- [27] W. Choi, A. Manthiram, *J. Electrochem Soc.*, 154 (2007), A614.
- [28] M. Aklalouch, J. M. Amarilla, R. M. Rojas, I. Saadoune, J. M. Rojo, *J. Power Sources*, 185 (2008), 501.
- [29] M. Aklalouch, R. M. Rojas, J. M. Rojo, I. Saadoune, J. M. Amarilla, *Electrochim Acta*, 54 (2009) 7542.
- [30] B. Jin, H. B. Gu, *J. Solid State Ionics.*, 178 (2008) 1907.
- [31] D. Choi, P. N. Kumta, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1064.
- [32] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustaffson, J.O. Thomas, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 156.
- [33] L. M. Li, H. J. Guo, X. H. Li, Z. X. Wang, W. J. Peng, K. X. Xiang, X. Cao *J. Power Sources*, 189 (2009) 45.
- [34] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 217.
- [35] Y. X. Li, Z. L. Gong, Y. Yang, *J. Power Sources*, 174 (2007) 528.
- [36] C. Deng, S. Zhang, S.Y. Yang, *J. Alloys Compd.*, 487 (2009) L18.
- [37] Z. L. Gong, Y. X. Li, Y. Yang, *J. Power Sources*, 174 (2007) 524.
- [38] S. Q. Wu, Z. Z. Zhu, Y. Yang, Z. F. Hou, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (2009) 182.
- [39] N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, *J. Power Sources*, 72 (1998) 203.
- [40] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen et H. Teller, *Solid State Ion.*, 148 (2002) 405.
- [41] K. Xu, *Chem Rev.*, 104 (2004) 4303.
- [42] R. Oesten, U. Heider, M. Schmidt, *Solid State Ionics.*, 148 (2002) 391.

- [43] M. Armand, "Materials for Advanced Batteries", Eds. D. W. Murphy, J. Broadhead, B. C. H. Steele, Plenum Press, New-York, (1980) 145.
- [44] S. Panero, B. Scrosati, 90 (2000) 13.
- [45] Z. Ogumi, T. Abe, S. Nakamura, M. Inaba, Solid State Ionics., 121 (1999) 289.
- [46] K. Kinoshita, K. Zaghbi, J. Power Sources, 110 (2002) 416.
- [47] E. Buiel, J. R. Dahn, Electrochim. Acta, 45 (1999) 121.
- [48] R. S. Morris, B. G. Dixon, T. Gennett, R. Raffaele, M. J. Heben, J. Power Sources 138 (2004) 277.
- [49] W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. A. Huggins, J. Power Sources, 81-82 (1999) 237.
- [50] H. J. Bang, S. Kim, J. Prakash, J. Power Sources, 92 (2001) 45.
- [51] J. O. Besenhard, P. Komenda, A. Paxinos, E. Wudy, M. Josowicz, Solid State Ionics., 18-19 (1986) 823.
- [52] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa, O. Yamamoto, Solid State Ionics., 135 (2000) 175.
- [53] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, Electrochem. Solid State Lett. 2 (1999) 547.
- [54] H. Guo, H. Zhao, C. Yin et W. Qiu, J. Alloys Compd., 426 (2006) 277.
- [55] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Science, 276 (1997) 1395.
- [56] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, P. Biensan, J. Power Sources, 81-82 (1999) 277.
- [57] I. A. Courtney, J. R. Dahn, J. Electrochem Soc., 144 (1997) 2045.
- [58] H. Huang, E. M. Kelder, L. Chen, J. Schoonman, J. Power Sources, 81-82 (1999) 362.
- [59] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, Nature, 407 (2000) 496.
- [60] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, J. Power Sources, 97-98 (2001) 235.
- [61] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, C. R. Acad. Sci. Paris, 3 (2000) 681.

- [62] Y. M. Kang, K. T. Kim, J. H. Kim, H. S. Kim, P. S. Lee, J. Y. Lee, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources*, 133 (2004) 252.
- [63] P. C. Wang, H. P. Ding, T. Bark, C. H. Chen, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 6650.
- [64] D. Guyomard, C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard, *J. Power Sources*, 68 (1997) 692.
- [65] S. Denis, E. Beudrin, M. Touboul, J. M. Tarascon, *J. Electrochem.*, 144 (1997) 4099.
- [66] A. F. fuentes, L. Trevino, A. M. la Cruz, L. M. Torres-Martinez, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 264.
- [67] Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J. L. Mansot, M. Tournoux, *J. Power Sources*, 68 (1997) 698.
- [68] M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *J. Solid State Chem.*, 113 (1994) 205.
- [69] M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2966.
- [70] M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics.*, 83 (1996) 107.
- [71] T. Shodai, S. Okada, S. I. Tobishima, J. I. Yamaki, *Solid State Ionics.*, 86-88 (1996) 785.
- [72] M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, M. Imanishi, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, 68 (1997) 510.
- [73] D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson, L.F. Nazar, *Science*, 296 (2002) 2012.
- [74] V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung, L.F. Nazar, *Electrochem Commun.*, 4 (2002) 516.
- [75] D.C. C. Saliva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. S. Sefat, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid State Lett.*, 6 (2003) A162.
- [76] O. Crosnier, C. Mounsey, P. Subramanya Herle, N. Taylor, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4890.
- [77] M. V. V. M. Satya Kishore, U. V. Varadaraju, *J. Power Sources*, 156 (2006) 594.

- [78] F. Gillot, M.P. Bichat, F. Favier, M. Morcrette, M.L. Doublet, L. Monconduit *Electrochim Acta*, 49 (2004) 2325.
- [79] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1431.
- [80] A. Van Thournout, L. Aldon, M. Womes, B. Ducourant, J. Olivier- Fourcade, C. Tessier, S. Levasseur, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1270.
- [81] Y. Liu, K. Horikawa, M. Fujiyoshi, T. Matsumura, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics.*, 172 (2004) 69.
- [82] A. N. Jansen, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, P. A. Nelson, K. Amine, D. W. Dees, D. R. Vissers, M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 902.
- [83] L. Yang, L. Gao, *J. Alloys Compd.*, 485 (2009) 93.
- [84] L. Kavan, M. Gratzel, J. Rathousky, A. Zukal, *J. Electrochem Soc.*, 143 (1996) 394.
- [85] J. Xu, C. Jia, B. Cao, W. F. Zhang, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 8044.
- [86] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976) 203.
- [87] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chemica Scandinavica*, 22 (1968) 1822.
- [88] J. D. Bierlein, H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am*, B6 (1989) 622.
- [89] G. D. Stucky, M. L. F. Philips, T. E. Gier, *Chem. Mater.*, 1 (1989) 492.
- [90] K. W. Godfery, P. A. Thomas, B. E. Watts, *Mater. Sci. Engin.*, B9 (1991) 479.
- [91] L. Carrion, J. P. Girardeau-Montaut, *Optics Comm.*, 152 (1998) 347.
- [92] A. Garachi, A. Arie, A. Skliar, G. Rosenman, *Opt. Lett.*, 23 (1998) 1739.
- [93] M. L. Phillips, T. E. Gier, M. M. Eddy, N. L. Keder, G. D. Stucky, J. D. Bierlein, *J. State ion.*, 32-33 (1989) 147.
- [94] D. R. Allan, R. J. Nelmes, *J. Phys. Condens. Matter.*, 8 (1996) 2337.
- [95] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, A. J. Schultz, *Mater. Res. Bull.*, 30 (1995) 1341.
- [96] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.*, 21 (1984) 537.
- [97] W. M. Reiff, J. H. Zhang, C. C. Torardi, *J. Solid State Chem.*, 62 (1986) 231.
- [98] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 71 (1987) 349.
- [99] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Power Sources*, 26 (1989) 403.

- [100] G. A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, New York (2004) 451.
- [101] J. B. Goodenough, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311 (1998) 1.
- [102] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2581.
- [103] A. Nadiri, C. Delmas, *C. R. Acad. Sci.*, C304 (1987) 415.
- [104] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 22 (1987) 631.
- [105] C. Delmas, A. Nadiri, J. L. Souberyrroux, *Solid State Ionics.*, 28-30 (1988) 419.
- [106] A. Aatiq, Thèse de doctorat, 1997, fac. Sci. Ben M'Sik.
- [107] J. Y. Luo, L. J. Chen, Y. J. Zhao, P. He, Y. Y. Xia, *J. Power Sources* 194 (2009) 1075.
- [108] J. Y. Luo, Y. Y. Xia, *J. Power Sources*, 186 (2009) 224.
- [109] A. Aatiq, C. Delmas, A. El Jazouli, P. Gravreau, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 23 (1998) 121.
- [110] A. Aatiq, C. Delmas, A. El Jazouli, *J. Solid State Chem.*, 158 (2001) 169.
- [111] S. Patoux, G. Rousse, J. B. Leriche, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 2084.
- [112] I. Belharouak, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 648.



# Chapitre II

*Influence de l'enrobage sur les performances électrochimiques de l'oxyphosphate de titane*  
 *$Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$*

## Introduction

Des recherches bibliographiques ont révélé que l'étude des performances électrochimiques de l'oxyphosphate de titane  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  n'a jamais été envisagée à ce jour.

L'inconvénient majeur de ce type de phosphate est sa faible conductivité électronique, ce qui constitue un handicap pour une éventuelle utilisation dans les batteries Li-ion.

Beaucoup d'efforts ont été accomplis dans la perspective de contourner cet inconvénient. L'une des méthodes utilisées est la technique de revêtement (enrobage) [1-3].

L'enrobage par le carbone améliore les propriétés de conductivité électronique du matériau mais également dans une certaine mesure, les propriétés de conductivité ionique en diminuant la taille des grains [4-6].

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de l'enrobage sur les performances électrochimiques de l'oxyphosphate de titane  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  dans le but de stabiliser sa capacité.

## II.1- Méthodes de synthèse

### 1.1- Elaboration de $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ par coprécipitation

Nous avons utilisé la méthode de coprécipitation décrite pour les oxyphosphates de titane [7]. La préparation se fait à partir d'une solution de  $\text{TiCl}_4$  (99% Fluka) stabilisée dans l'éthanol (I), d'une solution aqueuse de nitrate de lithium  $\text{LiNO}_3$  (1M) (99% Aldrich) (II), d'une solution aqueuse de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1M) (99% Fluka) (III) et d'une solution aqueuse de phosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (1M) (99% Fluka) (IV). L'ajout, goutte à goutte, de la solution (I) au mélange des trois solutions (II), (III) et (IV), sous agitation magnétique pendant 1h, conduit à la formation d'un précipité. Le mélange obtenu est évaporé sous rotavapeur à 45 °C jusqu'à l'évaporation totale de la solution. Le résidu obtenu est

ensuite étuvé à 105°C. Après broyage, la poudre est mise dans une nacelle en alumine et portée progressivement à 400 °C pendant 5h. Ce traitement permet la décomposition du phosphate d'ammonium  $(NH_4)_2HPO_4$  et le dégagement de  $H_2O$  et  $NO_2$ . Le produit est ensuite calciné à 900 °C pendant 12h sous air. La poudre obtenue est très fine et de couleur verte claire et sera référencée dans la suite par **LNTP**.

## 1.2- Enrobage de $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$

Cette technique consiste à mélanger une partie de la phase préparée avec 5% en masse de polyéthylène glycol (PEG) dans une solution d'acétone, puis les broyé dans un mortier en agate jusqu'à évaporation de l'acétone. Le mélange obtenu est introduit dans une nacelle en alumine chauffée à 500°C pendant 6h sous atmosphère contrôlé de  $CO/CO_2$  (50:50). La poudre obtenue est de couleur grise référencée **LNTP/C**.

**Remarque :** Nous signalons que nous avons essayé de mélanger le PEG avec les produits de départ et les traiter sous atmosphère contrôlée de  $CO/CO_2$ , mais les diffractogrammes X montrent toujours un mélange des phases d'oxydes de titane (Rutile, Anatase et Brookite).

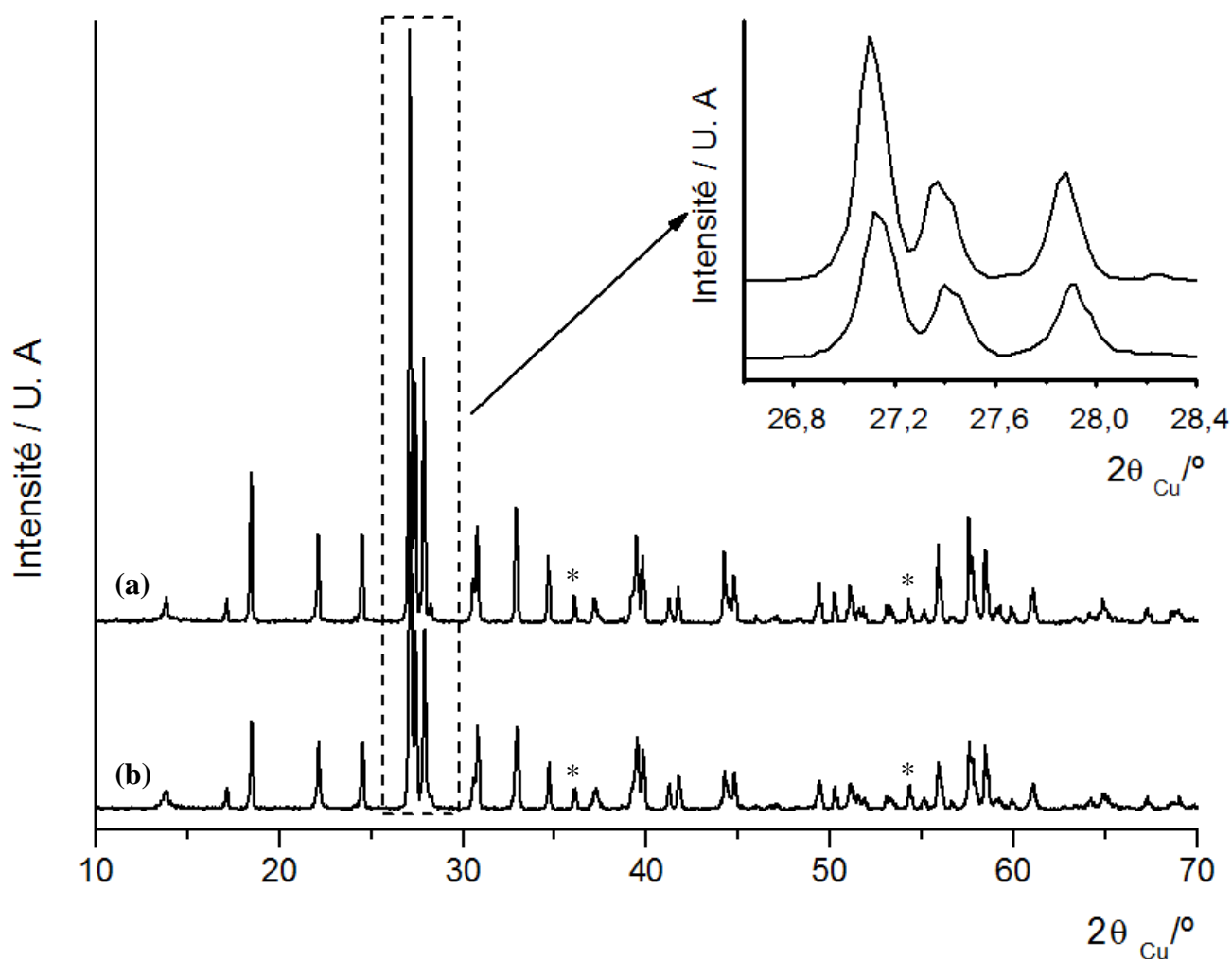
## II.2- Etude structurale

### 2.1- Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des matériaux LNTP et LNTP/C sont reportés sur la **Figure II.1**. Ils ont été enregistrés à température ambiante.

L'analyse de ces diffractogrammes indique que ces composés cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$  par isotypie avec  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  [8]. En comparant les deux diffractogrammes, nous n'observons aucune variation significative de la position des raies entre les deux composés. Chaque diffractogramme contient aussi deux raies supplémentaires de faibles intensités aux valeurs  $2\theta = 36,01^\circ$  et  $2\theta = 54,30^\circ$ . Ces raies sont attribuées à  $TiO_2$  rutile. Aucune raie du carbone n'a été observée sur le diffractogramme de LNTP/C, cela implique que le carbone résiduel est à l'état amorphe, du fait que la coloration de LNTP/C est grise.

Il apparaît donc très difficile, aux premiers abords, de distinguer entre les deux composés par diffraction des rayons X. Pour déterminer précisément leur structure, nous avons entrepris l'étude structurale détaillée par la méthode de Rietveld.



**Figure II.1.** Diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  (a) sans carbone (LNTP) et (b) avec carbone (LNTP/C). Les pics associés à la phase  $\text{TiO}_2$  rutile sont indiqués par \*.

## 2.2- Affinements structurale par la méthode de Rietveld

L'affinement structural de LNTP et LNTP/C a été réalisé, à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre, par la méthode de Rietveld [9] en utilisant le programme Fullprof [10]. Il faut noter que l'affinement de ces diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé en considérant la présence de deux phases,  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  et  $\text{TiO}_2$  rutile.

Tout d'abord, l'affinement par la méthode de Le Bail (sans considérer un modèle structural) a permis de déterminer les paramètres de la maille et ceux de la fonction de profil de type pseudo-Voigt utilisée pour décrire la forme des raies de diffraction.

Ensuite, les affinements structuraux ont été menés en considérant les positions atomiques de  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  déterminé par Manoun et al [11]. Le site **2a** est entièrement occupé par le lithium alors que le site **2b** est partiellement occupé par le nickel. Les atomes de titane, de phosphore et d'oxygène occupent les sites **4e**.

L'affinement final, après la libération de tous les paramètres structuraux, conduit à des facteurs de fiabilité satisfaisants pour les deux matériaux. Avec la présence de 1,5 % de  $\text{TiO}_2$  rutile comme impureté dans les deux diffractogrammes.

Les **Tableaux II.1** et **II.2** résument les principaux paramètres déduits du calcul d'affinement, ainsi que la distribution cationique et les coefficients d'agitation thermique des deux composés.

La **Figure II.2** présente les comparaisons entre les diffractogrammes des rayons X observés et calculés ainsi que leurs différences. Les distances interatomiques de LNTP sont rassemblées dans le **Tableau II.3**.

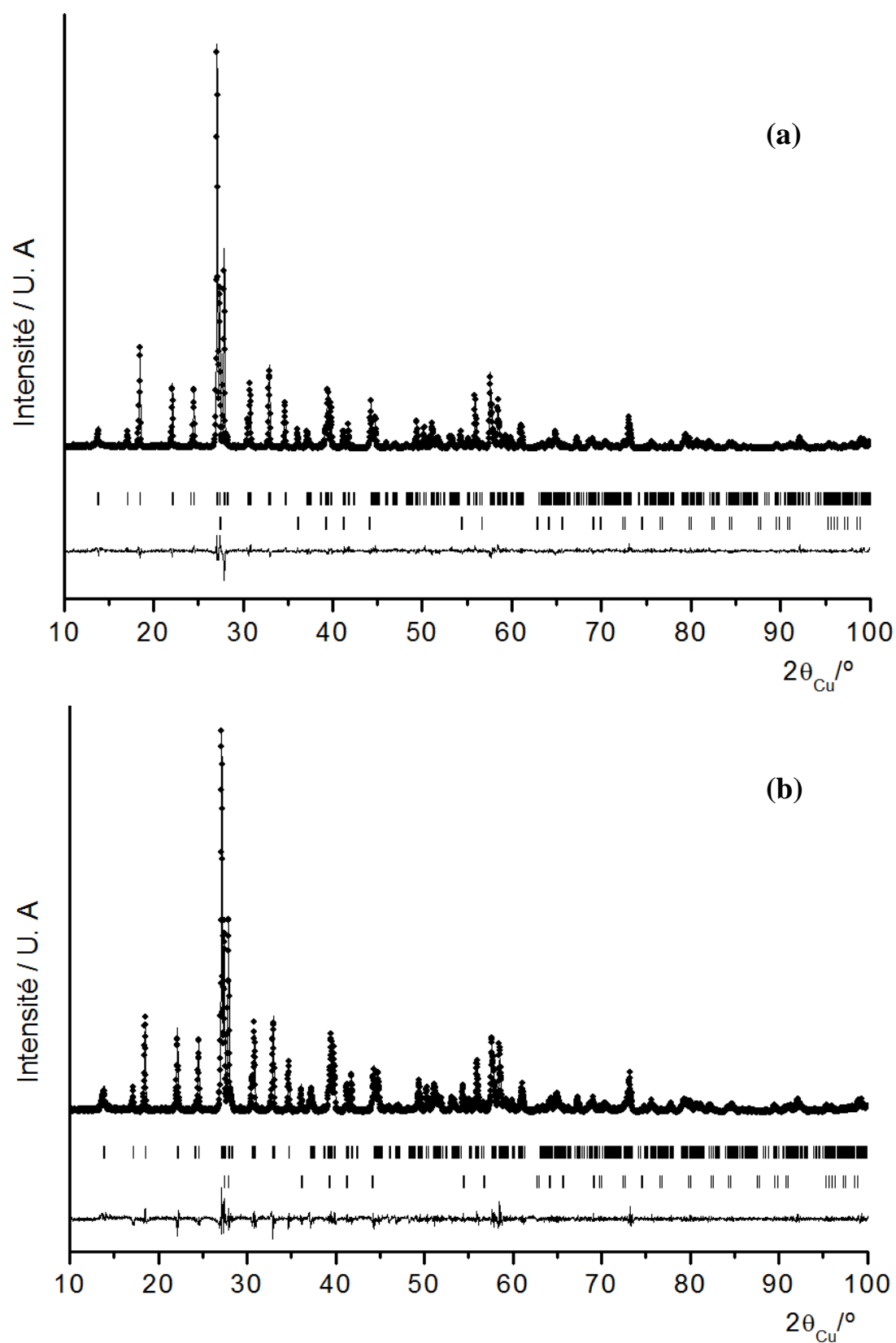
Le dépouillement et l'indexation des diffractogrammes X de LNTP et LNTP/C sont donnés en annexe 1.

**Tableau II.1.** Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité pour LNTP.

Li <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,25</sub> TiOPO <sub>4</sub> (LNTP)						
Groupe d'espace : P2 <sub>1</sub> /c			Système cristallin : Monoclinique			
a = 6,3964(2) Å			b = 7,2601(3) Å			
c = 7,3676(2) Å			β = 90,3447(5) °			
Atome	Site	Positions de Wyckoff			B (Å <sup>2</sup> )	Occupation
		x	y	z		
Li	2a	0	0	0	0,98(3)	1
Ni	2b	½	0	0	0,29(2)	0,5
Ti	4e	0,7547(9)	0,2217(3)	0,3338(3)	0,43(1)	1
P	4e	0,2498(3)	0,1313(5)	0,3739(4)	0,72(2)	1
O (1)	4e	0,7501(4)	0,1644(9)	0,1153(2)	0,18(1)	1
O (2)	4e	0,7415(6)	0,0028(5)	0,7892(4)	0,18(1)	1
O (3)	4e	0,2563(3)	0,4891(6)	0,0445(6)	0,18(1)	1
O (4)	4e	0,4522(2)	0,2506(1)	0,8801(8)	0,18(1)	1
O (5)	4e	0,9514(5)	0,7457(1)	0,1457(2)	0,18(1)	1
Conditions expérimentales:						
Température					300 K	
Domaine angulaire					10° ≤ 2θ ≤ 100°	
Le pas (2θ)					0,02°	
Décalage du zéro (2θ)					-0,0384(2)	
Nombre de paramètres affinés					51	
Paramètres de Profil:						
PV = ηL+ (1- η) G					η = 0,4919(1)	
Paramètres de Half-width : U = 0,063(5) ; V = - 0,044(3) ; W = 0,017(6)						
Facteurs de reliabilité: R <sub>F</sub> = 2,7 % ; R <sub>B</sub> = 3,1 % ; R <sub>p</sub> = 8,84 % ; R <sub>wp</sub> = 12,7 % ; cR <sub>p</sub> = 11,2 % et cR <sub>wp</sub> = 15,3 %						

**Tableau II.2.** Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité pour LNTP/C.

Li <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,25</sub> TiOPO <sub>4</sub> /C (LNTP/C)						
Groupe d'espace : P2 <sub>1</sub> /c			Système cristallin : Monoclinique			
a = 6,3967(6) Å			b = 7,2605(5) Å			
c = 7,3665(4) Å			β = 90,3431(5) °			
Atome	Site	Positions de Wyckoff			B (Å <sup>2</sup> )	Occupation
		x	y	z		
Li	2a	0	0	0	1,05(1)	1
Ni	2b	½	0	0	0,40(3)	0,5
Ti	4e	0,7551(6)	0,2222(9)	0,3338(7)	0,75(8)	1
P	4e	0,2499(2)	0,1319(5)	0,3742(6)	0,81(3)	1
O (1)	4e	0,7488(1)	0,1612(3)	0,1123(3)	0,16(2)	1
O (2)	4e	0,7403(1)	0,0027(3)	0,7904(2)	0,16(2)	1
O (3)	4e	0,2520(4)	0,4876(9)	0,0451(6)	0,16(2)	1
O (4)	4e	0,4458(2)	0,2455(3)	0,8743(1)	0,16(2)	1
O (5)	4e	0,9521(5)	0,7411(3)	0,1394(1)	0,16(2)	1
Conditions expérimentales:						
Température					300 K	
Domaine angulaire					10° ≤ 2θ ≤ 100°	
Le pas (2θ)					0,02°	
Décalage du zéro (2θ)					-0,0472(1)	
Nombre de paramètres affinés					51	
Paramètres de Profil:						
PV = ηL+ (1- η) G					η = 0,5494(1)	
Paramètres de Half-width : U = 0,122(3) ; V = - 0,082(7) ; W = 0,019(5)						
Facteurs de reliabilité: R <sub>F</sub> =2,9 % ; R <sub>B</sub> = 3,8 % ; R <sub>p</sub> = 9,6 % ; R <sub>wp</sub> = 13,3 % ; cR <sub>p</sub> = 13,5 % et cR <sub>wp</sub> = 16,8 %						



**Figure II.2.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (•) et calculé (—) de (a) LNTP et (b) LNTP/C.



**Tableau II.3.** Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les groupements  $LiO_6$ ,  $NiO_6$ ,  $TiO_6$  et  $PO_4$  de la structure de LNTp.

<b>LiO<sub>6</sub></b>	<b>O(1)</b>	<b>O'(1)</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(5)</b>	<b>O(5)</b>
<b>O(1)</b>	<b>2,14(1)</b>	180,0(2)	73,3(1)	107,5(3)	100,1(1)	80,1(2)
<b>O'(1)</b>	4,27(2)	<b>2,14(1)</b>	107,5(3)	73,3(1)	80,1(2)	100,1(1)
<b>O(2)</b>	2,61(1)	3,57(3)	<b>2,29(2)</b>	180,0(2)	102,6(3)	77,6(2)
<b>O(2)</b>	3,57(3)	2,61(1)	4,55(2)	<b>2,29(2)</b>	77,6(2)	102,6(3)
<b>O(5)</b>	3,28(1)	2,72(2)	3,45(2)	2,76(3)	<b>2,12(1)</b>	180,0(2)
<b>O(5)</b>	2,72(2)	3,28(1)	2,76(3)	3,45(2)	4,24(1)	<b>2,12(1)</b>
<b>NiO<sub>6</sub></b>	<b>O(1)</b>	<b>O'(1)</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(4)</b>	<b>O(4)</b>
<b>O(1)</b>	<b>2,16(2)</b>	180,0(2)	74,7(2)	105,5(3)	80,1(3)	99,6(1)
<b>O'(1)</b>	4,30(1)	<b>2,16(2)</b>	105,5(3)	74,7(2)	99,6(1)	80,1(3)
<b>O(2)</b>	2,61(1)	3,45(2)	<b>2,12(3)</b>	180,0(2)	76,5(1)	103,4(2)
<b>O(2)</b>	3,45(2)	2,61(1)	4,29(2)	<b>2,12(3)</b>	103,4(2)	76,5(1)
<b>O(4)</b>	2,75(2)	3,28(1)	2,64(2)	3,36(3)	<b>2,07(1)</b>	180,0(2)
<b>O(4)</b>	3,28(1)	2,75(2)	3,36(3)	2,64(2)	4,14(1)	<b>2,07(1)</b>
<b>TiO<sub>6</sub></b>	<b>O(1)</b>	<b>O'(1)</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(3)</b>	<b>O(4)</b>	<b>O(5)</b>
<b>O(1)</b>	<b>1,69(3)</b>	172,4(3)	98,6(1)	99,9(2)	98,6(2)	99,6(1)
<b>O'(1)</b>	3,95(1)	<b>2,26(1)</b>	75,4(2)	87,5(2)	79,6(3)	81,8(3)
<b>O(2)</b>	2,85(1)	2,61(1)	<b>2,04(2)</b>	160,9(4)	80,6(1)	89,4(3)
<b>O(3)</b>	2,75(2)	2,88(3)	3,86(2)	<b>1,89(1)</b>	90,9(2)	93,4(1)
<b>O(4)</b>	2,80(2)	2,75(2)	2,64(2)	2,74(3)	<b>1,98(1)</b>	160,5(3)
<b>O(5)</b>	2,72(1)	2,72(2)	2,76(3)	2,64(2)	3,84(1)	<b>1,87(2)</b>
<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>O(2)</b>	<b>O(3)</b>	<b>O(4)</b>	<b>O(5)</b>		
<b>O(2)</b>	<b>1,58(1)</b>	110,9(3)	106,3(2)	110,6(2)		
<b>O(3)</b>	2,60(1)	<b>1,56(2)</b>	109,8(2)	109,1(1)		
<b>O(4)</b>	2,53(1)	2,57(2)	<b>1,55(3)</b>	111,7(2)		
<b>O(5)</b>	2,61(3)	2,55(1)	2,62(2)	<b>1,57(2)</b>		

### 2.3- Description structurale de $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$

La structure de  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  (Figure II.3 et Figure II.4) est formée par un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  liés par les sommets. Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont liés par les sommets et forment des chaînes infinies  $\text{Ti-O-Ti-O-}$  parallèlement à l'axe **c** (Figure II.5). Chaque octaèdre  $\text{TiO}_6$  partage quatre sommets de son plan de base avec quatre tétraèdres  $\text{PO}_4$ .

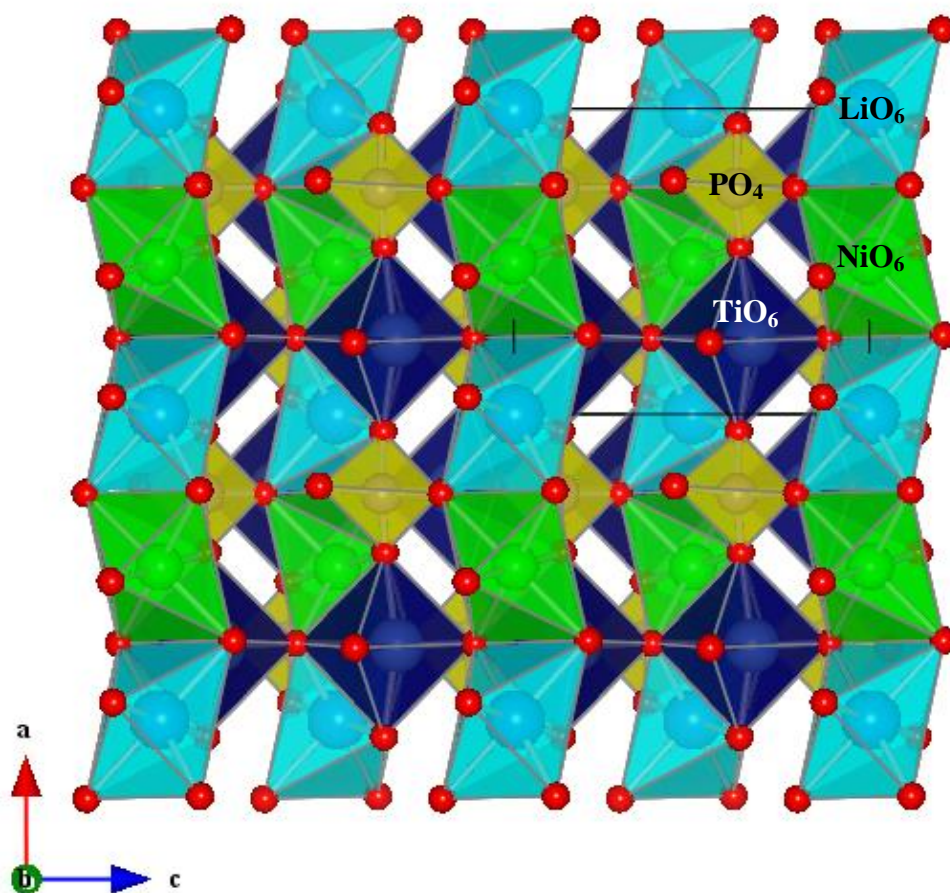
L'atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène  $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4$  et  $\text{O}_5$  formant un octaèdre distordu. Les distances  $\text{Ti-O}_i$  ( $i = 2, 3, 4$  et  $5$ ) du plan de base varient entre 1,87 et 2,04 Å et les angles sont compris entre 75,4 et 172,4° (Tableau II.3). Les atomes d'oxygène  $\text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4$  et  $\text{O}_5$  appartiennent également aux tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Par contre les deux atomes  $\text{O}_1$  et  $\text{O}'_1$  ne participent pas au tétraèdre du phosphore, d'où l'appellation oxyphosphate. Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont liés par les sommets  $\text{O}_1$  et  $\text{O}'_1$  et forment des chaînes infinies avec alternance de liaisons  $\text{Ti-O}$  courtes ( $\sim 1,69$  Å) et longues ( $\sim 2,26$  Å).

Les octaèdres de nickel  $\text{NiO}_6$  sont isolés les uns des autres avec une distance  $\text{Ni-Ni}$  de l'ordre de 5,20 Å. Chaque octaèdre  $\text{NiO}_6$  partage deux faces opposées avec deux octaèdres  $\text{TiO}_6$  appartenant à deux chaînes différentes (Figure II.6). Il se situe du côté de deux liaisons  $\text{Ti-O}_1$  longues. La face commune  $\text{O}_1, \text{O}_2$  et  $\text{O}_5$  située du côté de la liaison  $\text{Ti-O}_1$  longue, donne naissance à un site de taille compatible avec les ions de transition  $\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \dots$ . Par contre, l'autre site impliquant la face  $\text{O}_1, \text{O}_3$  et  $\text{O}_4$  située du côté de la courte liaison  $\text{Ti-O}_1$  est trop petit pour accueillir d'autres cations de rayons ioniques voisins de celui de  $\text{Ni}^{2+}$  (0,69 Å [12]). Les distances  $\text{Ni-O}$  varient de 2,07 à 2,16 Å.

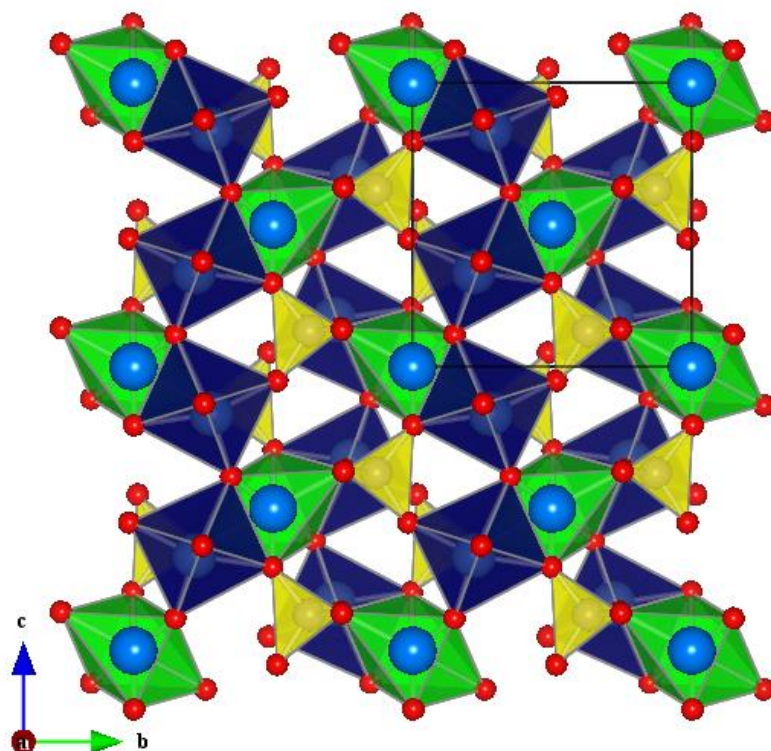
Les octaèdres de lithium  $\text{LiO}_6$  partagent des arêtes avec les octaèdres  $\text{NiO}_6$  et forment des chaînes infinies  $-\text{LiO}_6-\text{NiO}_6-\text{LiO}_6-\text{NiO}_6-$  selon l'axe **a**. Chaque octaèdre  $\text{NiO}_6$  partage deux faces opposées avec deux octaèdres  $\text{TiO}_6$  appartenant à deux chaînes différentes (Figure II.3). Les distances  $\text{Li-O}$  varient de 2,12 à 2,29 Å.

Les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont peu distordus. Ils sont isolés les uns des autres et partagent leurs sommets avec les octaèdres  $\text{TiO}_6$ . Les distances P-O varient de 1,55 à 1,58 Å et les angles O-P-O sont compris entre 106,3 et 111,7°.

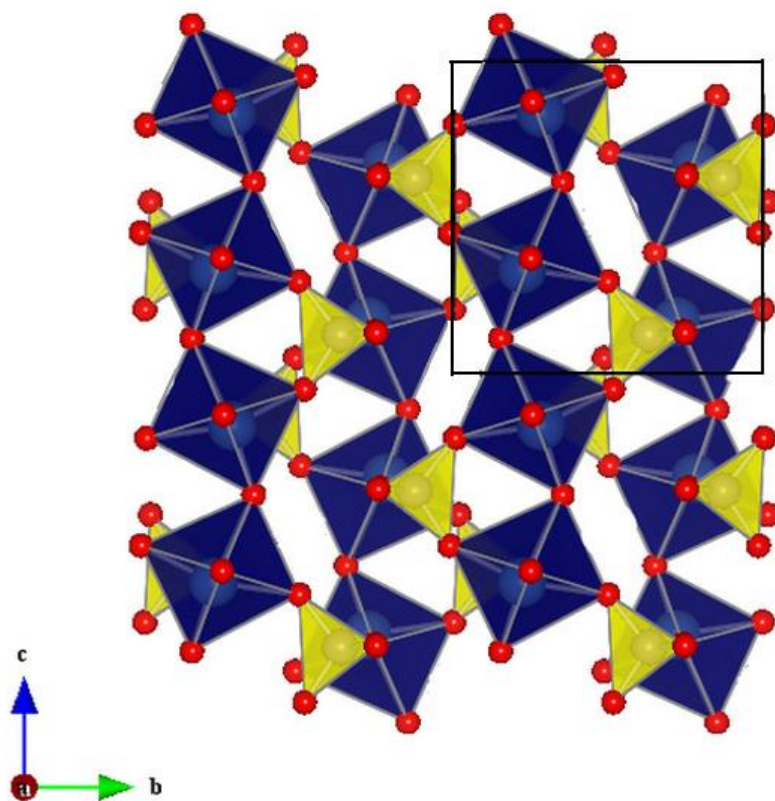
Les valeurs des principales distances interatomiques de LNTP sont voisines de celles trouvées habituellement dans les autres oxyphosphates (Tableau II.4).



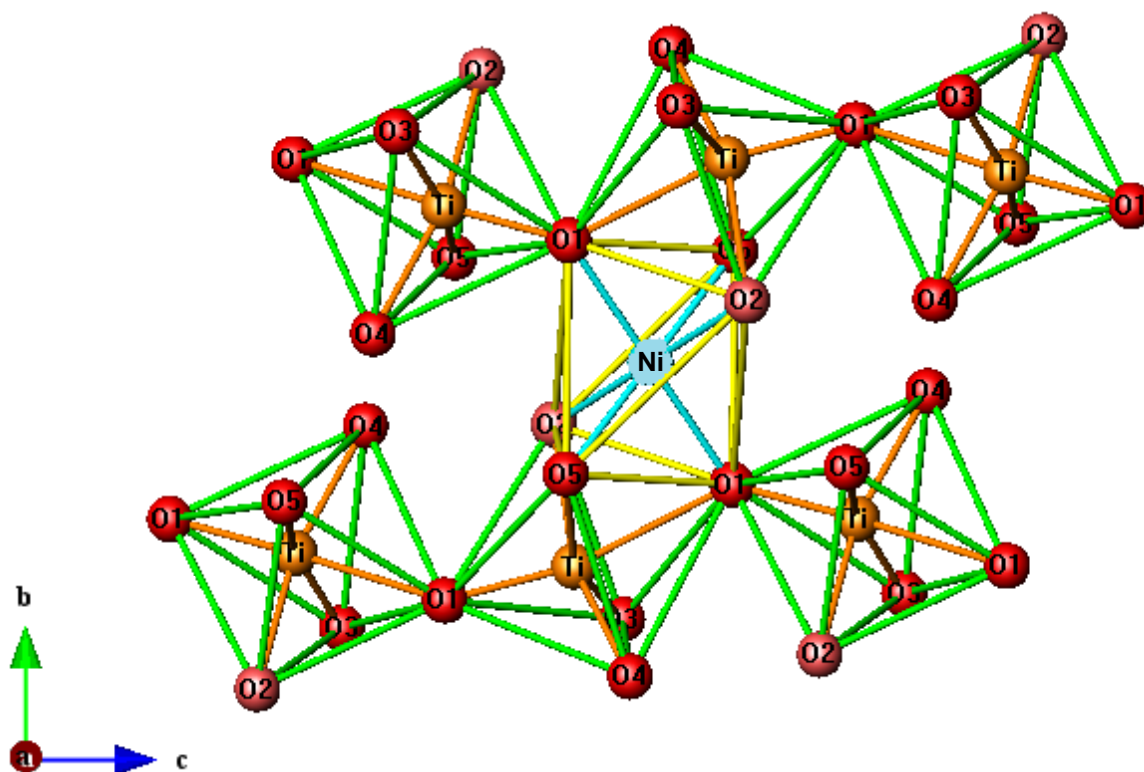
**Figure II.3.** Structure de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  vue selon la direction  $[010]$ .



**Figure II.4.** Structure de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  vue selon la direction [100].



**Figure II.5.** Enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  selon l'axe c, dans l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ .



**Figure II.6.** Enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  et  $\text{NiO}_6$  dans l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ .

**Tableau II.4.** Principales distances interatomiques dans quelques oxyphosphates de titane.

Composé	Distances Ti-O (Å) dans les chaînes -Ti-O-Ti-O-	Distances Ti-O (Å) équatoriales	Distances M-O (Å) (M = Co, Zn, Ni, Fe et Cu)	Distances Li-O (Å)	Distances P-O (Å)	Références
$Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$	1,69 ; 2,26	1,87 – 2,04	2,07 – 2,16	2,12 – 2,29	1,55 – 1,58	<b>Ce travail</b>
$Li_{0,5}Co_{0,25}TiOPO_4$	1,68 ; 2,26	1,86 – 2,03	2,07 – 2,14	2,11 – 2,25	1,56 – 1,58	[13]
$Li_{0,5}Zn_{0,25}TiOPO_4$	1,63 ; 2,26	1,84 – 2,07	2,07 – 2,18	2,13 – 2,38	1,54 – 1,62	[14]
$LiTiOPO_4$	1,70 ; 2,23	1,89 – 2,08		2,04 – 2,19	1,52 – 1,57	[15]
$Ni_{0,5}TiOPO_4$	1,70 ; 2,23	1,88 – 2,10	2,04 – 2,07		1,51 – 1,54	[8]
$Co_{0,5}TiOPO_4$	1,71 ; 2,25	1,88 – 2,13	2,09 – 2,10		1,51 – 1,55	[16]
$Fe_{0,5}TiOPO_4$	1,73 ; 2,22	1,89 – 2,13	2,12 – 2,14		1,50 – 1,53	[17]
$\alpha Cu_{0,5}TiOPO_4$	1,72 ; 2,30	1,89 – 2,09	1,97 - 2,29		1,52- 1,54	[18]

## I.3- Etude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour l'étude de la dynamique moléculaire. Cette technique permet d'apporter des renseignements sur les vibrations des liaisons des différents groupements constituant la structure du matériau étudié. Elle permet aussi de caractériser le carbone présent dans cet oxyphosphate.

Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons d'abord rappeler quelques généralités sur les vibrations des groupements  $PO_4$  e  $TiO_6$ .

### 3.1- Rappels théoriques

#### ➤ Vibrations des groupements $PO_4$

A l'état isolé, le groupement tétraédrique  $(PO_4)^{3-}$  possède une symétrie  $T_d$  et ses modes de vibrations internes, au nombre de quatre, sont de symétries :  $A_1$ , E et deux  $T_2$ . Les représentations irréductibles  $A_1$  et E sont associées respectivement aux modes de vibrations symétriques  $\nu_1$  et  $\nu_2$  tandis que la représentation est associée à la fois aux modes de vibration antisymétriques  $\nu_3$  et  $\nu_4$ . Les modes  $\nu_1(A_1)$  et  $\nu_3(T_2)$  correspondent à des élongations des liaisons P-O alors que  $\nu_2(E)$  et  $\nu_4(T_2)$  correspondent à la déformation angulaire (O-P-O) (Figure II.7).

La théorie des groupes [19] des ions  $(PO_4)^{3-}$  parfaitement tétraédriques, (symétrie  $T_d$ ) conduit à la représentation irréductible suivante :

$$\Gamma_{\text{vib}}(PO_4)^{3-} = A_1 + E + 2T_2$$

Les spectres Raman relatifs aux groupements  $(PO_4)^{3-}$  présentent généralement trois principales régions [20,21] :

1- La première entre  $1100$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  et elle correspond aux modes de vibration de valence des liaisons P-O ( $\nu_1$  et  $\nu_3$ ),  $\nu_3$  se situant vers  $1020\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_1$  au voisinage de  $940\text{ cm}^{-1}$ .

$\nu_1$  : vibration de valence symétrique

$\nu_3$  : vibration de valence antisymétrique

$\nu_2$  : vibration de déformation angulaire symétrique

$\nu_4$  : vibration de déformation angulaire antisymétrique

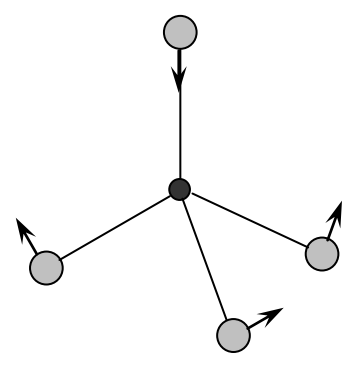
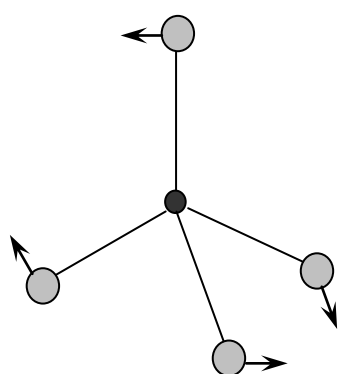
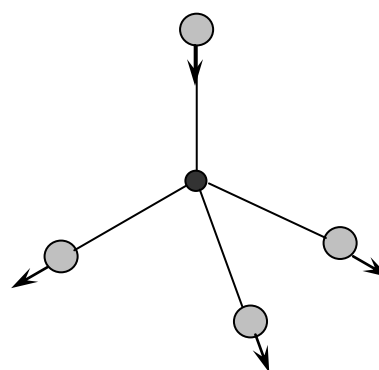
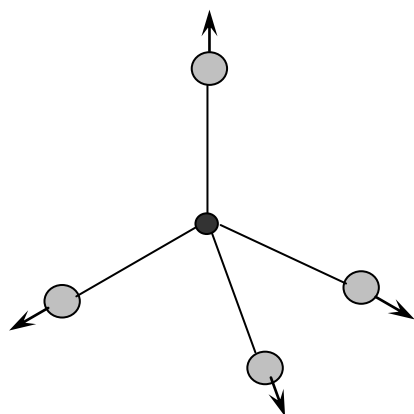
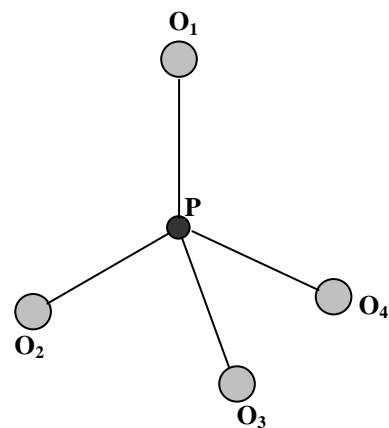


Figure II.7. Modes normaux des vibrations de l'ion  $(PO_4)^{3-}$  isolé ( $T_d$ ).



2- La seconde entre 650 et 400  $cm^{-1}$  et elle correspond aux modes de vibration de déformation des angles O-P-O ( $\nu_2$  et  $\nu_4$ ).  $\nu_2$  se situant vers 420  $cm^{-1}$  et  $\nu_4$  au voisinage de 567  $cm^{-1}$ .

3- La région inférieure à 400  $cm^{-1}$  correspond aux modes de vibration du réseau.

### ➤ Vibrations des groupements $TiO_6$

La théorie des groupes prévoit pour le groupement  $TiO_6$  de symétrie ponctuelle  $O_h$  la représentation suivante :

$$\Gamma_{vib}(TiO_6) = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{2u} + T_{2u}$$

Les modes  $A_{1g}$ ,  $E_g$  et  $T_{2g}$  sont actifs en Raman.

Les groupements  $TiO_6$  sont toujours plus au moins déformés avec des distances Ti-O très variables. Selon les types structuraux, les groupements  $TiO_6$  peuvent être isolés comme dans les phosphates de titane de type structurale Nasicon  $Na_5Ti_2(PO_4)_3$  [22], ou constituer des chaînes comme dans les oxyphosphates de titane  $KTiOPO_4$  [23], ou être liés par les sommets tel que  $BaTiO_3$  [24] ou par des arrêtes comme  $BaTi_4O_9$  [25].

Dans les oxyphosphates de titane, l'octaèdre  $TiO_6$  partage quatre atomes d'oxygène avec quatre groupements  $PO_4$  et les deux autres avec deux octaèdres  $TiO_6$  (chaînes -Ti-O-Ti-O-).

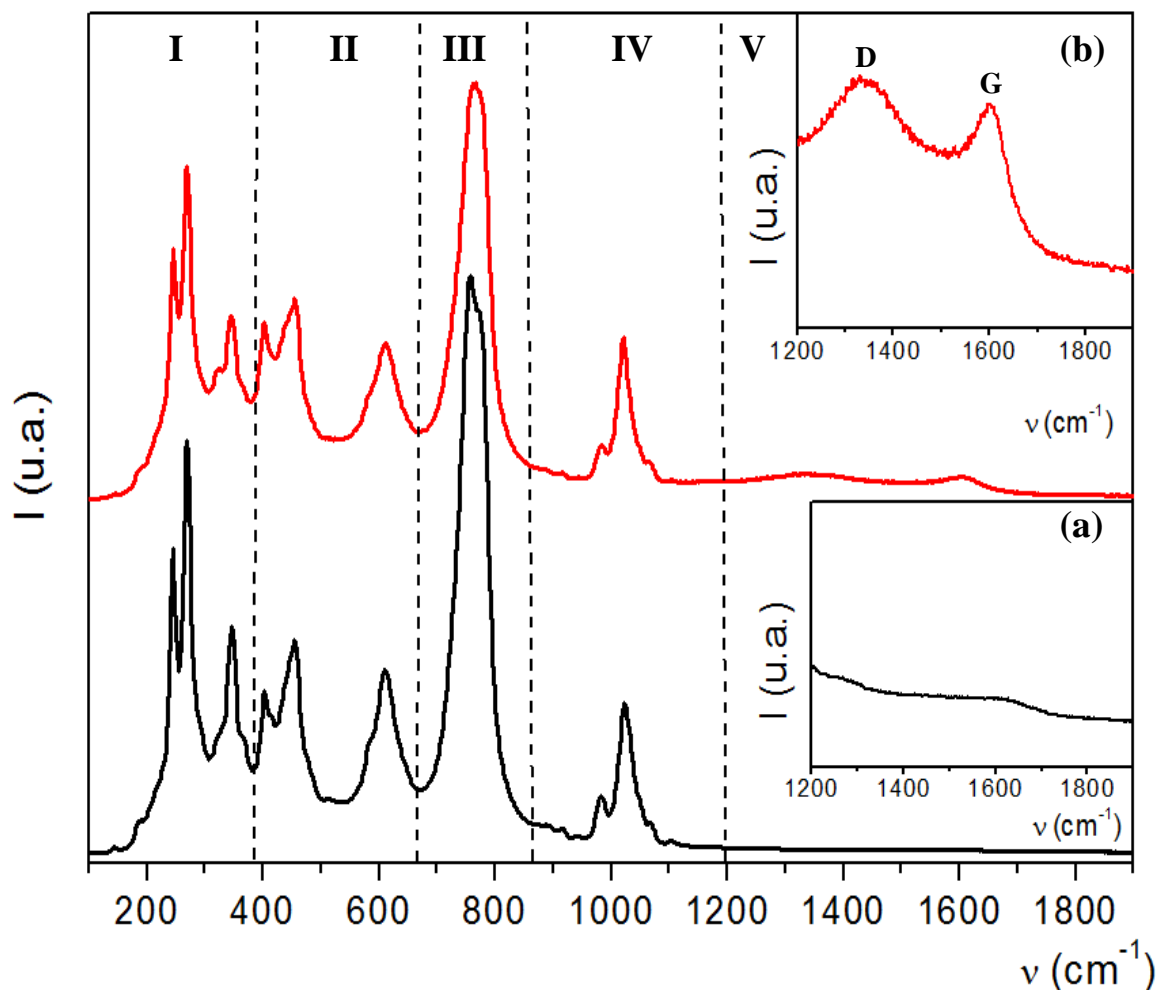
L'analyse bibliographique des spectres Raman de ce type de phosphate [17,26,27] présentent généralement deux principales régions de groupement  $TiO_6$  :

1- La première entre 700 et 850  $cm^{-1}$  et elle correspond aux modes de vibration  $\nu(TiO_6)$  des liaisons Ti-O au sein des chaînes infinies -Ti-O-Ti-O-.

2- La seconde entre 700 et 400  $cm^{-1}$  et elle correspond aux modes de vibration des liaisons Ti-O.

### 3.2- Interprétation des spectres Raman de LNTP et LNTP/C

La **Figure II.8** présente les spectres Raman des composés LNTP et LNTP/C. Entre  $100-1200\text{ cm}^{-1}$ , les spectres sont identiques pour les deux échantillons.



**Figure II.8.** Spectres Raman des oxyphosphates (a) LNTP et (b) LNTP/C.

Cinq domaines d'absorption sont observés :

➤ **Domaine I :  $100-380\text{ cm}^{-1}$**

Les bandes situées dans ce domaine sont attribuées aux modes de vibration de réseau (ou vibration externes). Elles se décomposent en modes de translation des ions  $Ni^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $PO_4^{3-}$  et de rotations des groupement  $PO_4^{3-}$ .

➤ **Domaine II : 380- 660  $cm^{-1}$**

Les bandes situées dans cette zone correspondent d'une part aux vibrations de déformation angulaire  $\nu_2$  et  $\nu_4$  associées aux modes symétrique, et antisymétrique de O-P-O, et d'autre part aux vibrations des liaisons Ti-O.

➤ **Domaine III : 660- 860  $cm^{-1}$**

La bande très intense observée vers  $765\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de l'ensemble des liaisons Ti-O au sein des chaînes infinies -Ti-O-Ti-O-.

➤ **Domaine IV : 860- 1200  $cm^{-1}$**

Les bandes dans cette région sont attribuées aux vibrations de valence ( $\nu_1$  et  $\nu_3$ ) des liaisons P-O de groupement  $(PO_4)^{3-}$ .

➤ **Domaine V : 1200- 1900  $cm^{-1}$**

Deux larges bandes, centrées sur  $1345\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sont observées uniquement sur le composé enrobé (Figure II.8). C'est deux bandes montrent la présence du carbone graphitique [28,29].

Pour le carbone graphitique monocristallin, appartenant au groupe de symétrie  $D_{6h}$ , la théorie des groupes n'autorise en Raman qu'un seul mode de vibration  $E_{2g}$ . Les mouvements associés à ce mode sont des mouvements de vibration dans le plan des atomes. La bande est observée à  $1575\text{ cm}^{-1}$  [28].

Pour d'autres carbones, comme les carbones amorphes, deux bandes sont généralement observées: l'une à  $1580\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $1350\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de type graphite (dit type G) qui correspond à un carbone ordonné. La deuxième bande à  $1350\text{ cm}^{-1}$  (dit type D) correspond aux imperfections du réseau graphitique [28,29]. Ces deux bandes sont associées aux propriétés structurales et physiques des carbones : plus la graphitisation du carbone est élevée, plus la bande située à  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  est intense par rapport à l'autre bande.

Dans notre matériau, la bande située à  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  correspond à la raie G associée au mode  $E_{2g}$  du carbone graphite ordonné, et la bande large située à  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$  correspond à la raie D associée aux imperfections du réseau graphitique [28,29].

Nous pouvons conclure que le carbone introduit dans LNTP/C est à la surface des particules, et le revêtement carboné de ce matériau est constitué de carbone graphitique amorphe.

Les résultats de l'attribution des différentes bandes observées dans les spectres Raman de deux composés sont données dans le **Tableau II.5**.

**Tableau II.5.** Fréquences des vibrations Raman (en  $cm^{-1}$ ) observées et leurs attributions pour LNTP et LNTP/C.

<b>LNTP</b>	<b>LNTP/C</b>	<b>Attribution</b>
244	245	Translations des ions $Ni^{2+}$ , $Ti^{4+}$ , $PO_4^{3-}$ et rotations des groupement $PO_4^{3-}$ .
268	268	
320	320	
345	346	
365	365	
403	403	Vibrations de déformations angulaires $\delta(O-P-O)$ , $\nu_2(E)$ et $\nu_4(T_2)$ et vibrations des liaisons Ti-O
454	454	
581	582	
610	611	
765	767	Vibrations des chaînes -Ti-O-Ti-O-
981	982	Vibrations de valence de la liaison P-O $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(T_2)$
1021	1022	
1067	1068	
-----	1345	Mode des imperfections du réseau graphitique
	1600	Mode $E_{2g}$ du graphite ordonné

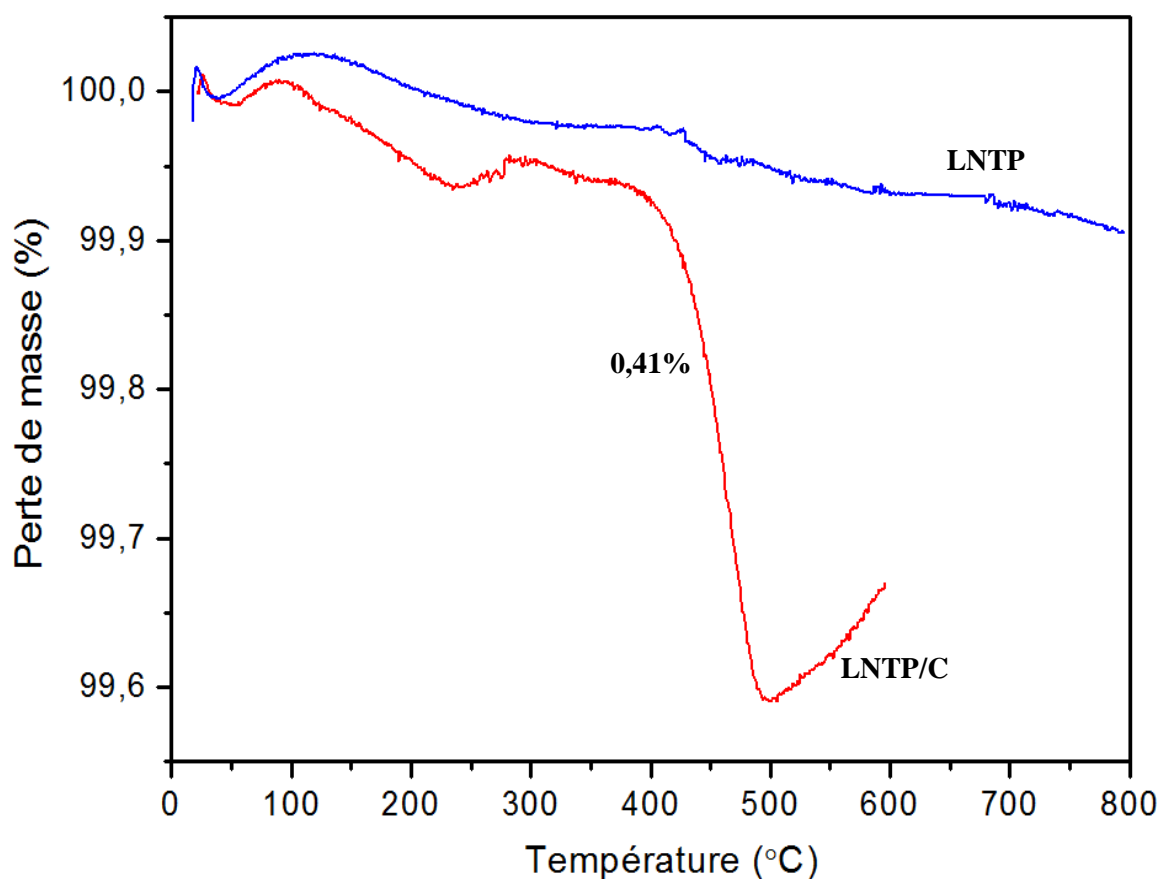
## II.4- Etude par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes thermogravimétriques, obtenues sous atmosphère d'oxygène par chauffage à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ , sont données à la **Figure II.9**.

La courbe ATG du LNTP ne montre aucune variation significative et la perte en masse de 0,1% est due à l'évaporation de l'eau adsorbée à la surface.

Pour LNTP/C, on observe une perte de masse d'environ de 0,41% entre  $400^{\circ}\text{C}$  et  $500^{\circ}\text{C}$ , correspondant très certainement au dégagement du carbone sous forme de  $\text{CO}_2$ . Suite à la combinaison du carbone résiduel avec l'oxygène.

Cette étude confirme la présence du carbone dans l'oxyphosphate LNTP/C avec un pourcentage de 0,41 %.



**Figure II.9.** Thermogrammes obtenus pour les deux matériaux LNTP et LNTP/C.

**Remarque :** Nous signalons que nous avons essayé de mélanger l'oxyphosphate LNTP avec différents pourcentages de PEG (30%, 20% et 10 %). La quantité de carbone obtenue est de l'ordre de 0,41% à 0,43%. Cela montre que seule une quantité de 0,4% de PEG s'est transformée en carbone alors que le reste s'est transformé en  $CO_2$ .

## II.5- Caractérisation morphologique et texturale

### 5.1- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans un premier temps, la taille et la morphologie des particules ont été étudiées par Microscopie Électronique à Balayage Haute Résolution. La **Figure II.10** donne une comparaison des clichés MEB obtenus pour les deux matériaux LNTP et LNTP/C.

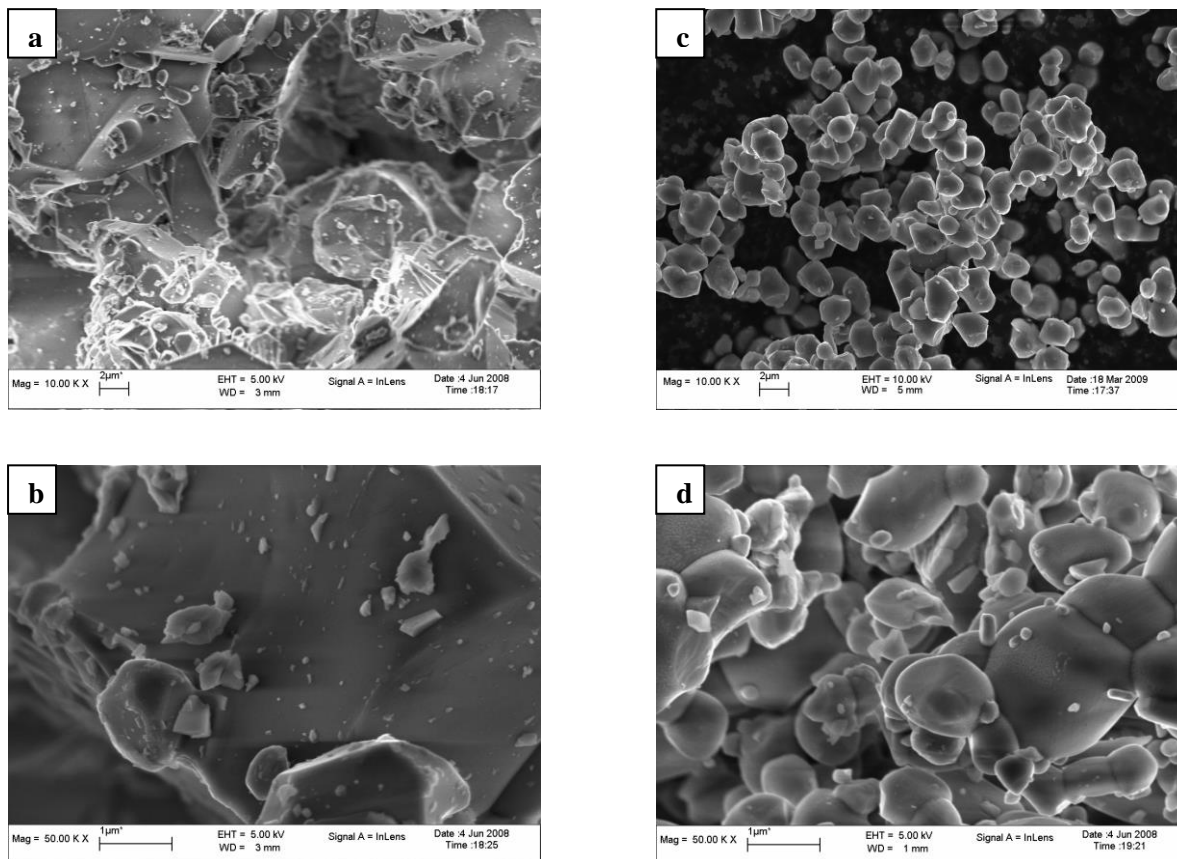
Le composé LNTP est constitué par de particules de morphologies différentes (**Figure II.10 (a)**). Nous observons un mélange de particules de forme prismatique et de forme sphérique. La taille moyenne des particules de forme prismatique est de l'ordre de 1  $\mu m$ . Un agrandissement de l'image permet d'observer que les particules sont plus au moins cristallisées (**Figure II.10 (b)**).

Le matériau LNTP/C se présente sous forme des petits agrégats de petites particules (particules primaires). La taille des agrégats peut être estimée à moins de 2  $\mu m$  (**Figure II.10 (c)**), alors que la taille des particules primaires est d'environ 200-400 nm (**Figure II.10 (d)**).

Cette analyse montre que la phase LNTP présente des particules deux à trois fois plus grosses que celles de la phase LNTP/C. Cette différence provient sûrement de la couche de carbone qui couvre la surface des particules de LNTP/C et empêche leur croissance. Ce phénomène est déjà observé par d'autres auteurs et pour d'autres matériaux [4-6,30]

Dans la perspective de compléter l'étude de la morphologie des grains des oxyphosphates étudiés, et mettre en évidence la couche du carbone enrobant les

particules de LNTP, nous avons eu recours à la Microscopie Électronique à Transmission (MET).



**Figure II.10.** Clichés de Microscopie Electronique à Balayage obtenus pour les matériaux (a,b) LNTP et (c,d) LNTP/C.

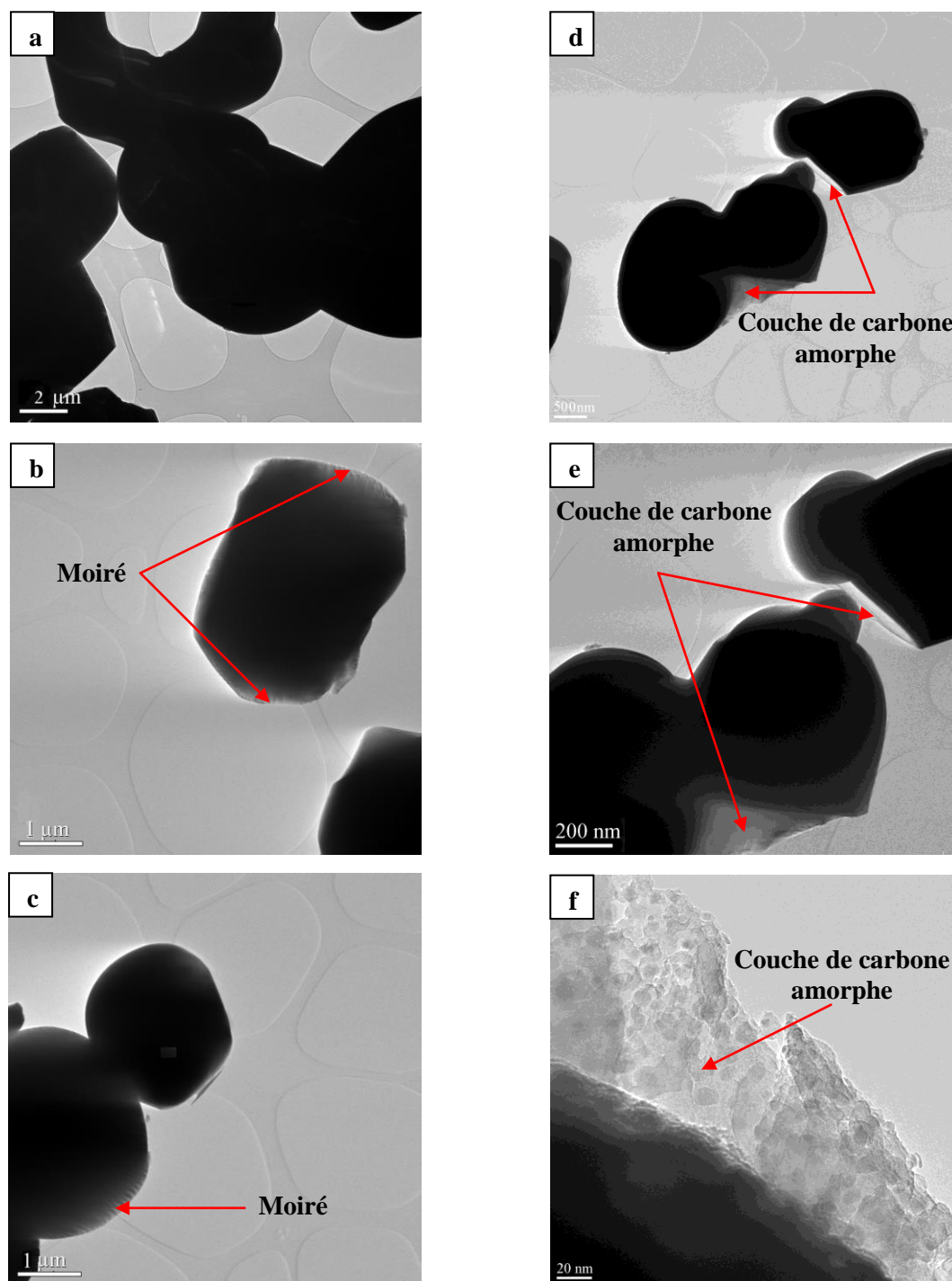
## 5.2- Microscopie électronique à transmission (MET)

La **Figure II.11** donne une comparaison des clichés MET obtenus pour les deux matériaux LNTP et LNTP/C.

En analysant ces clichés, nous remarquons que les particules de LNTP n'ont pas les même tailles, ni les même formes. La taille des particules dépasse 1 μm.

De plus, sur les deux clichés (b) et (c), on note la présence de moirés, ce qui montre la bonne cristallinité de ce matériau.





**Figure II.11.** Clichés de Microscopie Electronique en Transmission des composés :  
(a, b et c) LNTP et (d, e et f) LNTP/C.

L'observation des images MET de LNTP/C montre une distribution homogène. La forme des grains est relativement arrondie.

La taille moyenne des particules du LNTP/C est de l'ordre de 200 nm. La couche de carbone amorphe est observée également sur les clichés MET de LNTP/C. Elle apparaît comme des régions moins sombres (grisâtre) situées en interstitiel entre les grains.

Toutes ces remarques sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et thermogravimétrie. En effet, l'enrobage influe sur la texture et la taille des particules. Il permet d'avoir des particules avec des petites tailles ~ 200 nm.

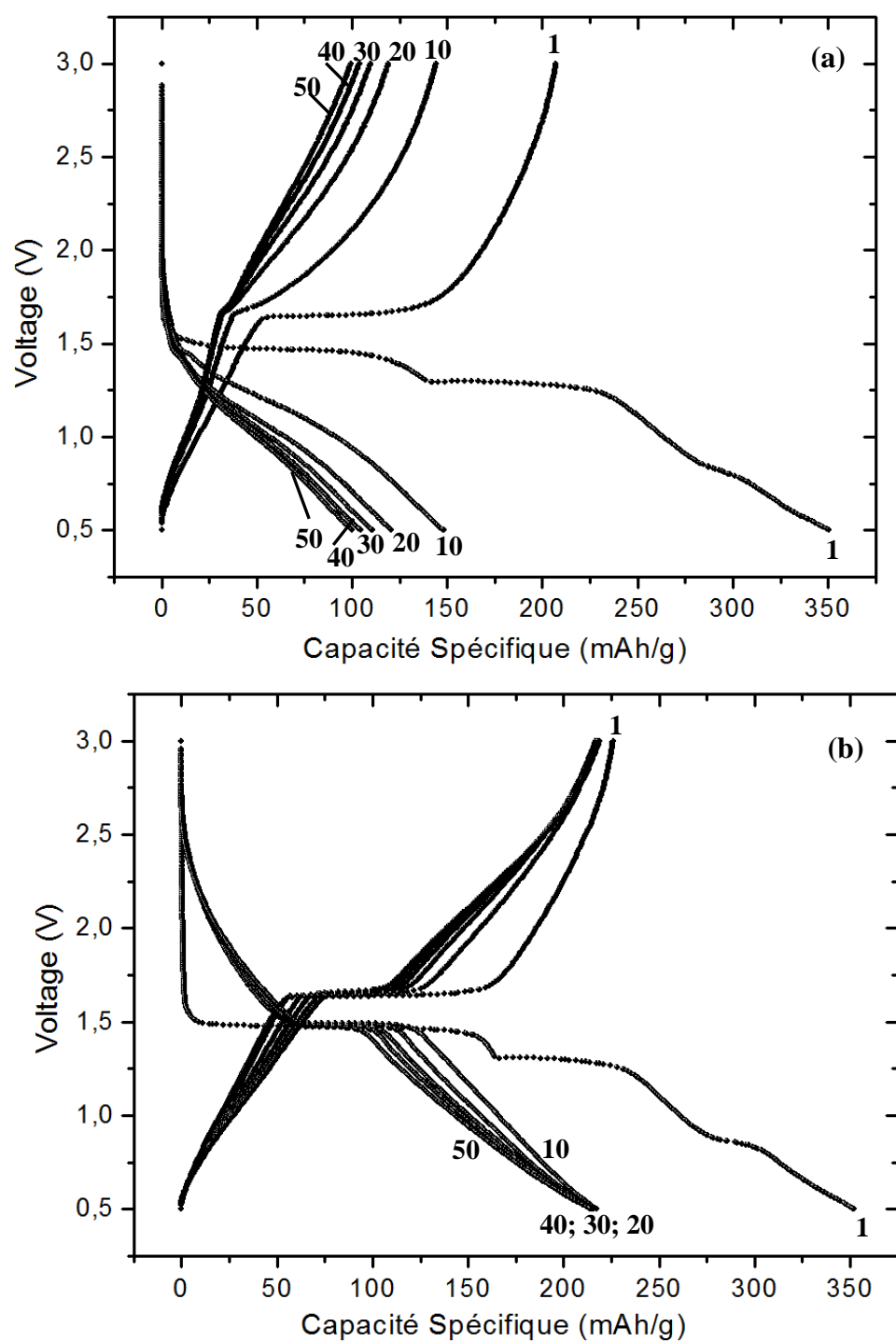
Ces résultats sont très intéressants vue l'importance de l'influence de la taille des particules sur la diffusion des ions lithium au niveau électrochimique. Ce point sera confirmé dans le paragraphe dédié à l'étude électrochimique.

## II.6- Etude électrochimique

Dans cette partie, nous présentons une comparaison des propriétés électrochimiques des deux matériaux LNTP et LNTP/C.

La **Figure II.12** compare la variation du potentiel en fonction de la capacité spécifique pour les deux batteries Li//LNTP et Li//LNTP/C obtenue en mode galvanostatique, à régime constant C/20 (insertion de 1 Li en 20 h) et dans la gamme de potentiel 0,5 - 3,0 V.

Les capacités de la 1<sup>ère</sup> décharge sont très proches pour les deux batteries (~350 mAh.g<sup>-1</sup>). L'analyse des courbes de cette 1<sup>ère</sup> décharge montre la présence de trois plateaux, le 1<sup>er</sup> à 1,48V, le second à 1,30V et le dernier vers 0,86 V. Nous pouvons également noter que la courbe de charge pour les deux échantillons présente un seul plateau vers 1,65V, avec des capacités réversibles de l'ordre de 207 mAh.g<sup>-1</sup> pour LNTP et 225 mAh.g<sup>-1</sup> pour LNTP/C (L'analyse des deux premiers cycles sera présentée en détail dans le chapitre III). Les deux matériaux présentent une capacité irréversible importante (~ 143 mAh.g<sup>-1</sup> pour LNTP et ~127 mAh.g<sup>-1</sup> pour LNTP/C).



**Figure II.12.** Courbes de charge/décharge des batteries : (a) Li//LNTP et (b) Li//LNTP/C, dans la gamme de potentiel 0,5 – 3,0 V sous un régime C/20.

Pour LNTP, on observe une perte très rapide de la capacité réversible jusqu'à 100 mAh/g pour le 50<sup>ème</sup> cycle. Cette perte de capacité est accompagnée d'une disparition du plateau de charge/décharge à partir de 10<sup>ème</sup> cycle.

Pour LNTP/C, les cycles suivants présentent un plateau à 1,48V en décharge et un autre à 1,65 V en charge. En outre, la capacité réversible est stable avec ~1,5 Li<sup>+</sup> échangeables, montrant l'effet positif de l'enrobage des grains de LNTP/C par le carbone.

La formation d'une couche conductrice de carbone sur la surface des particules de LNTP/C (observé par spectroscopie Raman, ATG et MET) permet une amélioration notable des propriétés électrochimiques: nous observons, en effet, un gain de l'ordre de 44 % sur le nombre d'ions lithium échangeables (Tableau II.6). Ce gain de capacité s'explique par une meilleure mobilité des électrons grâce à l'enrobage conducteur de carbone qui crée un réseau électronique entre les grains du matériau actif.

**Tableau II.6.** Comparaison de la capacité décharge/charge et l'efficacité coulombienne (aux 1<sup>er</sup>, 10<sup>ème</sup>, 20<sup>ème</sup>, 30<sup>ème</sup>, 40<sup>ème</sup> et 50<sup>ème</sup> cycles) de LNTP et LNTP/C au régime C/20.

Nombre de cycle	LNTP		Eff	LNTP/C		Eff
	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Comb(%)	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Comb(%)
1 <sup>er</sup> cycle	350	207	59	352	225	64
10 <sup>ème</sup> cycle	148	144	97	217	218	99
20 <sup>ème</sup> cycle	120	119	99	217	215	99
30 <sup>ème</sup> cycle	110	110	100	215	217	99
40 <sup>ème</sup> cycle	104	104	100	216	218	99
50 <sup>ème</sup> cycle	100	99	99	214	218	98

Q<sub>déch</sub> : Capacité spécifique à la décharge ;

Q<sub>ch</sub> : Capacité spécifique à la charge.

D'après la littérature, l'enrobage des particules de  $LiFePO_4$  avec le carbone permet d'augmenter ses propriétés conductrices, mais également d'empêcher la coalescence des grains et d'obtenir des petites particules de taille homogène [30-33]. En effet, l'enrobage permet d'améliorer la cyclabilité de ce matériau même aux régimes rapides.

D'autres études ont montré que l'amélioration de la conductivité électronique de  $Li_3V_2(PO_4)_3$  [34-38] joue un rôle très important pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques en batteries au lithium.

Le **Tableau II.7** donne une comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux, avec et sans enrobage, cités dans la bibliographie.

En résumé, ces résultats confirment que la réduction de la taille des particules et l'amélioration de la conductivité électronique, par l'enrobage, améliorent considérablement les performances électrochimiques des matériaux enrobés.

La **Figure II.13** montre une comparaison des capacités réversibles en décharge obtenues pour les deux matériaux LNTP et LNTP/C aux différents régimes C/20, C/10, C/5, C/2 et C dans le domaine de potentiel 0,5 – 3,0 V.

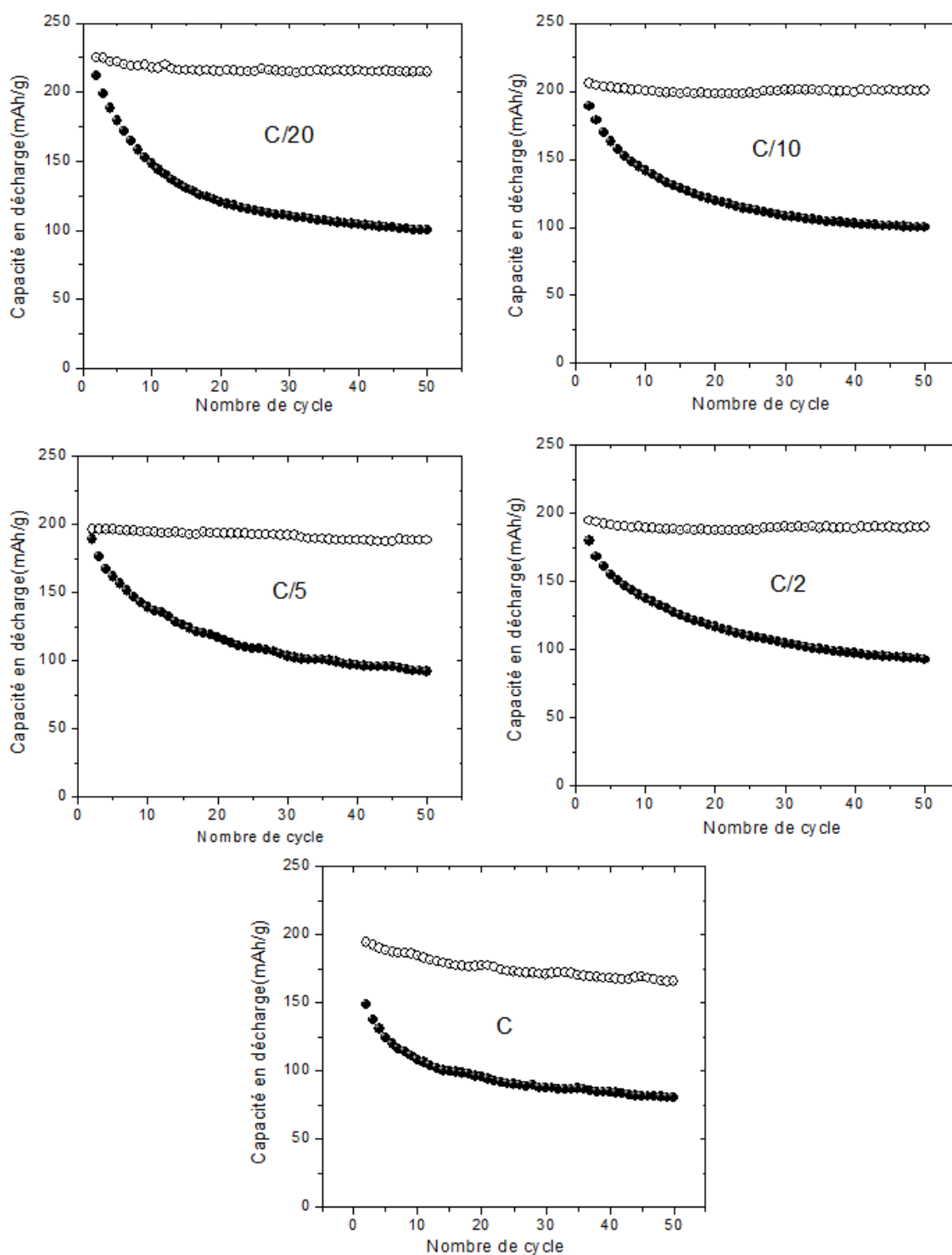
Nous pouvons noter que le matériau enrobé par le carbone présente les capacités réversibles les plus élevées quelque soit le régime de décharge. En effet, une capacité réversible de ~ 217 mAh/g est obtenue pour les cyclages réalisés sous un régime C/20 pour LNTP/C, alors que seulement ~ 148 mAh/g est obtenue pour LNTP. De plus, la perte de capacité réversible entre le premier et le dernier cycle réalisés à ce régime est la plus faible pour LNTP/C ; nous constatons en effet une perte de ~ 2 %, alors qu'elle est de l'ordre de ~ 32 % pour LNTP.

L'oxyphosphate LNTP/C conserve de bonnes capacités réversibles de ~ 206 mAh/g, ~ 196 mAh/g, ~ 195 mAh/g et ~ 194 mAh/g pour les cyclages réalisés respectivement aux régimes C/10, C/5, C/2 et C. Ces capacités réversibles restent quasiment stables au cours de cyclage même pour les régimes rapides (C/2, C). Cependant pour LNTP, les capacités diminuent très rapidement pour tous les régimes,

ce qui révèle de faibles performances durant les cyclages. Pour le régime C/10 la capacité diminue notablement de 189 mAh/g à 100 mAh/g après le 50<sup>ème</sup> cycle, alors que les capacités de décharge aux régimes C/5 et C/2 diminuent respectivement de 188 mAh/g et 180 mAh/g à 92 mAh/g.

**Tableau II.7.** Comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux, avec et sans enrobage, rencontrés dans la bibliographie.

<b>Matériau</b>	<b>Source du carbone</b>	<b>Régime utilisé</b>	<b>Capacité spécifique (mAh/g)</b>	<b>Références</b>
<b><math>Li_4Ti_5O_{12}/C</math></b>	Noir de carbone Super-P-Li	0,2C	177,3	[39]
<b><math>Li_4Ti_5O_{12}</math></b>	Non	0,2C	140,8	[39]
<b><math>TiO_2/C</math></b>	Polyacrylonitrile (PAN)	0,25C	150	[40]
<b><math>TiO_2</math></b>	Non	0,25C	130	[40]
<b><math>Co_3O_4/C</math></b>	Noir d'acétylène	60 mA/g	974	[41]
<b><math>Co_3O_4</math></b>	Non	60 mA/g	797	[41]
<b><math>LiFePO_4/C</math></b>	Acide citrique	1C	126,9	[42]
<b><math>LiFePO_4</math></b>	Non	1C	113,9	[42]



**Figure II.13.** Comparaison de l'évolution de la capacité durant la décharge en fonction du nombre de cycles pour (●) LNTP et (○) LNTP/C. Ces cellules électrochimiques ont été cyclées aux différents régimes C/20, C/10, C/5, C/2 et C dans le domaine de potentiel 0,5 – 3 V.



Nous pouvons résumer cette étude électrochimique en constatant que LNTP/C présente les meilleures performances électrochimiques aux différents régimes, avec les capacités réversibles les plus élevées et la plus faible perte de capacité en cyclage. Le matériau pur (LNTP) présente des performances électrochimiques médiocres, avec des diminutions notables de capacité.

Ces différences de comportement électrochimique sont attribuées à l'existence du carbone qui augmente la conductivité électronique des particules de LNTP/C. Cette amélioration des performances électrochimiques a été due à l'introduction de seulement 0,41 % de carbone.

## II.7- Conclusions

Les matériaux LNTP et LNTP/C ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation. Le LNTP/C a été enrobé par une couche de carbone obtenue par dégradation de polyéthylène glycol (PEG).

L'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld a montré que les deux matériaux (LNTP et LNTP/C) cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Ces structures sont formées par des enchaînements tridimensionnels d'octaèdres  $TiO_6$  et de tétraèdres  $PO_4$  liés par les sommets. Les tétraèdres  $PO_4$  sont isolés les uns des autres par contre les octaèdres  $TiO_6$  sont liés par les sommets formant des chaînes infinies  $-Ti-O-Ti-O-Ti-$  parallèlement à l'axe c. le lithium occupe totalement le site cristallographique 2a et le nickel occupe statistiquement la moitié du site 2b.

L'étude par spectroscopie Raman a confirmé certains résultats structuraux tels que le groupe d'espace  $P2_1/c$  et la présence des chaînes infinies  $-Ti-O-Ti-O-Ti-$ , elle confirme aussi la présence du carbone graphitique amorphe à la surface des particules de LNTP/C. Ce dernier résultat a été confirmé par analyse thermogravimétrique (ATG) qui a montré la présence de 0,41% de carbone dans LNTP/C. D'autre part, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) ont montré que l'enrobage a une influence sur la texture et la taille des particules, il a permis d'avoir

des particules avec des petites tailles  $\sim 200$  nm pour LNTP/C alors que la phase LNTP présente des particules ayant des tailles de l'ordre de  $\sim 1\mu\text{m}$ .

L'étude électrochimique réalisée sur les batteries Li//LNTP et Li//LNTP/C a montré que les capacités libérées durant la 1<sup>ère</sup> décharge sont très proches pour les deux batteries ( $\sim 350$  mAh/g).

LNTP/C a présenté les meilleures performances électrochimiques aux différents régimes, avec des capacités réversibles stables et importantes. Alors que le matériau LNTP a montré une diminution rapide de capacité même aux régimes lents (C/20 et C/10).

Ce chapitre a donc montré l'importance de l'enrobage sur le comportement électrochimique de l'oxyphosphate de titane  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ .

Cet enrobage a favorisé une conductivité ionique élevée (taille des particules  $\sim 200$  nm facilitant la diffusion des ions lithium) et une conductivité électronique élevée grâce à la présence du carbone graphitique amorphe sur la surface des particules.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] J. Wang, J. Liu, G. Yang, X. Zhang, X. Yan, X. Pan, R. Wang, *Electrochim Acta*, 54 (2009) 6451.
- [2] J. Y. Luo, Y. Y. Xia, *J. Power Sources*, 186 (2009) 224.
- [3] Y. Kadoma, J. M. Kim, K. Abiko, K. Ohtsuki, K. Ui, N. Kumagai, *Electrochim Acta*, 55 (2010) 1034.
- [4] Z. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem Soc.*, 149 (2002) A1184.
- [5] D. Choi, P. N. Kumta, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1064.
- [6] Z. Lin, X. Hu, Y. Huai, L. Liu, Z. Deng, J. Suo, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 412.
- [7] R. Olazcuaga, J. M. Dance, G. Le Flem, J. Derouet, L. Beury, P. Porcher, A. El Bouari, A. El Jazouli, *J. Solid State Chem*, 143 (1999) 224.
- [8] P. Gravereau, J.P. Chaminade, B. Manoun, S. Krimi, A. El Jazouli, *Powder Diffr.*, 14 (1999) 10.
- [9] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, 15<sup>th</sup> Congr. Int. Union of Crystallography, Toulouse, France, (1990) 127.
- [11] B. Manoun, A. El Jazouli, P. Gravereau, J. P. Chaminade, F. Bouree, *Powder Diffr.*, 17 (2002) 290.
- [12] S. H. Chang, S. G. Kang, S. W. Song, J. B. Yoon, J. H. Choy, *J. Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 171.
- [13] H. Belmal, A. El Jazouli and J. P. Chaminade, *Phosphorus. Res. Bull.*, 15 (2004) 131.
- [14] H. Belmal, Thèse de doctorat, 2004, fac. Sci. Ben M'Sik.
- [15] A. Robertson, J. G. Fletcher, J. M. S. Skakleand, A. R. West, *J. Solid State Chem.*, 109 (1994) 53.
- [16] S. Benmokhtar, Thèse de doctorat, 2005, fac. Sci. Ben M'Sik.
- [17] S. Benmokhtar, A. El Jazouli, J. P. Chaminade, P. Gravereau, A. Wattiaux, L. Fournes, J. C. Grenier, D. Waal, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 370.

- [18] S. Benmokhtar, H. Belmal, A. El Jazouli, J. P. Chaminade, P. Gravereau, S. Pechev, J.C. Grenier, G. Villeneuve, D. De Wall, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 772.
- [19] F. A. Cotton, Wiley Interscience, New York (1971).
- [20] A. Müller, B. Krebs, *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 180.
- [21] E. Steger, K. Herzog, *Z. Anorg. Allgem.*, 331 (1964) 169.
- [22] S. Krimi, I. Mansouri, A. El Jazouli, J.P.Chaminade, P. Gravereau, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, 105 (1993) 561.
- [23] I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel, *Z. Kristallogr.*, 139 (1974) 103.
- [24] S. Koerfer, R. A. De Souza, H. I Yoo, M. Martin, *Solid State Sci.*, 10 (2008) 725.
- [25] K. Lukaszewicz, *Rocz. Chem.*, 31 (1957) 1111.
- [26] C. E. Bamberger, G. M. Begum, O. B. Cavin, *J. Solid state Chem.*, 73 (1988) 317.
- [27] A. El Jazouli, S. Krimi, B. Manoun, J. P. Chaminade, P. Gravereau, D. De Wall, *Ann Chim. Sci, Mat.*, 23 (1998) 7.
- [28] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, *Carbon*, 22 (1984) 375.
- [29] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem phys.*, 53 (1970) 1126.
- [30] A. Kumar, R. Thomas, N. K. Karan, J. J. Saavedra-Arias, M. K. Singh, S. B. Majumder, M. S. Tomar, R. S. Katiyar, *J. Nanotechnology*, 2009 (2009) 10.
- [31] N. J. Yun, H. W. Ha, K. H. Jeong, H. Y. Park, K. Kim, *J. Power Sources*, 160 (2006) 1361.
- [32] M. Konarova, I. Taniguchi, *Mater . Res. Bull.*, 43 (2008) 3305.
- [33] Y. Xu, L. Tao, H. Ma, H. Huang, *Front. Chem. Eng. China*, 2 (2008) 422.
- [34] Y. Z. Li, Z. Zhou, X. P. Gao, J. Yan, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4922.
- [35] Y. Z. Li, Z. Zhou, M. M. Ren, X. P. Gao, J. Yan, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 4562.
- [36] J. Wang, J. Liu, G. Yang, X. Zhang, X. Yan, X. Pan, R. Wang, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6451.
- [37] T. Jiang, F. Du, Y. Wei, Z. Li, C. Wang, G. Chen, *Solid State Sci.*, 12 (2010) 1672.
- [38] T. Jiang, W. Pan, J. Wang, X. Bie, F. Du, Y. Wei, C. Wang, G. Chen, *Electrochim Acta*, 55 (2010) 3864.

- [39] L. Yang, L. Gao, J. Alloys Compd., 485 (2009) 93.
- [40] G. Hua-jun, S. Qian-ming, L. Xin-hai, W. Zhi-xing, P. Wen-jie, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 19 (2009) 372.
- [41] L.J. Fu, H. Liu, H.P. Zhang, C. Li, T. Zhang, Y.P. Wu, H.Q. Wu, J. Power Sources, 159 (2006) 219.
- [42] X. Xi, G. Chen, Z. Nie, S. He, X. Pi, X. Zhu, J. Zhu, T. Zuo, J. Alloys Compd., 497 (2010) 377.

# Chapitre III

*Caractérisation du composite  
 $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  au cours du  
cyclage électrochimique*

## **Introduction**

Le chapitre précédent a été consacré à la synthèse des oxyphosphates LNTP et LNTP/C par chimie douce (méthode de coprécipitation). Les caractéristiques structurales, morphologiques et les tests électrochimiques ont été largement décrits.

Nous avons pu démontrer au chapitre II, que l'enrobage a une grande influence sur les performances électrochimiques de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ . Dans ce chapitre, nous allons étudier le comportement électrochimique de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  (LNTP/C) à travers l'analyse détaillée des mécanismes réactionnels qui ont lieu lors du premier et du second cycle de décharge/charge dans le but de comprendre l'irréversibilité de la première décharge, le processus redox mis en jeu et d'identifier les espèces chimiques formées au cours du cyclage.

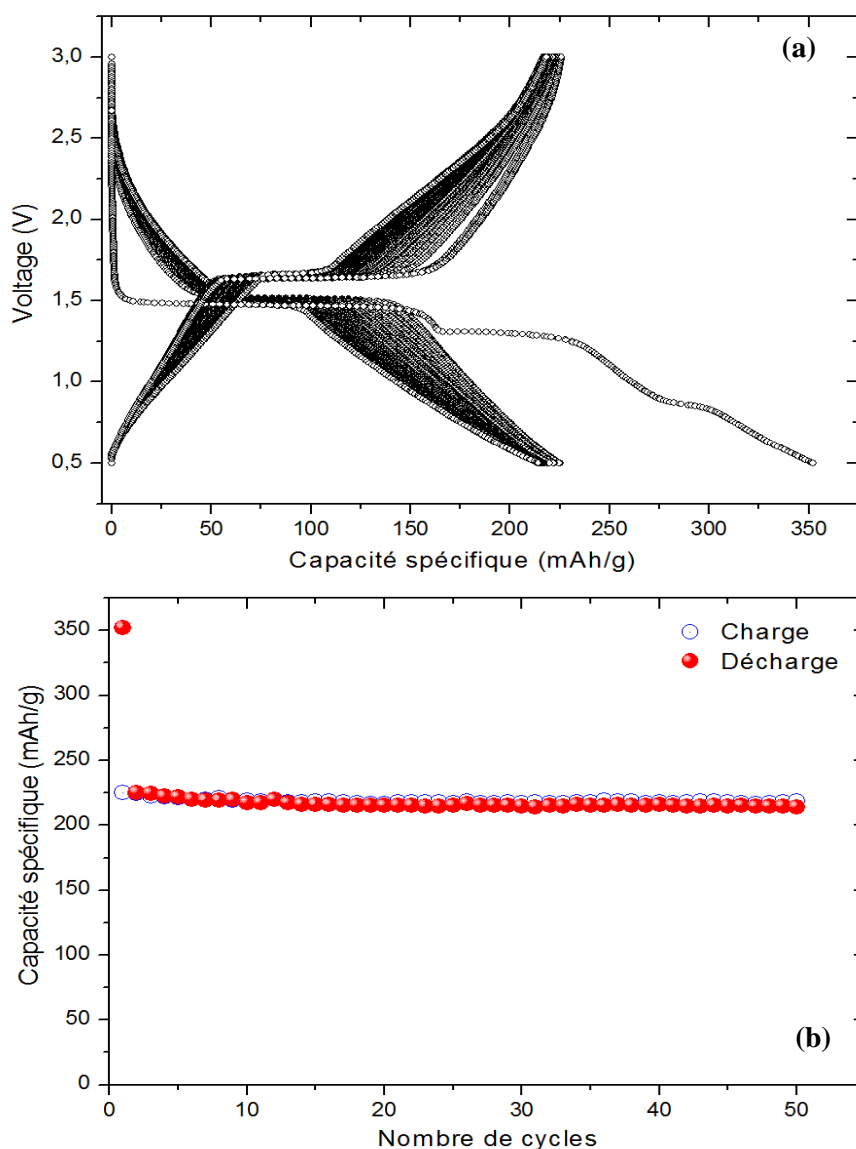
Cette étude a été menée en couplant les tests électrochimiques avec des techniques de caractérisations électroniques : spectroscopie d'absorption X (XAS) et de diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS).

Les tests électrochimiques ont été effectués en configuration lithium métallique dans les cellules prototype à emballage souple «Coffee bag» [1], suivant deux modes d'enregistrement : le mode galvanostatique et le mode voltamétrie cyclique.

### **III.1- Etude des performances électrochimiques au voltage 0,5-3 V**

#### **1.1- Cyclage continu à régime constant**

Pour cette étude électrochimique, le cyclage a été réalisé à régime continu C/20 (intercalation d'un seul lithium en 20 heures) dans la gamme de potentiel 0,5-3V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). La **Figure III.1** montre la variation du potentiel de la batterie  $\text{Li}/\text{LNTP}/\text{C}$  en fonction de la capacité spécifique, aux cours des 50 premiers cycles. Elle montre également l'évolution de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles.



**Figure III.1.** Evolution (a) du potentiel en fonction de la capacité spécifique et (b) de la capacité en décharge et en charge en fonction du nombre de cycles pour Li//LNTP/C, dans la gamme de potentiel 0,5 – 3,0 V sous un régime C/20.

La **Figure III.1 (a)** montre une très bonne réversibilité du processus désintercalation/intercalation après la 1<sup>ère</sup> décharge. La capacité obtenue en première décharge est de l'ordre de 352 mAh/g. Cette capacité spécifique est supérieure à la capacité théorique ( $151 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) calculée pour la réduction totale de degré d'oxydation des ions titane de  $Ti^{4+}$  au  $Ti^{3+}$ . La capacité réversible lors de la première charge atteint  $225 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La capacité irréversible est donc de  $127 \text{ mAh.g}^{-1}$  lors du premier cycle de décharge/charge. Après le premier cycle, la capacité réversible



demeure constante sur le reste du cyclage. Cette bonne stabilité en cyclage est confirmée à la **Figure III.1 (b)**, qui représente l'évolution de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles. En effet, la capacité reste stable avec une rétention de la capacité de l'ordre de 95,6 % après 50 cycles.

## **1.2- Cyclage continu aux régimes rapides « rate capability »**

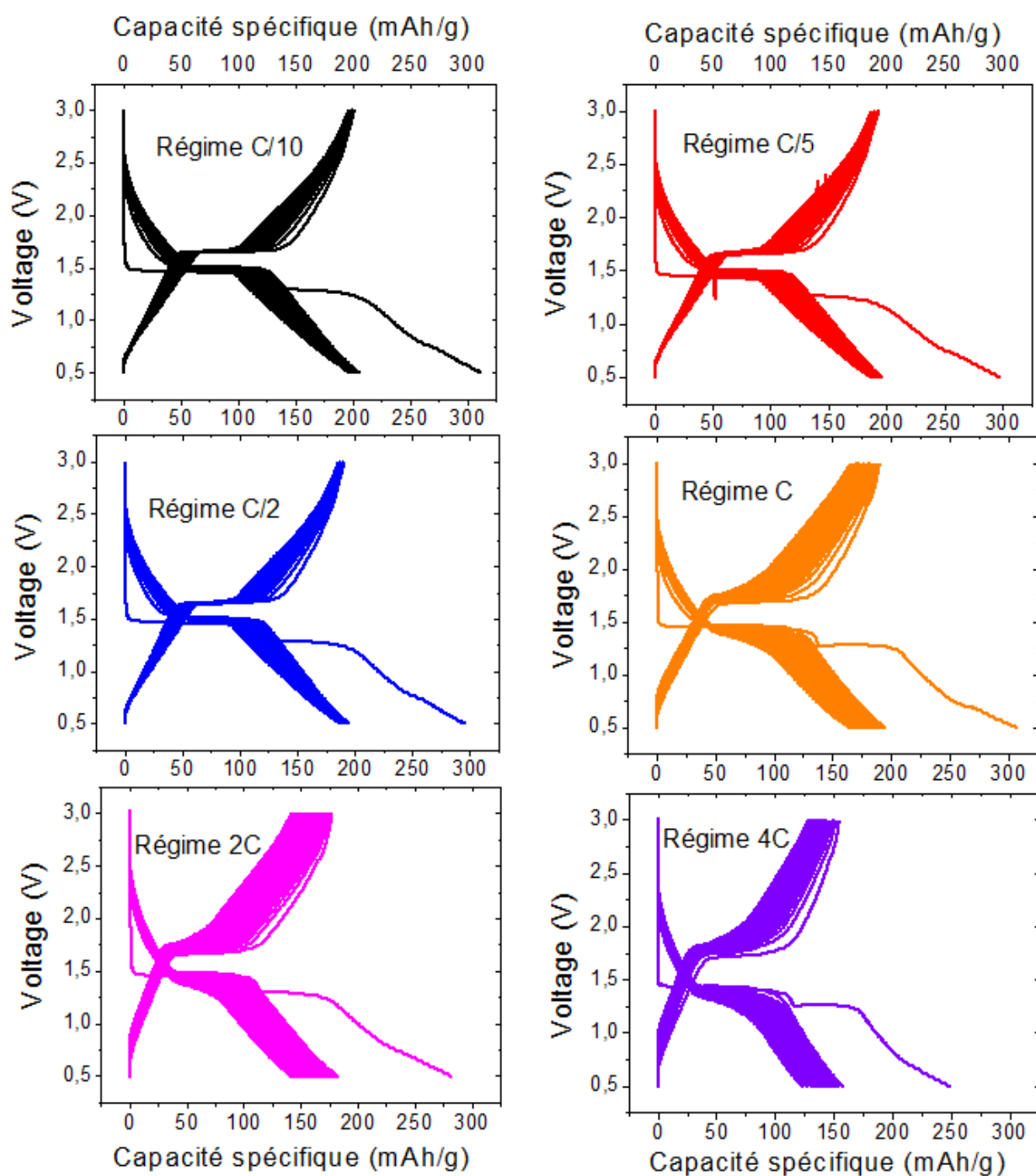
Afin de caractériser la réponse de ce matériau, des tests de cyclage sous des régimes rapides ont été effectués.

### **➤ Cyclages électrochimiques aux différents régimes de cyclage**

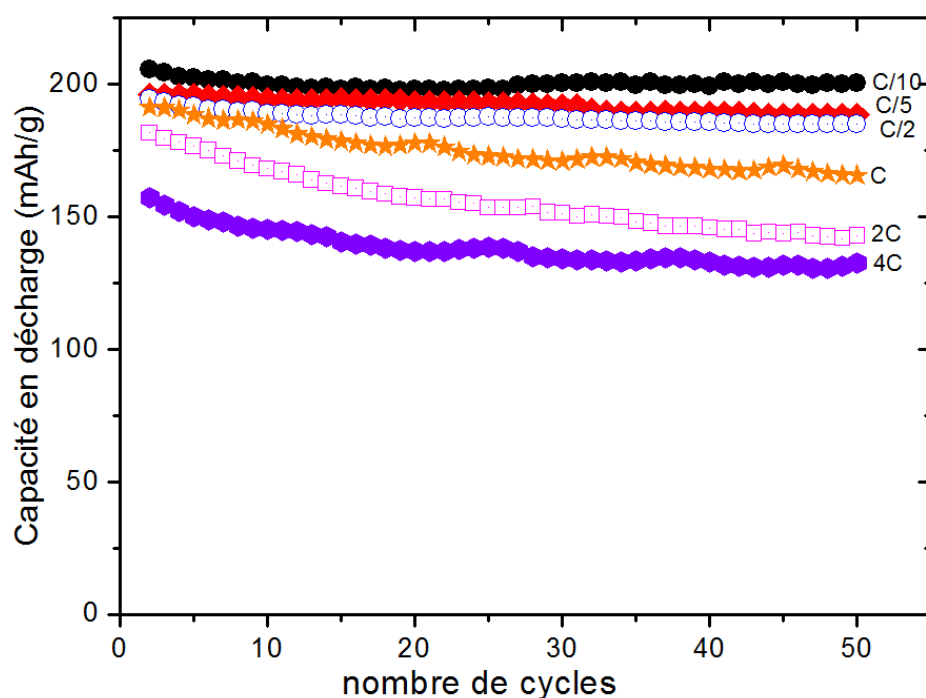
Tous les cycles décharge/charge ont été effectués séparément sous les régimes C/10, C/5, C/2, C, 2C et 4C au cours des 50 premiers cycles dans la gamme de potentiel 0,5-3V.

La variation du potentiel des batteries Li//LNTP/C en fonction de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles sous différents régimes est représentée sur la **Figure III.2**. Les formes des courbes de décharge/charge sont similaires et elles montrent une très bonne réversibilité du processus désintercalation/intercalation après la 1<sup>ère</sup> décharge sous différents régimes. Ceci dénote d'une très bonne cinétique de diffusion du lithium lors de différentes étapes du cyclage.

La **Figure III.3** montre l'évolution de la capacité en décharge obtenue pour chaque batterie aux différents régimes en fonction du nombre de cycles. L'analyse de cette évolution montre que la capacité en décharge diminue peu à peu en augmentant le régime de cyclage. À C/10, l'oxyphosphate LNTP/C génère une capacité en décharge d'environ 206 mAh/g avec une excellente rétention de capacité au cours de cyclage (99 %). Cette capacité diminue linéairement en augmentant la vitesse de décharge pour les deux régimes C/5 et C/2. En effet, les capacités réversibles sont de l'ordre de 196 mAh/g (avec une rétention de l'ordre de 96,4 % au cours de 50 cycles) et 195 mAh/g (avec une rétention de l'ordre de 95 % au cours de 50 cycles) respectivement aux régimes C/5 et C/2. Alors que, pour les régimes très rapides C, 2C et 4C, nous remarquons une légère diminution de la capacité en décharge au cours de cyclage avec toutefois des rétentions qui excèdent 76 %.



**Figure III.2.** Evolution du potentiel de la batterie Li//LNTP/C en fonction de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles dans la gamme de potentiel 0,5-3V sous différents régimes C/10, C/5, C/2, C, 2C et 4C.



**Figure III.3.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles dans la gamme de potentiel 0,5 - 3,0 V sous différents régimes C/10, C/5, C/2, C, 2C et 4C.

La comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité durant la décharge après 50 cycles (QRt-50) aux différents régimes est résumée sur le **Tableau III.1**.

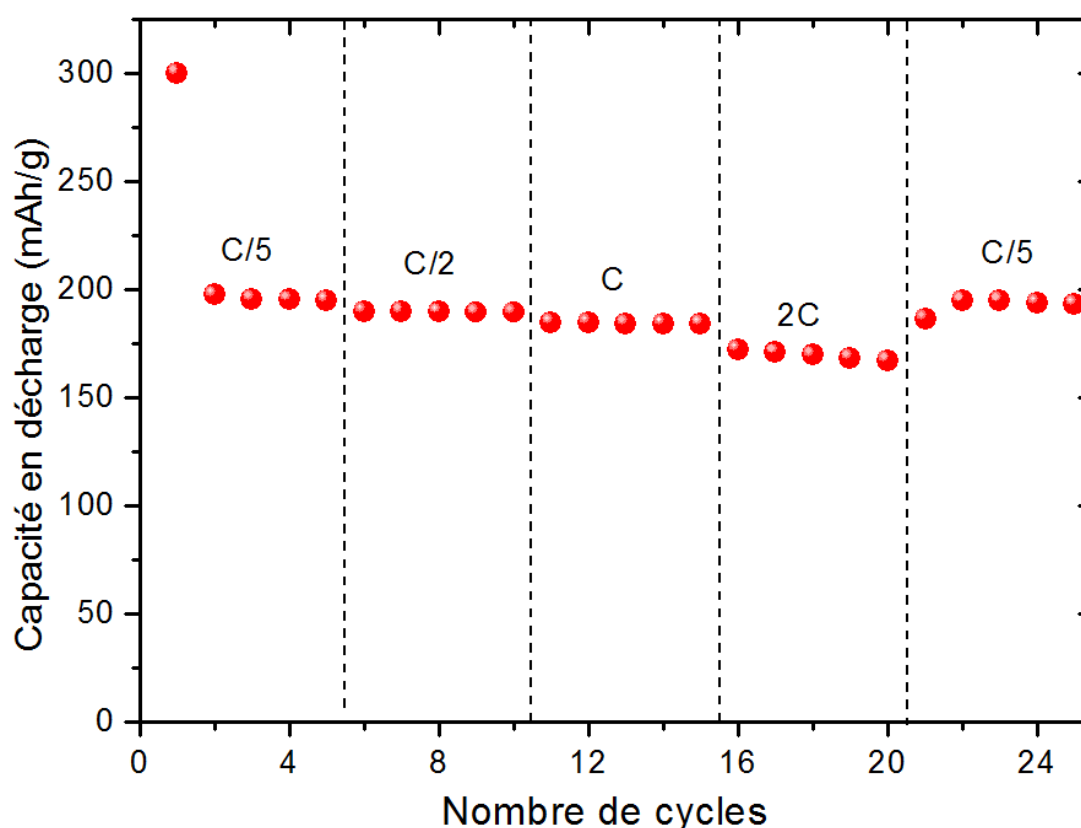
**Tableau III.1.** Comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité (QRt-50) aux différents régimes C/10, C/5, C/2, C, 2C et 4C dans la gamme de potentiels 0,5– 3,0 V.

Régimes	1 <sup>er</sup> cycle	10 <sup>ème</sup> cycle	20 <sup>ème</sup> cycle	30 <sup>ème</sup> cycle	40 <sup>ème</sup> cycle	50 <sup>ème</sup> cycle	QRt-50 (%)
	Q <sub>déch</sub> Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub> Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub> Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub> Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub> Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub> Q <sub>ch</sub>	
<b>C/10</b>	312 204	202 201	201 201	204 200	204 200	204 200	99
<b>C/5</b>	300 193	194 192	193 192	192 191	189 188	189 188	96,4
<b>C/2</b>	300 192	190 187	189 186	188 185	187 184	185 184	95
<b>C</b>	306 192	186 183	178 177	171 170	168 167	166 165	86,4
<b>2C</b>	281 177	168 166	157 156	151 150	146 145	143 143	76,2
<b>4C</b>	249 155	145 142	137 135	134 131	133 130	133 130	85,2

➤ **Cyclages électrochimiques avec variation du régime de cyclage**

Pour cette étude électrochimique, nous avons commencé par cycler la batterie pendant 5 cycles successifs sous le régime C/5, suivi d'une période de relaxation de 5 min afin que la tension de l'accumulateur puisse se stabiliser. Ensuite, les cinq cycles de charge/décharge ont été effectués successivement aux régimes C/2, C et 2C dans la gamme de potentiel 0,5-3 V. Le test se termine par cycler la cellule sous le régime C/5 pendant 5 cycles.

La **Figure III.4** montre l'évolution des capacités réversibles obtenues pour le composé LNTP/C utilisé comme électrode dans les batteries au lithium dont le cyclage a été réalisé selon le programme défini ci-dessus.



**Figure III.4.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles pendant des séquences successives de cyclages sous différents régimes et dans la gamme de potentiel 0,5 - 3,0 V.

Ce test électrochimique montre que le matériau LNTP/C conserve une bonne capacité réversible sous le régime C/5 après la 1<sup>ère</sup> décharge. Cette capacité diminue linéairement peu à peu tout en augmentant le régime de courant de décharge. En effet, des capacités réversibles de l'ordre de 198 mAh/g et 172 mAh/g ont été obtenues pour les cyclages réalisés respectivement aux régimes C/5 et 2C, en bon accord avec les résultats déjà reportés à la **Figure III.3**. De plus, la perte de capacité réversible entre la première et la dernière série de cycles (régime C/5) est très faible, elle est de l'ordre de ~ 4 %.

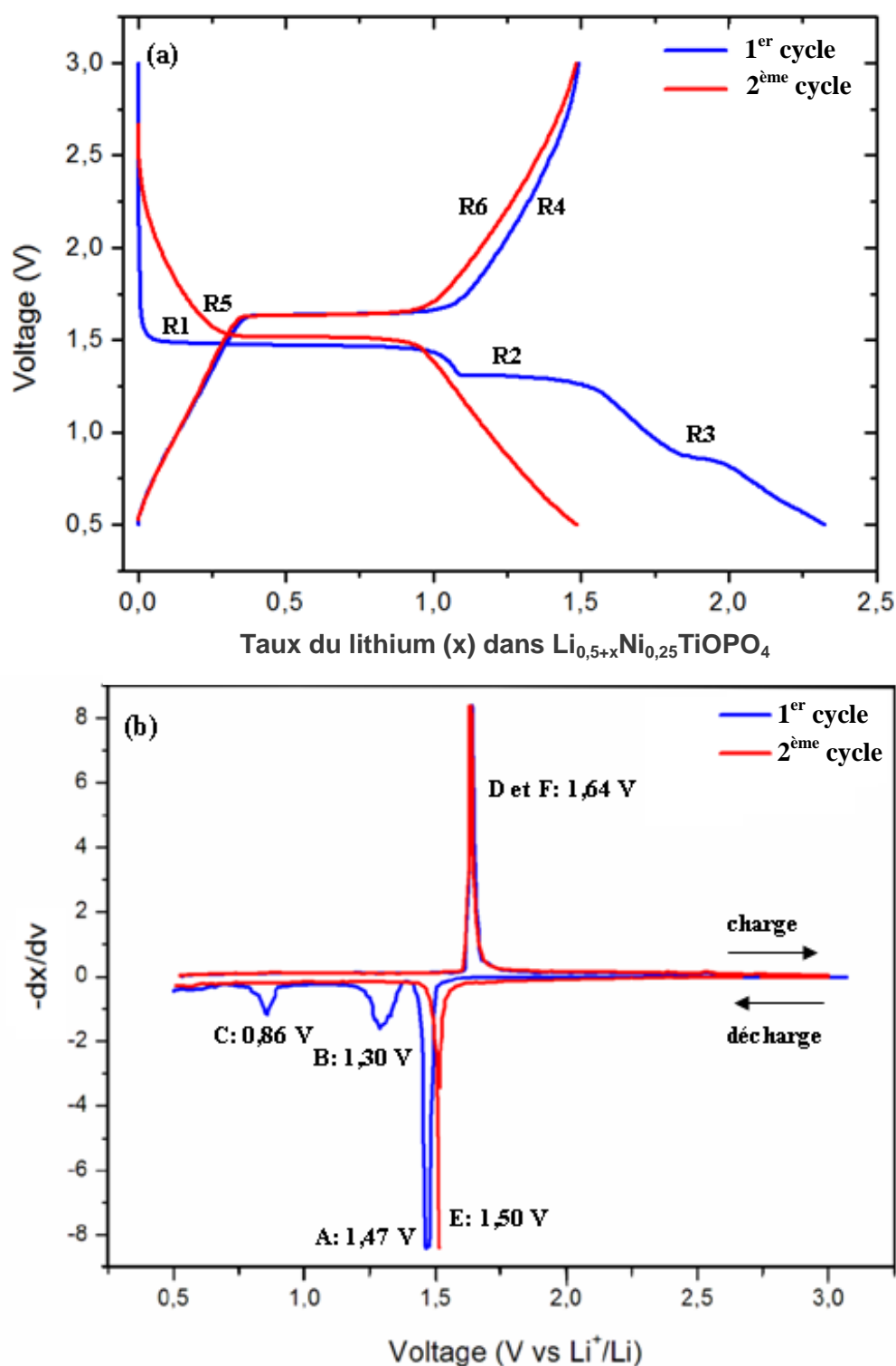
Ces résultats montrent que notre matériau présente de meilleures propriétés électrochimiques même aux régimes rapides, ce qui constitue un atout surtout dans le domaine des phosphates condensés où la conductivité électronique reste un handicap majeur pour des tests à régimes rapides.

## **III.2- Analyses des deux premiers cycles électrochimiques**

### **2.1- Courbes électrochimiques**

#### **2.1.1- En mode galvanostatique**

La courbe de potentiel (V), en fonction de taux de lithium au cours des deux premiers cycles en mode galvanostatique d'une cellule prototype à emballage souple « Coffee bag », est représentée sur la **Figure III.5 (a)**. Les valeurs des potentiels des plateaux sont obtenues à partir de la courbe dérivée du nombre de lithium échangé par rapport au potentiel,  $-dx/dV$  (**Figure III.5 (b)**). La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge/charge, est de 1 Li en 20 heures (C/20). On peut distinguer 6 régions sur la courbe de potentiel (**Figure III.5 (a)**) : 3 régions : R1, R2 et R3 pour la première décharge, la région R4 pour la première charge, la région R5 pour la deuxième décharge et la région R6 pour la deuxième charge.



**Figure III.5.** (a) Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour la batterie Li//LNTP/C au cours des deux premiers cycles réalisés en mode galvanostatique sous un régime C/20 dans la gamme de potentiels 0,5-3V et (b) sa courbe dérivée  $-dx/dv$ .

- **La région R1** ( $0 \leq x \leq 1$ ) qui présente tout d'abord une chute rapide du potentiel jusqu'à 1,47 V. A cette valeur, il y a apparition d'un large plateau, correspondant au pic A sur la courbe dérivée (fin et intense pic), correspondant à l'insertion de 1 lithium. Ce plateau peut être comparé à celui observé au cours de la décharge des spinelles :  $Li_4Ti_5O_{12}$  [2-5],  $LiCrTiO_4$  [6] et  $LiFeTiO_4$  [7] et à celui de  $LiTiPO_5/C$  [8], et qui a été attribué à la réduction du titane IV au titane III ( $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ ).

- **La région R2** avec une diminution du potentiel entre 1,43 et 1,30 V. Un plateau qui s'étend sur un domaine de lithium compris entre  $x=1$  et  $x=1,5$  Li, associé à un pic B large et moins intense. Ce plateau peut être attribué à la réduction de nickel II. En effet, la quantité d'ions lithium insérés dans cette région est de  $\Delta x = 0,5$ , ce qui correspond exactement au taux de Ni dans la phase étudiée.

- **La région R3** ( $1,5 \leq x \leq 2,3$ ) avec diminution du potentiel jusqu'à un petit plateau de potentiel à 0,86 V (pic C large). Ce phénomène, décrit dans la littérature, correspond à la décomposition de l'électrolyte qui forme une couche de passivation (SEI) autour des particules de carbone contenues dans l'électrode [9]. Ensuite, il y a une diminution continue du potentiel jusqu'à 2,32 Li en fin de première décharge à 0,5 V.

- **La région R4** qui présente une montée progressive de potentiel jusqu'à 1,64 V. A cette valeur, il y a apparition d'un plateau, correspondant au pic D. Il est attribué à l'oxydation de titane III au titane IV ( $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ ) [2-8]. Puis le potentiel croit de façon continue jusqu'à 3 V (1,5 Li). La perte de capacité au premier cycle est de 0,82 lithium, ce qui est équivalent à 124 mAh/g.

- **La région R5** qui correspond à la deuxième décharge. Elle est remarquablement différente de la première décharge. Le potentiel diminue jusqu'à l'apparition d'un seul plateau à 1,50 V (pic E), qui correspondent au 1<sup>er</sup> plateau observé en première décharge avec un léger décalage vers le haut potentiel de l'ordre de 0,03 V.

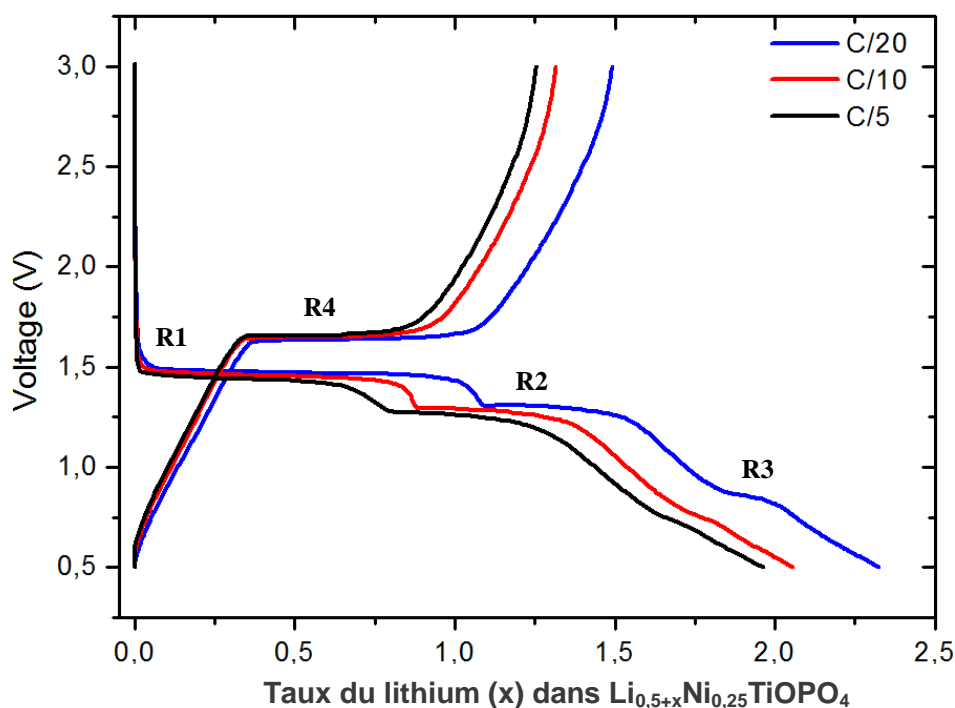
On peut aussi remarquer que cette deuxième décharge ressemble à la première charge mais pour des valeurs différentes du potentiel (effet de polarisation). Ces

résultats suggèrent que les phénomènes de charge/décharge deviennent parfaitement réversibles à partir de la 1<sup>ère</sup> charge.

- **La région R6** montre une allure identique à celle de la 1<sup>ère</sup> charge, avec une bonne réversibilité.

En résumé, la première décharge galvanostatique du LNTP/C correspond à l'insertion de 2,32 ions lithium, équivalent à une capacité massique de 351 mAh/g. A la recharge 65 % de cette capacité est restituée. La capacité irréversible évaluée à environ 35 % est probablement due en partie à la consommation du lithium dans la réaction de réduction partiellement réversible de  $Ni^{2+}$  et à la dégradation de l'électrolyte pour former la couche de passivation SEI.

Pour évaluer l'influence de la cinétique de la réaction sur le potentiel, différents régimes galvanostatique ont été considérés (Figure III.6).



**Figure III.6.** Courbes  $V = f(x)$  pour les batteries Li//LNTP/C au cours des premiers cycles de décharge/charge réalisée en mode galvanostatique sous différents régimes (C/20, C/10 et C/5) dans la gamme de potentiel 0,5-3 V.

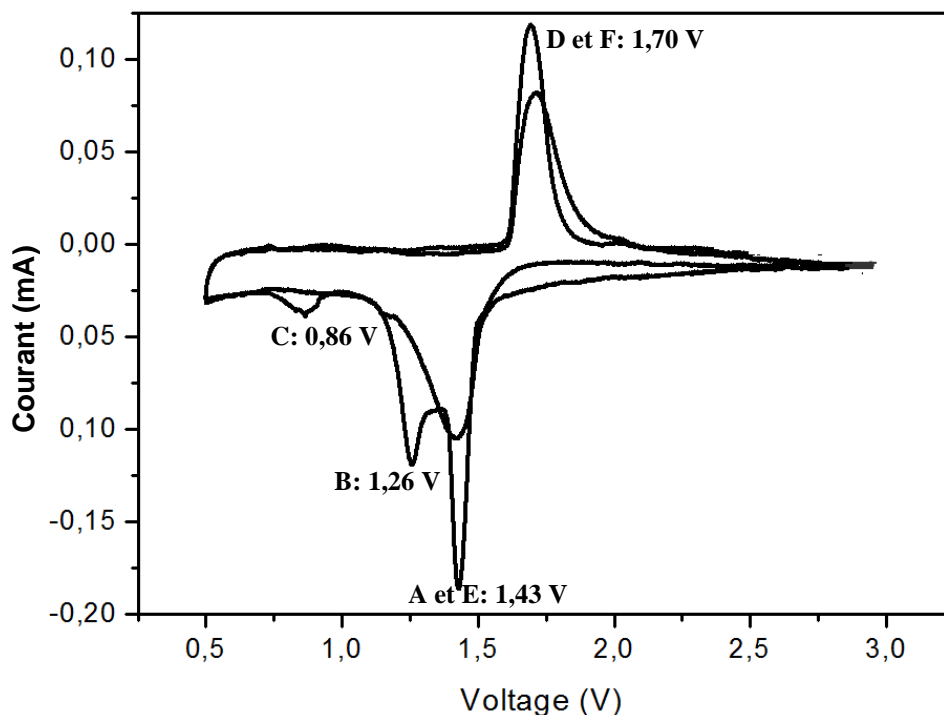


Lorsque la vitesse de réaction augmente, la quantité de lithium intercalé diminue. Dans la région R1, les potentiels ne présentent pas de grandes différences pour les trois régimes, mais la quantité de lithium diminue de 1 Li pour C/20 à 0,84 et 0,7 Li respectivement pour C/10 et C/5. L'augmentation de la cinétique de réaction provoque aussi une diminution globale des potentiels dans les régions R2 et R3, comme le montre le décalage présenté sur la **Figure III.6**.

Pour la charge (région R4), les valeurs des potentiels des plateaux sont très proches pour les trois régimes. Cependant la largeur du plateau dans cette zone à régime C/5 est beaucoup moins importante que pour les deux autres régimes moins rapides.

### 2.1.2- Voltamétrie cyclique

La **Figure III.7** montre le voltamogramme  $I = f(V)$  de l'oxyphosphate LNTP/C pour les deux premiers cycles, entre 0,5 et 3 V, réalisé avec une vitesse de balayage de potentiel très lente (0,01 mV/s) dans le but de rester aux voisinages de l'équilibre thermodynamique.



**Figure III.7.** Courbe de voltamétrie cyclique  $I = f(V)$  de la batterie Li//LNTP/C au cours des deux premiers cycles, entre 0,5-3 V. Vitesse de balayage : 0,01 mV/s.

La courbe de voltamétrie cyclique  $I = f(V)$  de la batterie Li//LNTP/C au cours des deux premiers cycles (Figure III.7) a la même allure que la courbe dérivée  $-dx/dV$  du premier cycle en mode galvanostatique (Figure III.5 (b)). En effet, les phénomènes mis en jeu lors de la réaction électrochimique du lithium avec LNTP/C se produisent pour des valeurs voisines de potentiels, ce qui montre que le système est proche de l'équilibre thermodynamique en mode galvanostatique sous un régime C/20.

Le voltamogramme  $I = f(V)$  montre trois pics de réduction en première décharge situés aux potentiels 1,43 V, 1,26 V et 0,86 V. Ces valeurs sont comparables à celles déduites de la courbe dérivée  $-dx/dV$  avec cependant quelque différences sur la forme et les intensités.

La recharge est caractérisée par un seul pic vers 1,70 V. Ce pic correspondant au pic d'oxydation des ions titane ( $Ti^{3+}$  en  $Ti^{4+}$ ) [3, 10-12].

Enfin, l'étude des deux premiers cycles en mode voltammétrie cyclique (Figure III.7) montre que les phénomènes observés à 1,26 et 0,86 V (pics B et C) n'apparaissent plus lors du deuxième cycle. Ces phénomènes sont donc irréversibles. Il faut rappeler que ces deux pics ont été attribués à la réduction du  $Ni^{2+}$  et à la formation de la SEI. Alors que les deux pics observés à 1,43 et 1,70 V réapparaissent dans le cycle suivant, ils correspondent aux couples redox  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  [3, 10-12].

Afin de confirmer ces résultats, des études par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) ont été entrepris en collaboration avec Håkan Hollmark, doctorant au Département de Physique et d'Astronomie de l'Université Uppsala, Suède. Des présentations concernant ces deux méthodes sont données en annexe 8.

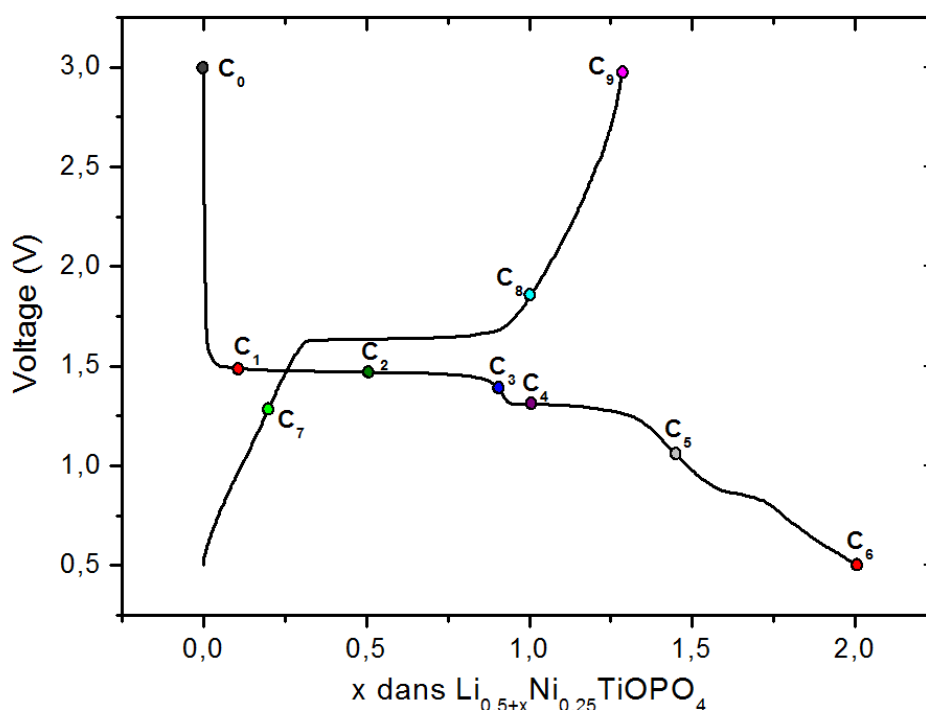
## **2.2- Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS)**

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et la diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) sont essentiellement des techniques d'analyse des surfaces. Elles peuvent fournir des informations sur les degrés d'oxydations des

différents éléments du matériau étudié. Il nous a semblé intéressant dans notre cas de les utiliser en tant qu'outils permettant de comprendre le mécanisme de réaction électrochimique entre le lithium et LNTP.

En effet, les résultats précédents (courbes électrochimiques) suggèrent que la capacité obtenue en première décharge est de l'ordre de 352 mAh/g sous le régime C/20. Cette capacité spécifique est supérieure à la capacité théorique ( $227 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) calculée pour la réduction totale des ions titane de  $\text{Ti}^{4+}$  au  $\text{Ti}^{3+}$  et de nickel de  $\text{Ni}^{2+}$  au nickel métallique. Donc, cette capacité ne correspond pas seulement à l'insertion de lithium, mais aussi au phénomène de formation d'une couche de passivation (SEI) due à la dégradation de l'électrolyte.

La **Figure III.8** montre la courbe de la 1<sup>ère</sup> décharge/charge de  $\text{Li}_{0,5+x}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  et les compositions étudiées par XAS et RIXS pour caractériser et identifier les changements s'opérant lors des différentes étapes du mécanisme d'insertion/extraction du lithium.



**Figure III.8.** Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour la batterie  $\text{Li}/\text{Li}_{0,5+x}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge/charge sous régime C/10 dans la gamme de potentiels 0,5-3 V.

Le **Tableau III.2** résume les taux de lithium et l'intensité du courant pour chaque composition étudiée en XAS et RIXS.

**Tableau III.2.** Taux de lithium et intensité du courant pour les compositions étudiées en XAS et RIXS

Composition	x	Masse (mg)	Intensité du courant (mA) correspondant à C/10	Q (mA.h)
C <sub>0</sub>	0,0	6,2673	-----	-----
C <sub>1</sub>	0,1	6,4275	0,04866	0,0973
C <sub>2</sub>	0,5	5,1375	0,03889	0,3889
C <sub>3</sub>	0,9	4,4025	0,03333	0,5994
C <sub>4</sub>	1,0	6,7575	0,05116	1,0232
C <sub>5</sub>	1,5	5,7600	0,04361	1,3083
C <sub>6</sub>	2,0	7,5000	0,05678	2,2712
C <sub>7</sub>	1,8	6,3450	0,04804	2,2098
C <sub>8</sub>	1,0	6,8775	0,05207	3,2804
C <sub>9</sub>	0,75	7,2000	0,05445	3,7026

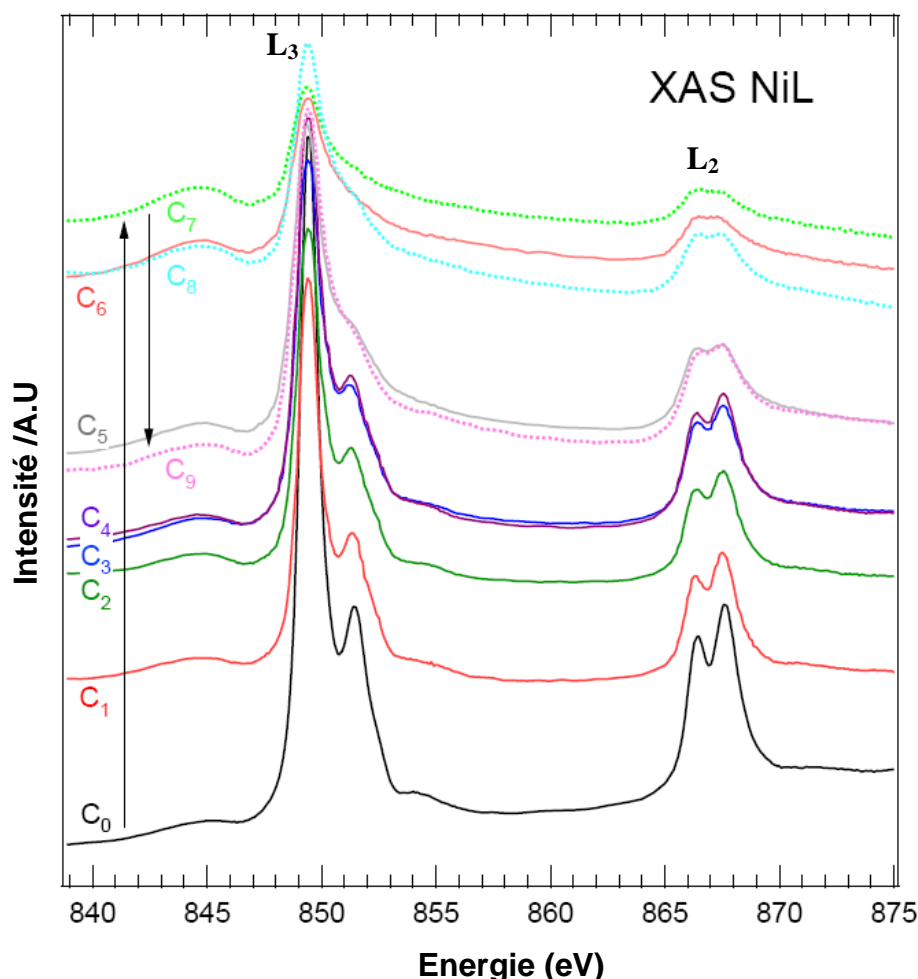
### 2.2.1- Analyses XAS et RIXS au seuil L du Ni

La **Figure III.9** montre les spectres d'absorption des rayons X (XAS) aux seuils  $L_2(2p_{1/2})$  et  $L_3(2p_{2/3})$  associées aux transitions  $2p \rightarrow 3d$ . Les seuils  $L_{2,3}$  sont divisés en multiplets atomiques, qui sont caractéristiques de l'état d'ionisation [13]. Les spectres ont été mesurés en mode de rendement total de fluorescence (Total Fluorescence Yield, TFY).

Les spectres présentent deux régions : la première observée entre 848 et 853 eV est attribué au seuil  $L_3$  et la seconde entre 865,5 et 870 eV correspondant au seuil  $L_2$ .

Nous observons peu de différences entre les spectres XAS du matériau de départ (C<sub>0</sub>) et ceux obtenus jusqu'au C<sub>4</sub>. Après C<sub>4</sub>, l'intensité des pics diminue régulièrement au cours du cycle de décharge. Nous pouvons aussi remarquer que le pic à 851,5 eV disparaît totalement à C<sub>6</sub>.

Lors de la charge (après  $C_6$ ), nous observons une évolution inverse de l'intensité des pics des seuils  $L_3$  (avec réapparition de l'épaule à 851,5eV). Le doublet  $L_2$  qui augmente en fonction du nombre de lithium extrait. En fin de charge, l'intensité de spectre  $C_9$  devient très proche de celle de  $C_5$ .



**Figure III.9.** Evolution des spectres XAS au seuil L du Ni au cours du premier cycle électrochimique.

D'après ces évolutions, nous pouvons distinguer 3 domaines au cours de la décharge et un seul domaine lors de la charge.

Le 1<sup>er</sup> domaine de la décharge, entre  $C_0$  et  $C_4$ , est caractéristique de nickel (II) dans LNTP, en accord avec les résultats obtenus par F. M. F de Groot et al. [13].

Le 2<sup>ème</sup> domaine, délimité par  $C_4$ - $C_5$ , correspond à la réduction de nickel (II) en nickel de degré d'oxydation inférieur, vraisemblablement  $Ni^+$ .

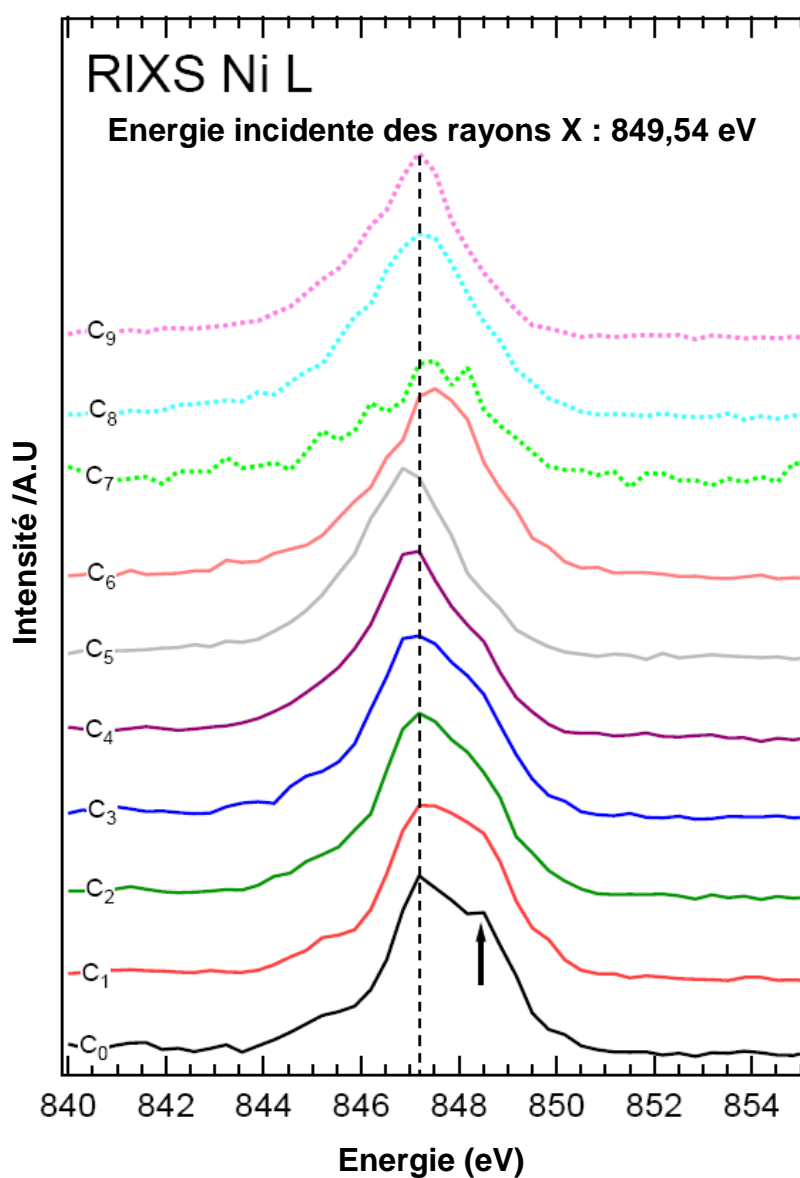
Le 3<sup>ème</sup> domaine, après  $C_5$ , correspond à la réduction de nickel (I) en nickel métal.

A la recharge, l'augmentation des intensités des pics montrent une réversibilité partielle de la réaction de l'insertion du lithium. L'extraction du lithium correspond à l'oxydation de nickel métallique en nickel (I), tandis que les valeurs dans le **Tableau III.2** suggèrent que le matériau peut être oxydé à un état qui se situerait entre  $C_2$  et  $C_3$ .

Il est important de noter que la superposition des spectres obtenus avec le background du carbone (C 1s) indique que la bande située à 5 eV au dessous de pic de nickel est caractéristique du carbone résiduel. Ce carbone est dû aux traces de l'électrolyte à la surface de l'électrode et à la décomposition de l'électrolyte qui provoque une passivation (la couche SEI) à la surface de l'électrode. La formation et la composition de la couche SEI sur l'électrode du graphite a été étudié par XAS et RIXS au seuil C K par A. Augustson et al. [14] qui ont démontré que la couche est composée de succinate de lithium, de méthylate de lithium et d'oxalate de lithium.

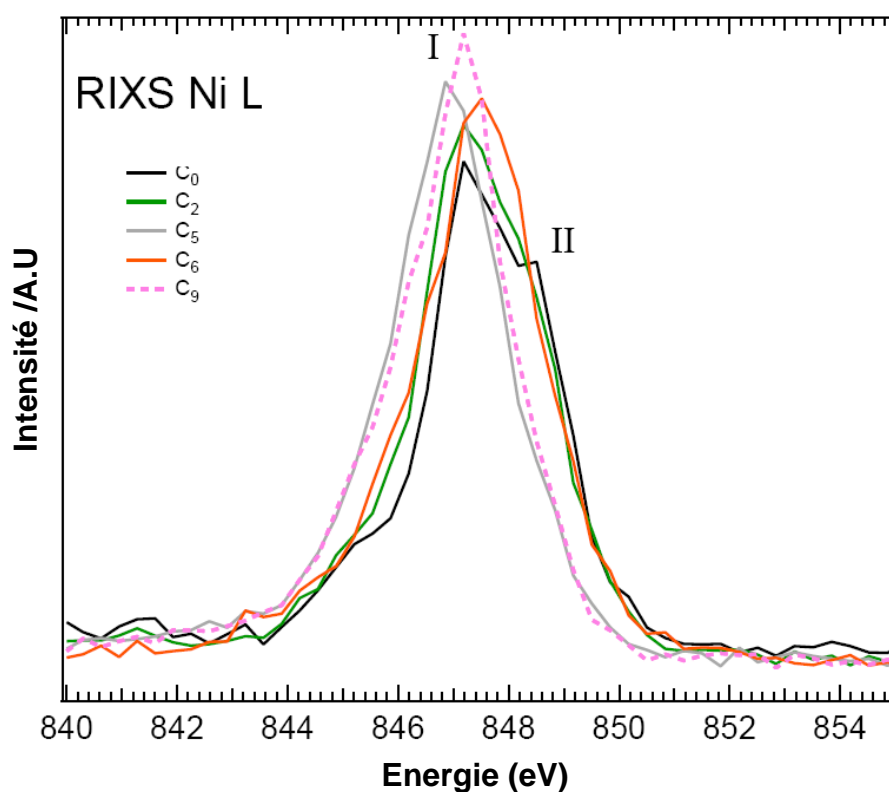
La **Figure III.10** montre les résultats des mesures RIXS au seuil Ni L dans LNTP au cours du premier cycle décharge/charge. L'intensité des spectres est normalisée par rapport à l'intensité maximale.

Nous observons que le matériau de départ ( $C_0$ ) présente une double structure (un pic principale à 847,2 eV et un épaulement à haute énergie) qui est caractéristique des excitations de champ cristallin  $e_g-t_{2g}$  de  $Ni^{2+}$  (appelées aussi les excitations  $d \rightarrow d$ ). Les spectres entre  $C_0$  et  $C_5$  montrent un déplacement vers les basses énergies, le déplacement total est d'environ -0,35 eV, et en parallèle une diminution de l'intensité de l'épaulement observé pour le matériau de départ (marqué par une flèche sur la **Figure III.10**). Pour  $C_6$ , le principal pic se déplace au contraire vers les hautes énergies ( $\sim 0,65$  eV), et l'épaulement disparaît totalement. Pendant la charge suivante ( $C_7-C_9$ ), le processus opposé est observé avec le déplacement vers les basses énergies. Le spectre obtenu à la fin de la charge ( $C_9$ ) est proche de celui de  $C_5$ .



**Figure III.10.** Spectres normalisés de diffusion inélastique résonante (RIXS) au seuil Ni L au cours du premier cycle décharge/charge ; l'énergie d'excitation est 849,54 eV.

La [Figure III.11](#) donne une comparaison entre les spectres RIXS au seuil Ni L des compositions C<sub>0</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> et C<sub>9</sub>. Les spectres ont été normalisés par rapport au spectre de composé C<sub>0</sub>. Les positions énergétiques caractéristiques sont récapitulées dans le [Tableau III.3](#).



**Figure III.11.** Spectres RIXS normalisés des composés  $C_0$ ,  $C_2$ ,  $C_5$  et  $C_9$ ; l'énergie d'excitation est 849,54 eV.

**Tableau III.3.** Positions des pics composant le seuil Ni L des spectres RIXS de  $C_0$ ,  $C_2$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_9$ .

Composé	Position du pic I (eV)	Position de l'épaulement II (eV)
$C_0$	847,2	848,6
$C_2$	847,2	848,6
$C_5$	846,8	-
$C_6$	847,5	-
$C_9$	847,2	-



La superposition des spectres RIXS normalisés montre une croissance continue du pic I. De plus, on peut observer sur la **Figure III.11** que l'épaulement II disparaît au cours du cyclage électrochimique.

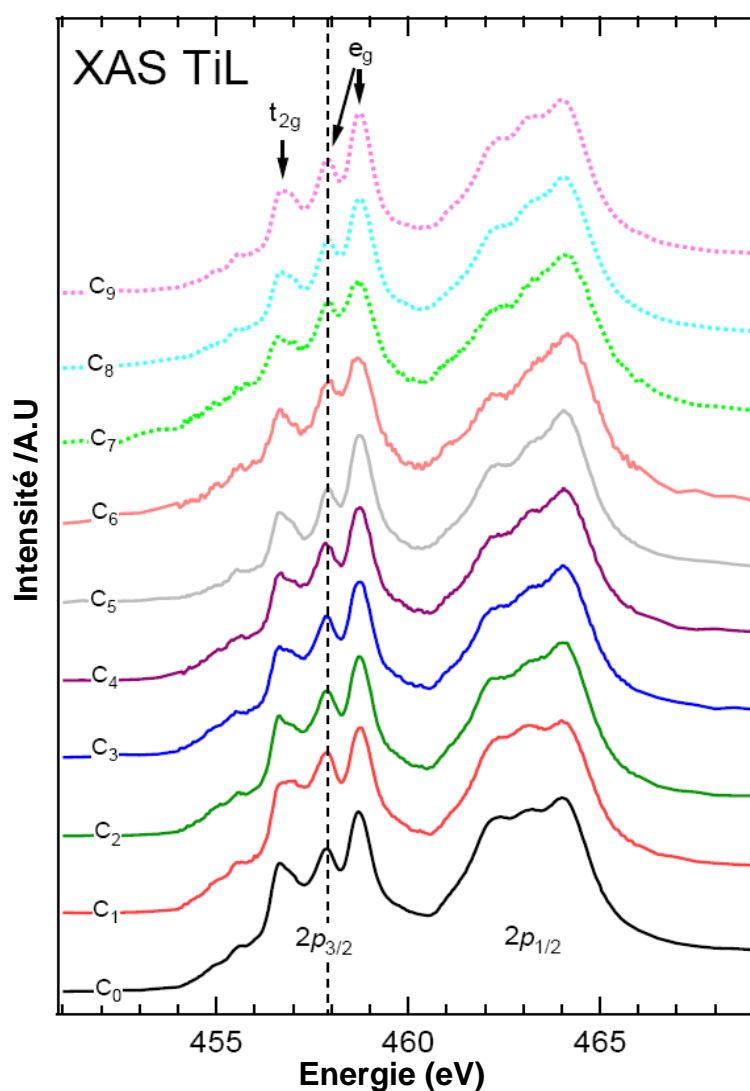
L'analyse détaillée de la forme des pics montre que le déplacement énergétique de pic I vers les basses énergies pour le composé  $C_5$  est dû à la réduction de 35 % des ions nickel du degré d'oxydation +II à +I. Par contre le déplacement énergétique vers les hautes énergies observé dans  $C_6$  est dû à la réduction de 50 % des ions nickel au nickel métallique. D'autre part, le spectre de la fin de la charge ( $C_9$ ) est décalé vers les faibles valeurs d'énergie et son allure est très proche de celle de  $C_5$ . Nous avons déduit de ces résultats que seulement 45 % de nickel métallique s'est ré-oxydé en  $Ni^+$ . L'oxydation partielle de nickel métallique au nickel +I à la fin de la charge est probablement due à l'irréversibilité du processus électrochimique entre  $C_5$  et  $C_6$  (formation de la couche de passivation).

### 2.2.2- Analyses XAS et RIXS au seuil L du Ti

La **Figure III.12** présente l'évolution des spectres XAS au seuil L du titane au cours du premier cycle décharge/charge de LNTP. Les spectres ont été enregistrés en mode de rendement total de fluorescence (Total Fluorescence Yield, TFY).

Les spectres d'absorption des rayons X (XAS) au seuil  $L_3(2p_{2/3})$  caractéristique des excitations  $t_{2g}$  et  $e_g$  se trouvent en deçà de 460 eV, alors que ceux de  $L_2(2p_{1/2})$  se trouvent au delà de 460 eV. L'analyse de ces spectres montre une faible différence de l'allure au cours du premier cycle décharge/charge.

Les spectres XAS de Ti ont été interprétés en faisant référence aux résultats obtenus dans le cas de  $FeTiO_3$  [13] et  $Li_xTiO_2$  [15]. En effet, l'allure de ces spectres présente une certaine ressemblance à celles du seuil L des spectres  $Li_xTiO_2$  [15] et de  $FeTiO_3$  [13]. On note cependant, que la symétrie cristalline de LNTP diffère de celle de  $TiO_2$  et  $FeTiO_3$ . Le  $TiO_2$  présente deux variétés : Anatase et Rutile, avec des symétries cristallines  $D_{2d}$  et  $D_{2h}$  respectivement. Le Rutile peut être également présenté dans la symétrie  $D_{4h}$  ou  $O_h$  [13], alors que la symétrie cristalline de LNTP est  $C_{2h}$ .

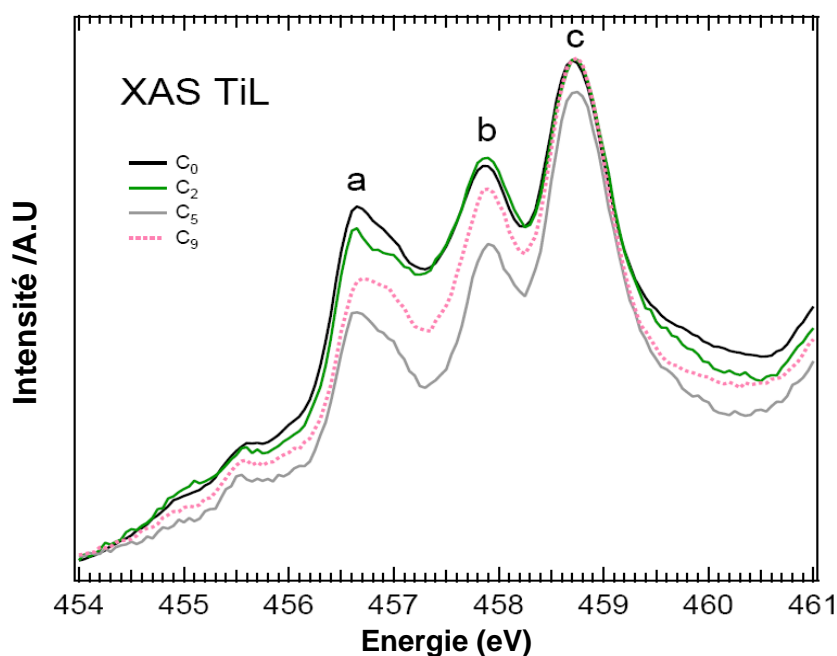


**Figure III.12.** Spectres d'absorption des rayons X (XAS) au seuil Ti L du composé de départ et son évolution au cours du premier cycle décharge/charge.

La **Figure III.13** montre l'évolution des spectres d'absorption X, au seuil  $L_3$ , de trois composés  $C_2$  ( $x = 0,5$ ),  $C_5$  ( $x = 1,5$ ) et  $C_9$  ( $x = 0,75$ ) comparés à celui obtenu pour le matériau de départ  $C_0$  ( $x = 0$ ) où  $x$  désigne le taux de lithium inséré dans  $Li_{0,5+x}Ni_{0,25}TiOPO_4$ . Les positions et les intensités des pics a, b et c sont rassemblés dans le **Tableau III.4**.

L'analyse des spectres montre une diminution progressive de l'intensité des deux pics a et b, alors que le pic c reste inchangé quand le taux de lithium intercalé augmente. On constate aussi que l'intensité de ces pics augmente à la fin de la charge

(C<sub>9</sub>) sans atteindre la valeur de celle du matériau de départ. Ceci montre qu'en fin de première charge, le processus électrochimique du titane est partiellement réversible et le matériau serait oxydé à un état d'oxydation semblable à celui de C<sub>3</sub>.



**Figure III.13.** Spectres d'absorption des rayons X (XAS) des composés C<sub>0</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>9</sub> au seuil L<sub>3</sub>.

**Tableau III.4.** Positions énergétiques et intensités normalisées des pics a, b et c des spectres XAS des composés C<sub>0</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>9</sub> par rapport aux pics de composé C<sub>0</sub>.

Contrairement à  $Li_xTiO_2$ , au cours de la lithiation, les spectres de

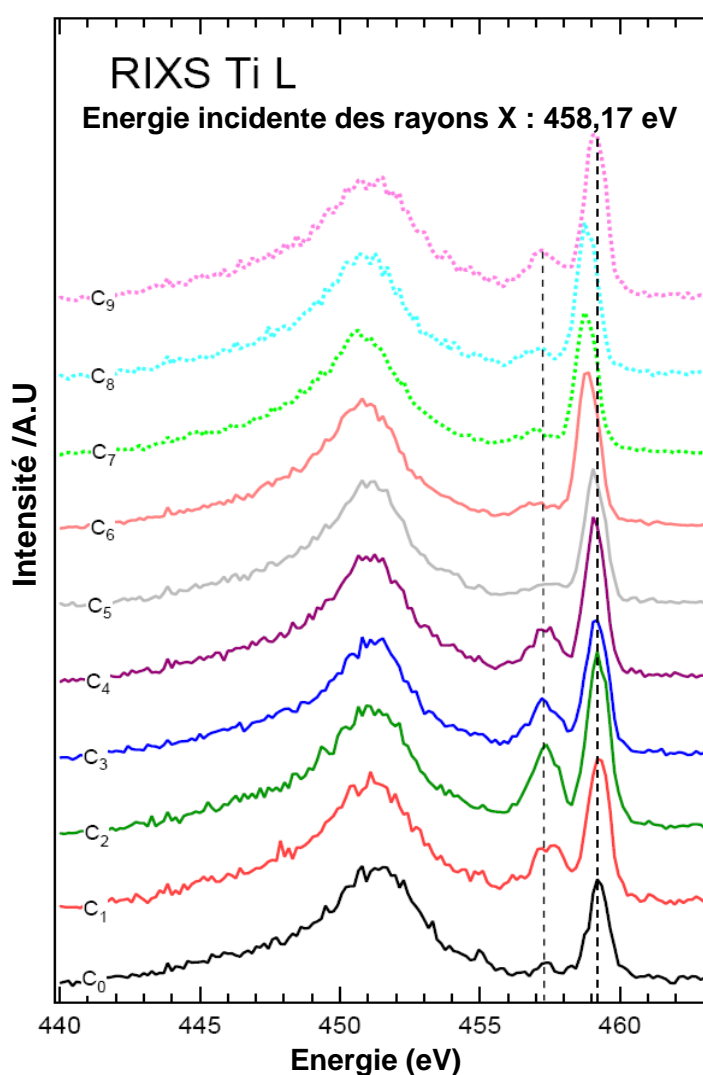
Composé	Position du pic a (eV)	Intensité normalisée	Position du pic b (eV)	Intensité normalisée	Position du pic c (eV)	Intensité normalisée
C <sub>0</sub>	456,65	0,66	457,9	0,74	458,7	0,93
C <sub>2</sub>	456,65	0,62	457,9	0,75	458,7	0,93
C <sub>5</sub>	456,65	0,53	457,9	0,6	458,7	0,87
C <sub>9</sub>	456,65	0,47	457,9	0,7	458,7	0,93

$Li_{0,5+x}Ni_{0,25}TiOPO_4$  ne montrent pas un déplacement vers les basses énergies, ce qui

rend la détermination des degrés d'oxydation du titane au cours de la décharge/charge plus délicate.

En complétant les mesures réalisées par la spectroscopie XAS et afin de préciser les résultats obtenus, des analyses par RIXS ont été réalisées.

Les spectres RIXS au seuil L de Ti sont présentés à la **Figure III.14**. L'intensité des spectres est normalisée par rapport à l'intensité maximale.



**Figure III.14.** Spectres normalisés de diffusion inélastique résonante (RIXS) au seuil Ti L au cours du premier cycle décharge/charge, l'énergie d'excitation est 458,17 eV.

Trois pics distincts sont observés : le premier situé à une énergie de 458,2 eV, correspond à la diffusion élastique des rayons X, le second (petit pic) à 457,5 eV

correspond aux orbitales 3d du titane [15] et un pic large situé à 451,5 eV attribué aux orbitales de titane fortement hybridées par les orbitales 2p de l'oxygène O.

Le poids spectral de pic 3d de titane varie considérablement au cours du premier cycle décharge/charge. A  $C_0$ , les états 3d sont vides et ils commencent à se remplir au cours de la lithiation, atteignant leur maximum à  $C_2$  ( $x = 0,5$ ). Après  $C_2$  une diminution continue et surprenante du pic 3d qui disparaît presque totalement à  $C_5$ .

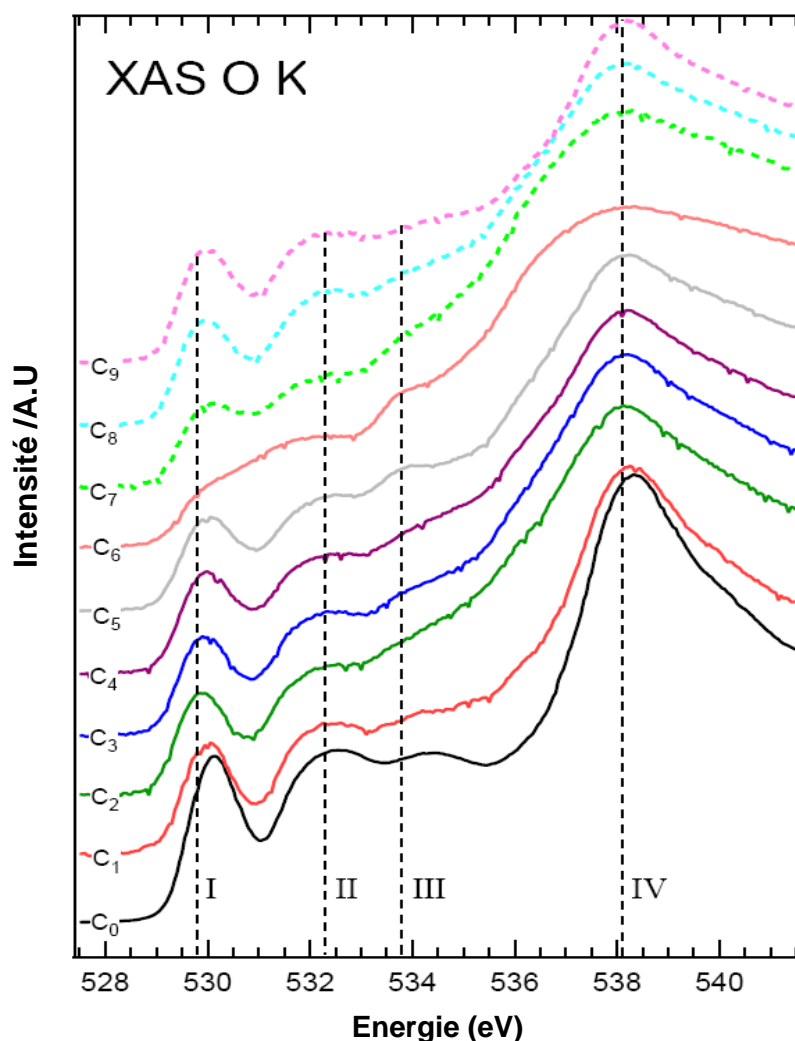
Entre  $C_7$ - $C_9$ , on observe une évolution inverse du poids spectral qui augmente en fonction du nombre de lithium extrait. En fin de charge, ce poids devient très proche de celui de  $C_4$ . Ceci dû à l'irréversibilité du processus électrochimique entre  $C_5$  et  $C_6$ , que nous avons mentionné lors de l'étude des spectres XAS et RIXS au seuil du Ni L.

En résumé, les mesures XAS et RIXS ne donnent pas une image tout à fait cohérente. Le XAS suggère que le titane est oxydé à un état proche de  $C_3$  alors que le RIXS suggère un état proche de  $C_4$ . Si la valeur réelle se situe quelque part entre les deux, la valeur  $x$  de composé  $C_9$  sera plus grande que 0,9 et non pas égale à 0,75.

Pour déterminer la résonance  $t_{2g}$  de  $Ti^{3+}$ , nous envisageons d'exciter le titane à plusieurs énergies d'incidence. Cela pourrait faciliter la détermination de l'état d'oxydation de titane au cours de l'intercalation/désintercalation. Pour l'instant, le signal  $Ti^{3+}$  dans les mesures XAS ne pourrait pas être très différent du signal  $Ti^{4+}$  dans le champ cristallin de  $Li_{0,5+x}Ni_{0,25}TiOPO_4$  et la réalisation de la combinaison linéaire des signaux  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  ne diffère pas de celle du matériau de départ  $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$ .

### 2.2.3- Analyses XAS et RIXS au seuil K du O

La **Figure III.15** montre les spectres d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K de l'oxygène, en utilisant le mode de rendement total de fluorescence (TFY).



**Figure III.15.** Evolution des spectres XAS au seuil K d'oxygène au cours du premier cycle électrochimique.

L'insertion électrochimique de lithium correspond au remplissage des états 2p vides d'oxygène en bas de la bande de conduction, entraînant une diminution de l'intensité de pic situé à  $\sim 529,8$  eV et un déplacement vers les basses énergies ( $-0,5$  eV). La surface du pic ne change pas jusqu'à  $C_5$ , à  $C_6$  il disparaît presque totalement.

Pendant la charge ( $C_7-C_9$ ), on observe une évolution inverse de l'intensité du pic situé à  $\sim 529,8$  eV, qui augmente en fonction du nombre de lithium extrait. En fin de la charge, ce pic devient très proche de celui de  $C_1$  ou  $C_2$ .

On peut aussi remarquer d'autres changements de la bande de conduction dans la région située entre 534,5 eV et le pic de la faible consommation d'énergie à environ 538,2 eV.

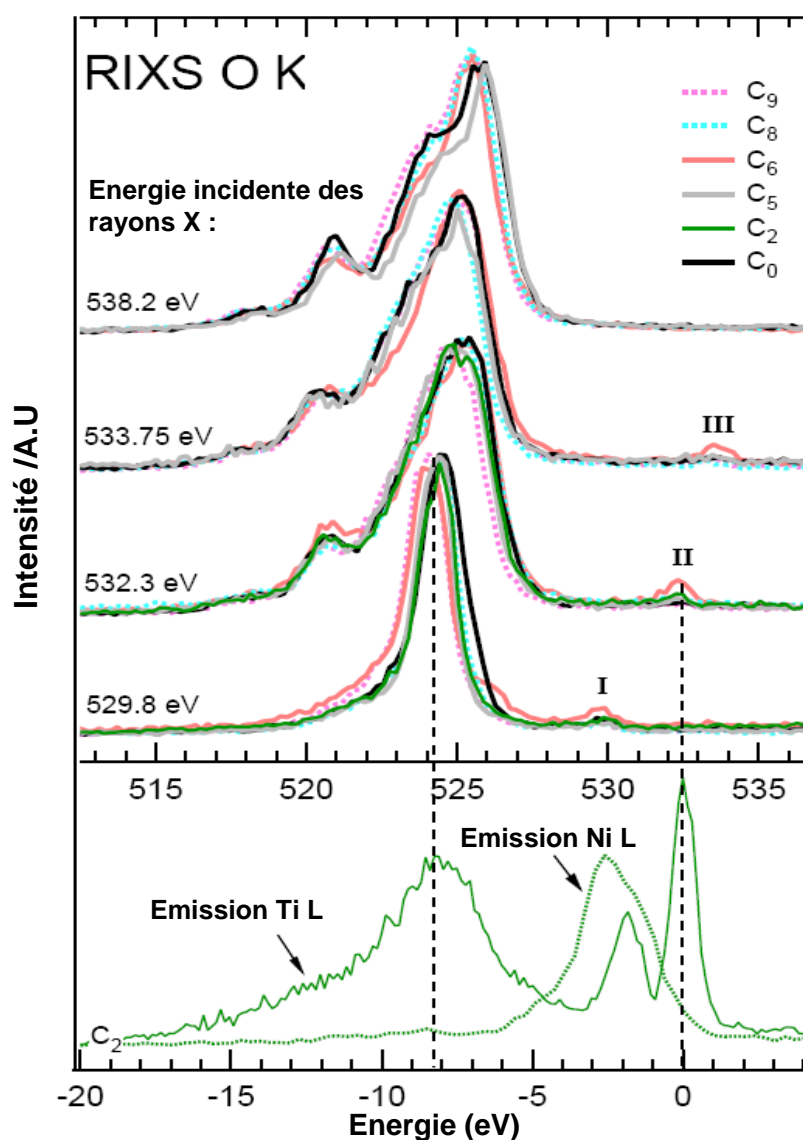
Nous avons également effectué des mesures XAS au seuil K d'oxygène sur les échantillons de référence NiO et TiO<sub>2</sub> (non présenté dans ce manuscrit), pour faire une comparaison entre ces spectres et ceux de  $Li_{0,5+x}Ni_{0,25}TiOPO_4$ . L'analyse de ces spectres nous a permis d'attribuer les deux pics de faibles énergies à 529,8 eV et 532,3 eV (ainsi le bas de la bande de conduction) à l'excitation des orbitales 2p d'oxygène hybridées par le champ cristallin  $e_g-t_{2g}$  du Ti.

Le poids spectral des excitations de Ni qui hybride les orbitales 2p d'oxygène O devrait être beaucoup moins important que celui de NiO, en raison de la faible concentration de nickel dans  $Li_{x+0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$ . On note cependant, que les deux pics à 532,3 eV et 538,2 eV sont attribués au caractère 3d du Ni.

Nous avons aussi effectué des mesures RIXS aux différentes énergies d'incidence (529,8 ; 532,3 ; 533,75 et 538,1 eV). Les résultats sont présentés dans la **Figure III.16**.

On constate un grand changement dans la forme spectrale entre les spectres de RIXS d'oxygène pour l'énergie d'incidence la plus basse (529,8 eV, notée I) et la plus haute énergie.

A l'énergie d'incidence I (529,8 eV), nous observons un seul pic étroit. Ce pic se déplace vers les basses énergies pour C<sub>6</sub>, et en parallèle une apparition d'un épaulement autour de 526 eV. Pour C<sub>8</sub>, le processus opposé est observé avec le déplacement de 0,5 eV vers les hautes énergies, puis un déplacement inverse (-0,5 eV) est obtenu pour C<sub>9</sub>. Le spectre obtenu à la fin de la charge (C<sub>9</sub>) ressemble à celui de C<sub>6</sub>, mais sans apparition de l'épaulement.



**Figure III.16.** Spectres normalisés de diffusion inélastique résonante (RIXS) au seuil O K au cours du premier cycle décharge/charge, les énergies d'excitation sont 529,8 ; 532,3 ; 533,75 et 538,2 eV. Les spectres RIXS des seuils de Ni et Ti L sont inclus pour comparaison.

Pour l'énergie d'incidence suivante (532,3 eV, notée II), les spectres de l'oxygène changent complètement de ceux observés à l'énergie I, reflétant le changement de la symétrie du site de pic d'absorption. Ces spectres sont beaucoup plus larges, avec deux pics séparés d'environ 4 eV: Le premier (petit pic) situé à une énergie de 520,2 eV et le second à 525 eV. Le processus d'intercalation/désintercalation affecte la forme spectrale, mais moins que pour l'énergie d'incidence I.



Les allures des spectres d'énergie d'incidence 533,75 eV (III) et 538,2 sont très proches de celle de l'énergie d'incidence II. Ces spectres deviennent encore plus larges avec un dédoublement du pic de haute énergie (525 eV). L'épaule de basse énergie de ce pic est très sensible au processus d'intercalation/désintercalation: entre ( $C_0$ - $C_5$ ), la décharge conduit à une perte de poids spectral et à  $C_6$  le pic de haute énergie devient étroit (disparition de l'épaule). Au cours de la charge suivante, le pic s'élargit de nouveau et l'épaule de basses énergies augmente dans le poids spectral.

Nous avons aussi essayé d'aligner les spectres des métaux (Ni et Ti) avec les spectres d'oxygène par corrélation des pics de transfert de charge avec les spectres RIXS d'oxygène (le panneau en bas de la [Figure III.16](#)). En alignant le pic élastique observé dans le spectre de RIXS Ti L, nous constatons que le pic de transfert de charge de Ti (à environ -8,2 eV sur l'échelle d'énergie la plus basse) coïncide mieux avec le pic étroit observé à la plus faible énergie d'incidence (I). En outre, nous avons aligné le petit pic de transfert de charge de Ni avec celui de Ti et nous avons trouvé que les pics dd (à environ -2 eV sur l'échelle d'énergie la plus basse) se chevauchent considérablement, comme était prévu. Dans les spectres RIXS de O K, nous n'observons pas de pic qui coïncide avec le pic de Ni comme ceux trouvés dans certains métaux de transition des autres oxydes [16-19] mais cette signature est généralement faible.

En résumé, les résultats obtenus de l'analyse des spectres RIXS d'oxygène pendant la première décharge/charge confirment bien que la lithiation excessive entre  $C_5$  et  $C_6$  change, d'une manière irréversible, la structure électronique du matériau  $Li_{0,5+x}NiTiOPO_4$ .

Les études XAS et RIXS de Ni, Ti et O ont permis de compléter les résultats obtenus par l'étude électrochimique. Nous avons ainsi pu confirmer que le nickel peut changer son état d'oxydation de  $Ni^{2+}$  à  $Ni^+$  entre  $C_4$  et  $C_5$  (le 2<sup>ème</sup> plateau de la [Figure III.8](#)) et au nickel métallique à  $C_6$ . Par contre, au cours de la charge une oxydation partielle de nickel métallique au nickel +I a été obtenue.

De plus, nous avons aussi confirmé que l'irréversibilité du processus électrochimique au cours de la première décharge/charge est due à la formation de la couche de passivation (SEI) entre  $C_5$  et  $C_6$ .

A la lumière de ces résultats, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de cet oxyphosphate dans la gamme de potentiel 0,9- 3V.

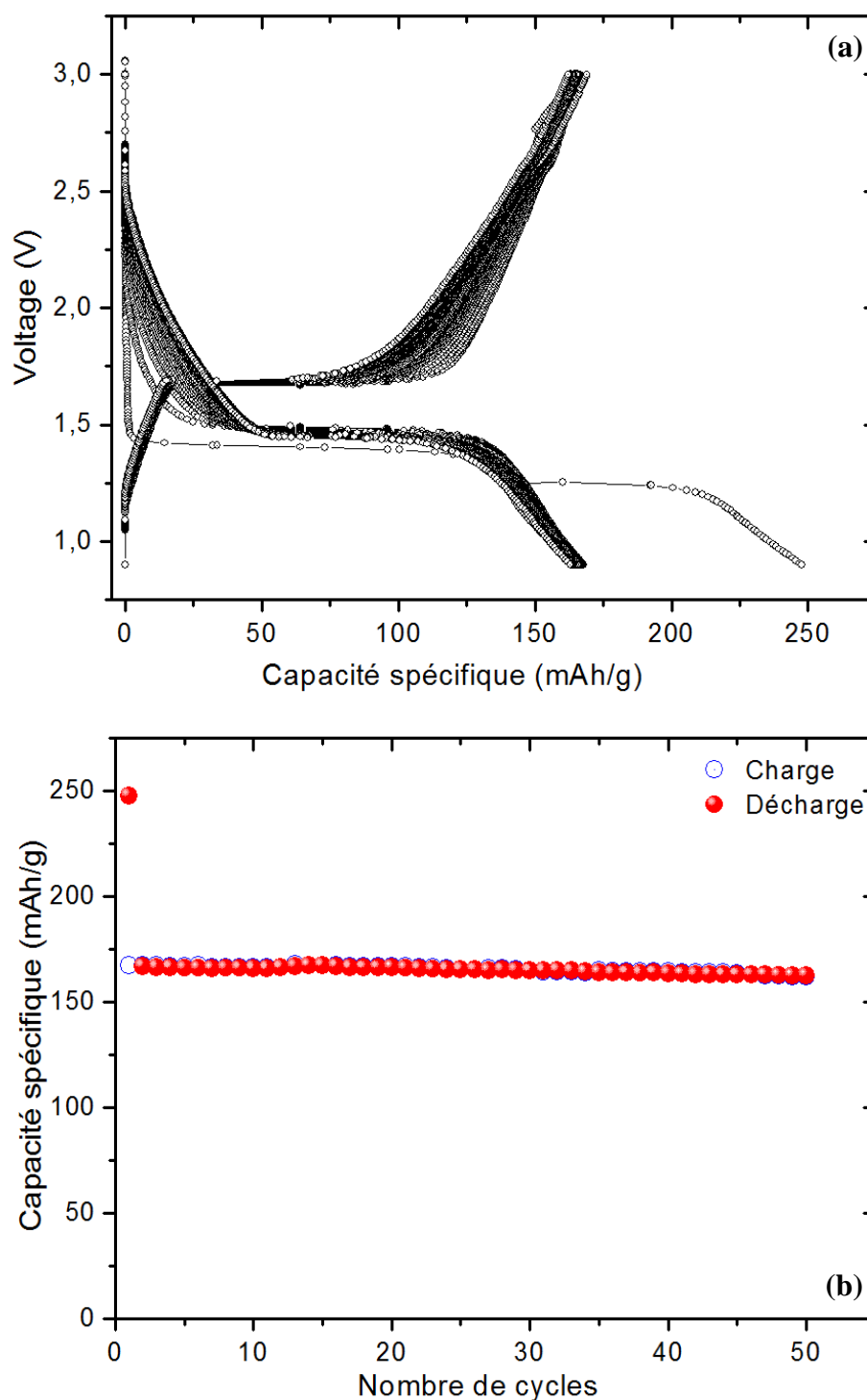
### **III.3- Etude des performances électrochimiques dans la fenêtre de potentiel 0,9-3 V**

#### **3.1- Cyclage continu à régime constant**

Le test de cyclage a été réalisé en mode galvanostatique à régime C/20 (intercalation d'un seul lithium en 20 heures) dans le domaine de potentiel 0,9-3,0 V. La variation du potentiel des batteries Li//LNTP/C en fonction de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles et l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles sont représentées sur la **Figure III.17**.

La forme de la courbe décharge/charge (**Figure III.17 (a)**) montre une très grande réversibilité au cours des cycles après la 1<sup>ère</sup> décharge. La capacité réversible moyenne est assez satisfaisante (supérieure à 160 mAh/g) après 50 cycles. La capacité irréversible (~ 80 mAh/g) en fin de la première décharge est moins importante que celle obtenue précédemment dans le domaine de potentiel 0,5-3,0 V, ce qui peut s'expliquer par l'absence de la couche de passivation (SEI), qui gêne la bonne diffusion des ions lithium dans la structure de LNTP/C. Par contre une polarisation (~ 0,25 V) très importante est observée.

Nous pouvons remarquer de plus une bonne stabilité en cyclage. Cette bonne stabilité est confirmée à la **Figure III.17 (b)**. En effet, la capacité réversible reste stable avec une rétention de 97 % après 50 cycles.



**Figure III.17.** Evolution (a) du potentiel en fonction de la capacité spécifique et (b) de la capacité en décharge et en charge en fonction du nombre de cycles pour Li//LNTP/C, dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V sous un régime C/20.

### 3.2- Cyclage continu aux régimes rapides « rate capability »

Pour caractériser la réponse de ce matériau aux régimes rapides, deux modes de cyclage ont été réalisés selon deux différentes procédures :

#### ➤ Cyclages électrochimiques aux différents régimes de cyclage

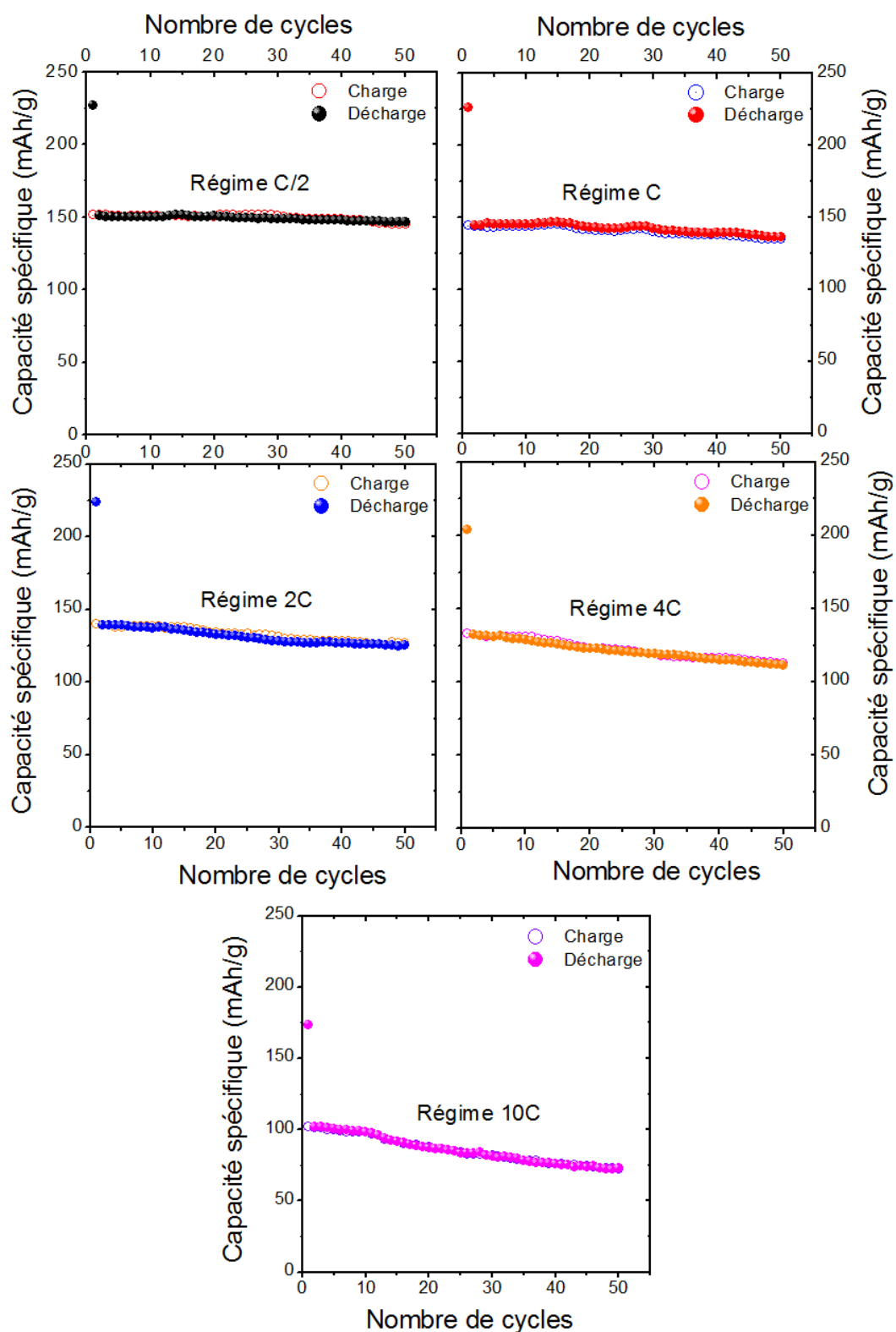
La **Figure III.18** compare l'évolution de la capacité, en décharge et en charge, des batteries Li//LNTP/C, au cours des 50 premiers cycles réalisés séparément en mode galvanostatique sous les régimes C/2, C, 2C, 4C et 10C dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V.

L'analyse de cette évolution montre une bonne stabilité au cours de cyclage. En effet, la capacité en décharge/charge diminue linéairement en augmentant le régime de cyclage. Effectivement, la capacité en décharge est égale 147 mAh/g après 50 cycles. Par contre, cette capacité diminue de 103 mAh/g durant le 2<sup>ème</sup> cycle jusqu'à 73 mAh/g après 50 cycles au régime 10C. Cette diminution est normale pour un régime aussi rapide que 10C (échange d'un lithium en 6 min).

Nous avons aussi calculé la rétention de capacité durant la décharge après 50 cycles (QRt-50). Les valeurs sont rassemblées dans le **Tableau III.5**.

Par le régime C/2, la batterie LNTP/C a une excellente rétention de capacité (QRt-50 = 97,3%). Cette valeur diminue notablement en augmentant le régime de cyclage. Cependant, ces valeurs de rétention sont plus élevées par rapport à celles trouvées au **Tableau III.1**. Cette augmentation peut être expliquée par l'amélioration de la cinétique d'insertion du  $Li^+$  dans la structure de LNTP/C grâce à l'absence de la couche de passivation (SEI) sur la surface d'électrode.

Nous pouvons conclure que les performances de cyclage sont améliorées notablement quand la réaction de dégradation de l'électrolyte est éliminée



**Figure III.18.** Evolution de la capacité, en décharge/charge, des batteries  $Li//Li_xNTP/C$ , au cours des 50 premiers cycles réalisés en mode galvanostatique sous les régimes C/2, C, 2C, 4C et 10C dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V.

**Tableau III.5.** Comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité (QRt-50) aux différents régimes C/2, C, 2C, 4C et 10C dans la gamme de potentiels 0,9-3,0 V.

Régimes	1 <sup>er</sup> cycle		10 <sup>ème</sup> cycle		20 <sup>ème</sup> cycle		30 <sup>ème</sup> cycle		40 <sup>ème</sup> cycle		50 <sup>ème</sup> cycle		QRt-50 (%)
	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	
<b>C/2</b>	227	151	150	150	150	150	149	151	148	148	147	145	97,3
<b>C</b>	226	144	145	144	143	141	143	140	140	138	136	135	93,4
<b>2C</b>	224	140	137	138	133	134	128	131	127	128	126	127	90,6
<b>4C</b>	204	133	129	130	123	123	119	119	115	116	112	113	84,8
<b>10C</b>	174	102	98	98	87	87	81	81	76	76	73	73	71,6

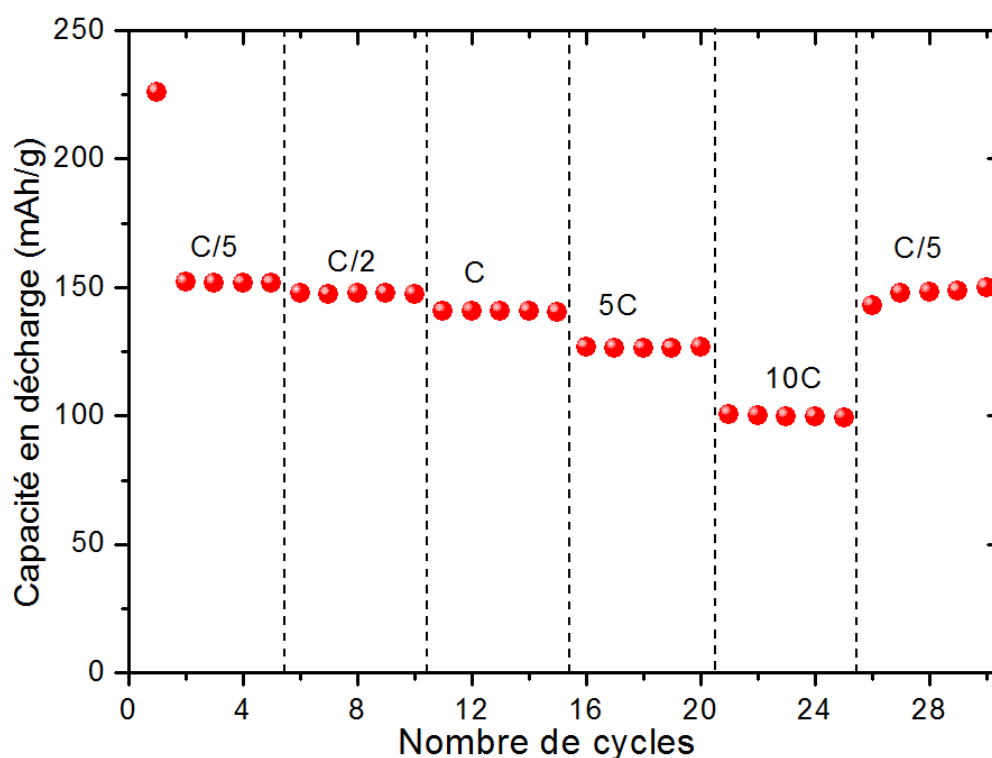
➤ **Cyclages électrochimiques avec variation du régime de cyclage**

Dans un premier temps, 5 cycles décharge/charge au régime C/5 ont été réalisés, puis cinq cycles de décharge/charge ont été ensuite effectués successivement aux régimes C/2, C, 5C, 10C dans la gamme de potentiel 0,5-3 V. Ces séquences ont été entrecoupées d'une période de relaxation de 5 min puis par cinq cycles au régime C/5, afin de mettre en évidence la préservation des performances énergétiques.

La **Figure III.19** montre l'évolution de la capacité en la décharge, à haut débit de courant, obtenue pour la batterie Li//LNTp/C.

La capacité en décharge diminue faiblement passant, de 152 mAh/g au régime C/5, après la 1<sup>ère</sup> décharge, à 141 mAh/g au régime C, alors que 101 mAh/g ont été obtenus à 10C. De plus, une bonne rétention de capacité entre les régimes C/5 et 10C est observée, en bon accord avec les résultats déjà reportés précédemment sur la **Figure III.19**. La perte de capacité réversible entre la première et la dernière série de cycles (régime C/5) est négligeable.

Ces résultats montrent que notre matériau présente des propriétés électrochimiques excellentes même aux régimes très rapides (10C).

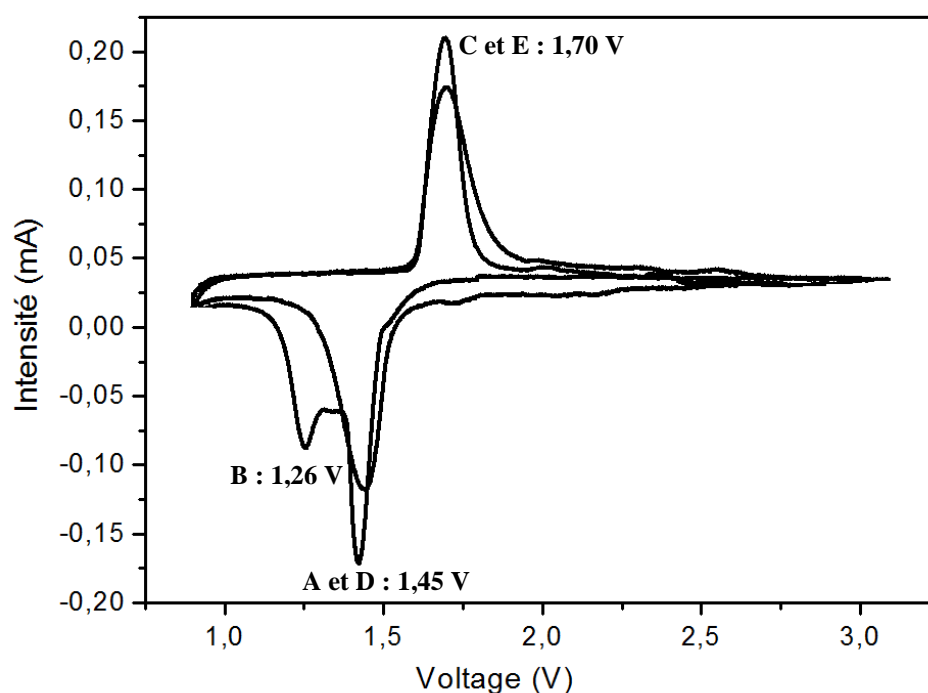


**Figure III.19.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles pendant des séquences successives aux différents régimes et dans la gamme de potentiel 0,9-3,0 V.

### 3.3- Voltamétrie cyclique

La **Figure III.20** montre le voltamogramme  $I=f(V)$  de l'oxyphosphate LNTP/C enregistré pendant deux cycles, entre 0,9 et 3 V et réalisé avec une vitesse de balayage de potentiel très lente (0,01 mV/s).

Nous observons pour le premier cycle deux pics de réduction situés aux potentiels 1,43 V et 1,26 V et un seul pic d'oxydation à 1,70 V. Alors que, pour le deuxième cycle, on observe un seul pic de réduction et un autre d'oxydation à 1,43 V et 1,70 V respectivement. Ces valeurs sont comparables à celles déduites du voltamogramme  $I = f(V)$ , entre 0,5 et 3 V, avec cependant quelque différence sur la forme et les intensités des pics.



**Figure III.20.** Courbe de voltamétrie cyclique  $I = f(V)$  de la batterie  $Li//LNTP/C$  au cours des deux premiers cycles, entre 0,9-3,0 V. Vitesse de balayage : 0,01 mV/s.

### III.4- Etude de l'applicabilité de l'oxyphosphate $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4/C$ comme anode dans les batteries lithium-ion type $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4/C//LiNi_{0,2}Mn_{0,2}Co_{0,6}O_2$

Dans le but de montrer l'applicabilité de l'oxyphosphate LNTP dans les batteries Li-ion, nous avons monté des batteries, constituées de l'oxyphosphate LNTP comme électrode négative et de l'oxyde lamellaire  $LiNi_{0,2}Mn_{0,2}Co_{0,6}O_2$  [20] référencé (LMO) comme électrode positive.

#### 4.1- Elaboration de $LiNi_{0,2}Mn_{0,2}Co_{0,6}O_2$ et la préparation d'électrode positive LMO

Le composé d'électrode positive (LMO) a été préparé par la méthode de combustion [20]. La préparation se fait à partir des solutions aqueuses 1M des nitrates de nickel, de manganèse et de cobalt. Des quantités stœchiométriques de ces solutions sont mélangées, sous agitation magnétique, avec une solution aqueuse de saccharose utilisée comme combustible. Le mélange a été chauffé dans un bain de sable à 120 °C pendant 1h. Quand il commence à sécher, un gonflement a lieu suite à l'évaporation des gaz générés lors de la thermolyse des réactifs pour donner lieu à une masse



mousseuse. Après quelques minutes, une combustion spontanée sans flamme se déclenche. La poudre obtenue est ensuite broyée puis calcinée à 900 °C pendant 1h sous air.

L'électrode positive (LMO) a été préparée d'un mélange de 85 % en masse de matière active, de 10 % en masse du carbone noir (Super P) pour assurer la conductivité électronique et de 5 % en masse de PVDF (polyvinylidène difluorure) dissous dans un solvant de NMP (N-méthyle-2-pyrrolidone). La méthode de préparation de cette électrode est comme celle de la préparation de l'électrode de l'oxyphosphate (LNTP/C) (voir Annexe 6).

#### **4.2- Etude électrochimique des deux cellules Li//LMO et Li//LNTP/C**

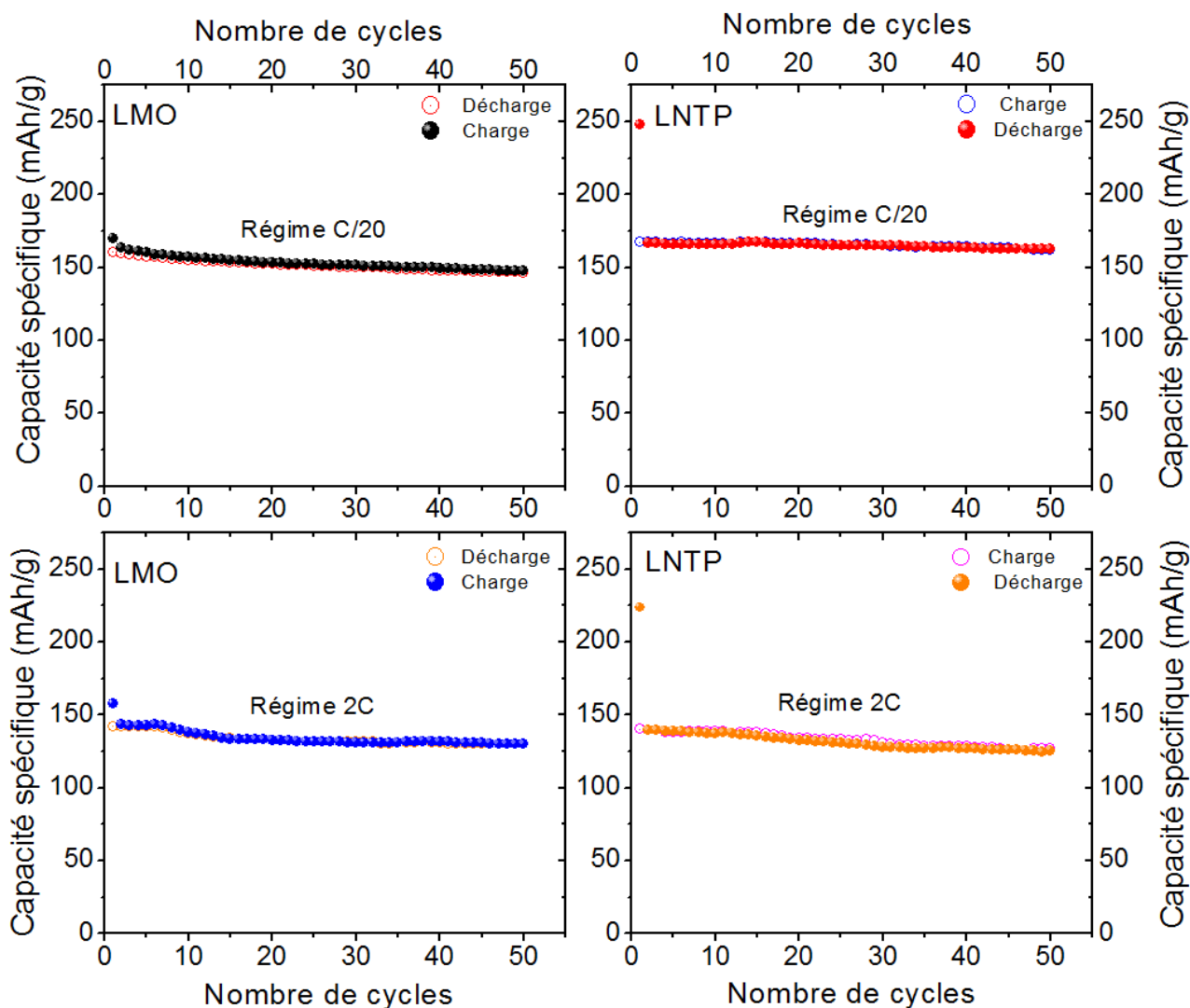
L'étude des deux électrodes séparément a pour objectif de vérifier que les deux matériaux fonctionnent parfaitement.

Les cyclages ont été réalisés sous deux régimes : C/20 (régime lent) et 2C (régime rapide). La batterie Li//LMO est cyclée dans le domaine de potentiel 2,7-4,3 V et la batterie Li//LNTP/C est cyclée entre 0,9-3,0 V. Cette étude est toujours effectuée avant de monter les deux matériaux d'électrode positive et d'électrode négative ensemble [21,22].

La **Figure III.21** montre l'évolution de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles pour les deux matériaux, sous les régimes C/20 et 2C. Une bonne rétention de capacité a été observée durant les 50 cycles pour les deux matériaux.

Les capacités réversibles libérées par LMO sont de l'ordre de 163,4 mAh/g et 142,3 mAh/g respectivement aux régimes C/20 et 2C. De plus la capacité irréversible lors de la 1<sup>ère</sup> charge est négligeable par rapport à celle libérée par LNTP, ce qui montre que le composé LMO présente des performances électrochimique excellentes même au régime rapide 2C.

Les résultats des performances électrochimiques de LNTP/C sont étudiés dans le paragraphe précédent (Voir §III.3).

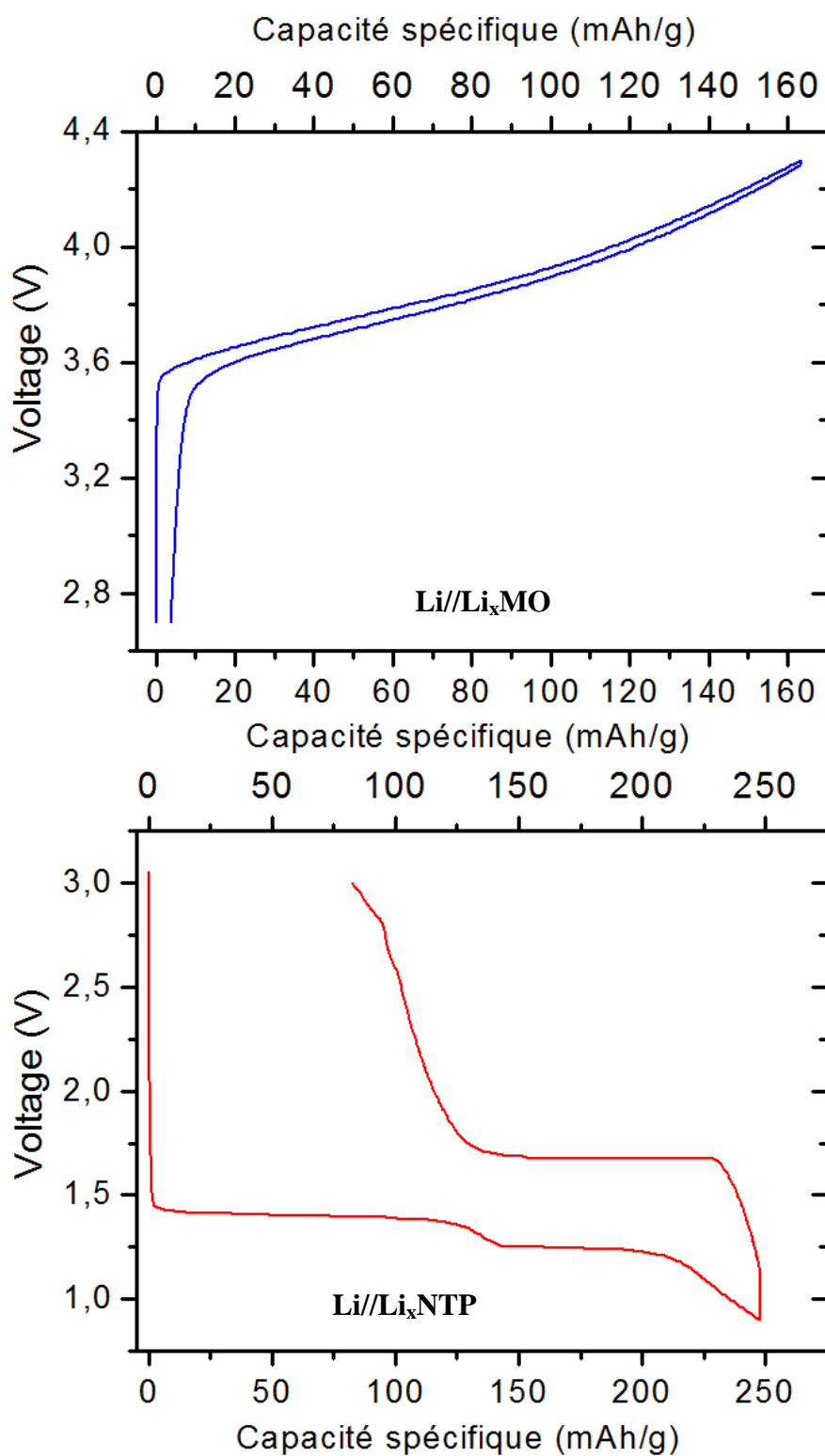


**Figure III.21.** Evolution de la capacité de décharge/charge des batteries  $Li/Li_xMO$  et  $Li/Li_xNTP/C$ , au cours des 50 premiers cycles sous les régimes C/20 et 2C.

Pour définir le domaine de potentiel de cyclage de la batterie LNTP/C//LMO, nous avons tracé la variation du potentiel avec la capacité spécifique des deux composés LMO et LNTP au régime C/20 (Figure III.22).

La Figure III.22 représente les courbes de la 1<sup>ère</sup> charge/décharge des composés LMO et LNTP/C sous le régime C/20.

L'allure de la courbe de LMO est monotone et les couples redox qui sont électrochimiquement actifs sont  $Ni^{2+}/Ni^{4+}$  via  $Ni^{3+}$  et  $Co^{3+}/Co^{4+}$  [20].



**Figure III.22.** Courbes de la 1<sup>ère</sup> décharge/charge des batteries  $Li//Li_xMO$  et  $Li//Li_xNTP/C$ , au cours des 50 premiers cycles sous le régime C/20.

Le matériau LNTP/C présente deux plateaux à la décharge, le premier à 1,42 V et le deuxième à 1,25 V et un seul plateau à 1,70 V lors de la charge.

D'après ces résultats, nous pouvons déduire que le domaine de potentiel pour effectuer l'étude des performances électrochimiques de la batterie LNTP/C//LMO est situé entre 2,0 et 3,6 V.

### **4.3- Etude des performances électrochimiques de la batterie LNTP/C//LMO : Premiers résultats**

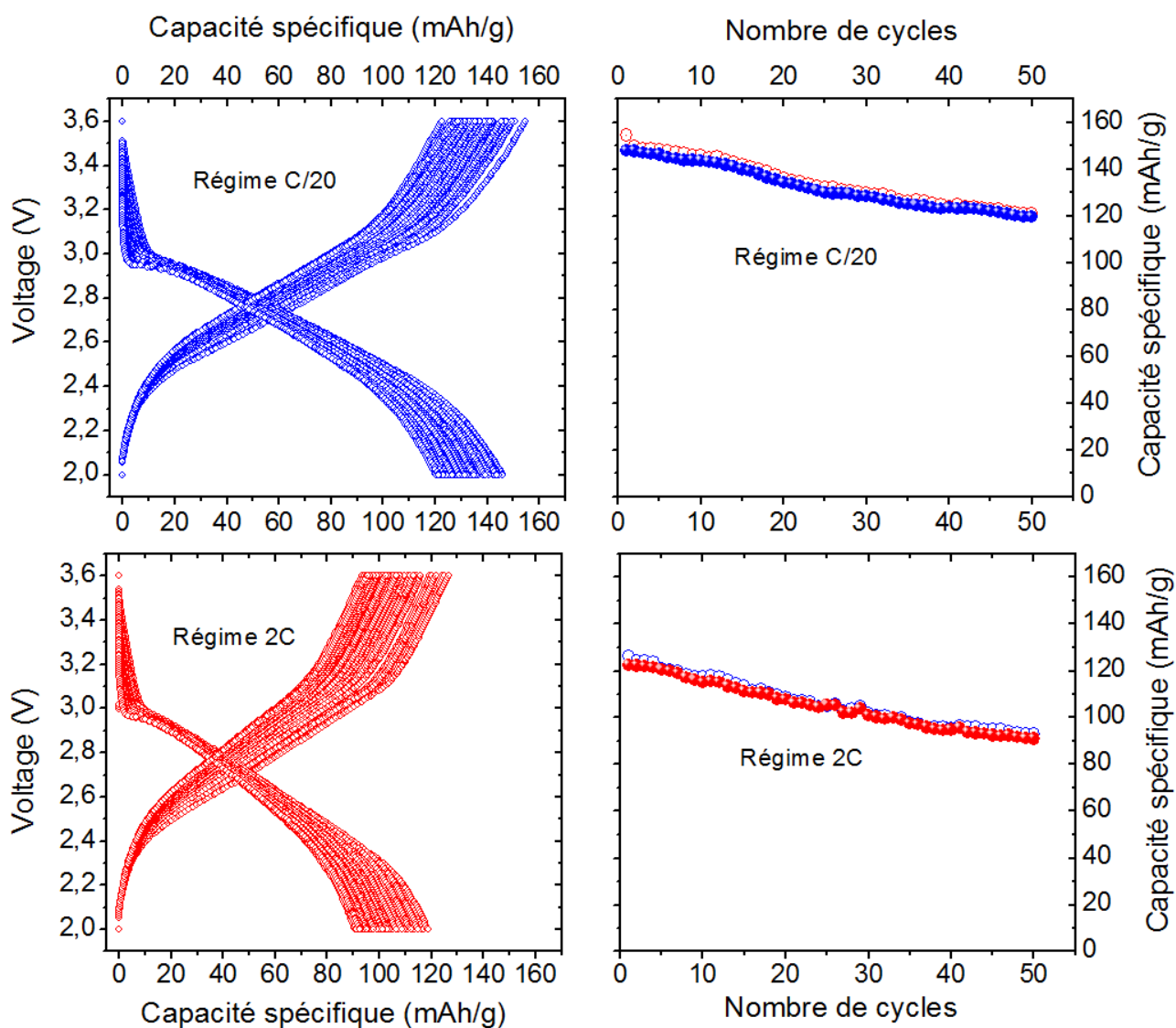
Les cyclages charge/décharge ont été réalisés sous les régimes C/20 et 2C dans la gamme de potentiel 2,0-3,6 V. La capacité spécifique est calculée par rapport à la masse active d'électrode positive LMO.

La **Figure III.23** montre une comparaison des courbes de cyclages et l'évolution de la capacité de charge/décharge en fonction de nombre de cycles de la batterie LNTP/C//LMO dans la gamme de potentiel 2,0 - 3,6 V et sous les régimes C/20 et 2C.

La forme des courbes de charge/décharge est similaire à celle de LMO et elle montre une très bonne réversibilité du processus d'intercalation/désintercalation tout au long du cyclage.

Une bonne rétention de capacité a été observée avec une capacité réversible supérieure à 120 mAh/g et 93 mAh/g après 50 cycles pour les cyclages réalisés respectivement aux régimes C/20 et 2C. Ces valeurs sont très satisfaisantes et le comportement électrochimique de ces batteries est globalement satisfaisant.

Le **Tableau III.6** regroupe les performances électrochimiques de quelques batteries Li-ion rencontrés dans la bibliographie.



**Figure III.23.** Comparaison des courbes de cyclages et l'évolution de la capacité de charge/décharge en fonction de nombre de cycles de la batterie LNTP/C//LMO, entre 2,0-3,6 V, sous les régimes C/20 et 2C.

**Tableau III.6.** Comparaison des performances électrochimiques de quelques batteries Li-ion rencontrés dans la bibliographie.

Batteries	Régime utilisé	1 <sup>ère</sup> capacité spécifique (mAh/g)	50 <sup>ème</sup> Capacité spécifique (mAh/g)	Rétention de la capacité QRT-50 (%)	Références
Graphite// $\text{LiFePO}_4/\text{C}$	C/3	108	107	99	[23]
Sn// $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	1C	135	127	94	[24]
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	C/2	124,3	116	93,3	[25]
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	0,2 mA/cm <sup>2</sup>	158	145	91,8	[26]
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ // $\text{LiMn}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$	0,2 mA/cm <sup>2</sup>	140	87	62	[27]
$\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ // $\text{LiNi}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{O}_2$	C/20	154,6	121,2	78,4	Ce travail
$\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ // $\text{LiNi}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{O}_2$	2C	126,2	93,5	74,1	Ce travail

### III.5- Conclusions

L'étude électrochimique réalisée sur les batteries Li//LNTP/C a montré une intercalation d'environ 2,5 ion lithium dans LNTP/C. La capacité spécifique associée à cette réaction électrochimique est de l'ordre de 352 mAh/g pour la 1<sup>ère</sup> décharge dans le domaine de potentiel 0,5-3 V au régime C/20. A la recharge 65 % de cette capacité est restituée. La capacité irréversible est évaluée à environ 35 %. Les cycles de décharge/charge suivants s'effectuent de manière quasi-réversible.

Les tests électrochimiques ont montré de bonnes performances électrochimiques avec une capacité réversible importante, que ce soit pour des cyclages longue durée à régime constant ou pour des cyclages en puissance.

L'analyse des courbes de potentiel a mis en évidence plusieurs régions, en fonction de la quantité de lithium inséré, où se déroulent différents types de réactions. Ainsi, lors de la première décharge, on distingue trois régions : la première région, R1, est constituée d'un plateau attribué à la réduction de  $Ti^{4+}$  au  $Ti^{3+}$ , la région R2 attribuée à la réduction de nickel II et la région R3 caractéristique de la décomposition de l'électrolyte à la surface des particules de LNTP/C. Le plateau de la première charge (R4) et la deuxième décharge (R5) correspondent au couple redox  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ .

Le mécanisme réactionnel et l'irréversibilité de la 1<sup>ère</sup> décharge ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS). La combinaison de ces deux techniques a permis de confirmer que l'irréversibilité du processus électrochimique au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge provient de la formation d'une couche de passivation sur les particules LNTP. Cette couche de passivation résulte de la décomposition de l'électrolyte ; elle est principalement formée de succinate de lithium, de méthylate de lithium et d'oxalate de lithium. Ainsi, le lithium nécessaire à la formation de cette couche n'est pas restitué et le phénomène est irréversible.

L'analyse détaillée des spectres XAS et RIXS de titane, nickel et d'oxygène a été effectuée pour déterminer les degrés d'oxydation de ces ions. Lors de la première

décharge, l'ion Ni a changé son état d'oxydation de  $Ni^{2+}$  au nickel métallique via  $Ni^+$ , alors que, lors de la charge une oxydation partielle, de nickel métallique au  $Ni^+$  est observée. La détermination de degré d'oxydation de titane au cours de cyclage est plus délicate. Toutefois, l'état d'oxydation obtenu en fin de charge est similaire de celle de  $C_3$  ( $Li_{1,4}Ni_{0,25}TiOPO_4$ ) où  $C_4$  ( $Li_{1,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$ ).

La compréhension du mécanisme réactionnel et de l'irréversibilité du processus électrochimique au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge ont permis d'analyser les performances électrochimiques de LNTP/C dans la gamme de potentiel de 0,9-3V.

Les tests électrochimiques ont montré d'excellentes performances électrochimiques. Une meilleure réversibilité en cyclage avec une rétention de capacité très élevée, ont été obtenues dans le domaine de potentiels 0,9-3 V aux régimes lents et rapides.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de mettre en évidence l'applicabilité de LNTP/C dans des batteries Li-ion réelles. Ce matériau a été monté dans une cellule avec une cathode d'oxyde lamellaire de formule  $LiNi_{0,2}Mn_{0,2}Co_{0,6}O_2$  (LMO).

Au cours des cyclages, les batteries LNTP/C//LMO ont montré de bonnes performances électrochimiques, stables au cours des cyclages de longue durée.



### Bibliographie du chapitre III

- [1] T. Gustafsson, J.O. Thomas, R. Koksang, G.C. Farrington, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1639.
- [2] A. N. Jansen, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, P. A Nelson, K. Amine, D. W. Dees, D. R. Vissers, M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 902.
- [3] K. Ariyoshi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1258.
- [4] L. Yang, L. Gao, *J. Alloys Compd.*, 485 (2009) 93.
- [5] A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J-M. Tarascon, A. K. Shukla, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2857.
- [6] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *N. J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1431.
- [7] T. Ohzuku, K. Tatsumi, N. Matoba, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 359.
- [8] S. Patoux, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 5057.
- [9] H. Kim, B. Park, H.-J. Sohn, T. Kang, *J. Power Sources*, 90 (2000) 59.
- [10] T. Yuan, R. Cai, K. Wang, R. Ran, S. Liu, Z. Shao, *Ceram. Int.*, 35 (2009) 1757.
- [11] Y. Qi, Y. Huang, D. Jia, S. J. Bao, Z. P. Guo, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 4772
- [12] K. Maher, K. Edström, I. Saadoune, T. Gustafsson, M. Mansori, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5531.
- [13] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.*, B42 (1990) 5459.
- [14] A. Augustsson, M. Herstedt, J. H. Guo, K. Edström, G. V. Zhuang, P. N. Ross, J.E. Rubensson, J. Nordgren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4185.
- [15] A. Augustsson, A. Henningsson, S. M. Butorin, H. Siegbahn, J. Nordgren, J. H. Guo, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 3983.
- [16] L.-C. Duda, J. Downes, C. McGuinness, T. Schmitt, A. Augustsson, K. E. Smith, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4186.
- [17] T. Schmitt, L.-C. Duda, A. Augustsson, J.-H. Guo, J. Nordgren, J. E. Downes, C. McGuinness, K. E. Smith, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, M. Klemm, S. Horn, *Surface Rev. Lett.* 9 (2002) 1369.

- [18] T. Schmitt, L. -C. Duda, M. Matsubara, A. Augustsson, F. Trif, J. -H. Guo, L. Gridneva, T. Uozumi, A. Kotani, J. Nordgren, *J. Alloys Compd* 362 (2004) 143.
- [19] L.-C. Duda, T. Schmitt, J. Nordgren, P. Kuiper, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 169701.
- [20] Y. Bentaleb, I. Saadoune, K. Maher, L. Saadi, K. Fujimoto, S. Ito, *J. Power Sources* 195 (2010) 1510.
- [21] P. Reale, S. Panero, B. Scrosatia, J. Garche, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Wachtler, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A2138.
- [22] H. Joachin, S. Amiruddin, B. Li, T. D. Kaun, K. Amine, J. Prakash, *ECS Transactions* 11 (2008) 13.
- [23] J. Hassoun, S. Panero, P. Reale, B. Scrosati, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1 (2006) 110.
- [24] Y. Liu, X. Li, H. Guo, Z. Wang, W. Peng, Y. Yang, R. Liang, *J. Power Sources* 184 (2008) 522.
- [25] N. Shao-jun, C. Meng, J. Jiang-min, S. Yong, *Electronic Components Materials* 7(2007) 17.
- [26] K. Ben Kamel, N. Amdouni, A. Abdel-Ghany, K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Ionics* 14 (2008) 89.
- [27] X. H. Liu, T. Saito, T. Doi, S. Okada, J. I. Yamaki, *J. Power Sources* 189 (2009) 706.

# Chapitre IV

## *Caractérisations structurales et électrochimiques de $Ni_{0,5}TiOPO_4/C$*

## Introduction

Les phosphates de titane sont très étudiés en raison de leur importance dans divers domaines de la chimie du solide et de leurs nombreuses applications auxquelles ils ont donné naissance : optique non linéaire, propriétés électro-optique, absorbeurs des radiations ultraviolettes, pigments, doubleurs de fréquences, lasers, céramiques à faible dilatation thermique, matériaux d'électrodes... [1-11]. Récemment Belharouak et Amine [12] ont proposé l'oxyphosphate de titane Ni<sub>0,5</sub>TiOPO<sub>4</sub> comme nouveau matériau d'insertion de lithium pour les batteries Li-ion. En première décharge Ni<sub>0,5</sub>TiOPO<sub>4</sub> montre une capacité de 415 mAh/g, correspondant à l'insertion de trois ions lithium, nettement supérieure à la capacité théorique de 142 mAh/g. La capacité de la première charge est de 275 mAh/g et elle tombe à 200 mAh/g après 25 cycles à cause de la mauvaise conductivité électronique de ce matériau. Néanmoins, aucune explication des processus de charge/décharge n'a été donnée par ces auteurs.

Dans le chapitre II, nous avons pu montrer qu'il était possible d'améliorer la conductivité électronique et ionique de l'oxyphosphate Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,25</sub>TiOPO<sub>4</sub>, par l'enrobage de ces particules par du carbone, pour le rendre électrochimiquement actif, à température ambiante, aux forts régimes de décharge/charge.

La compréhension du mécanisme de réaction du lithium avec la phase Ni<sub>0,5</sub>TiOPO<sub>4</sub>, le rôle des métaux de transition, et la perte importante de la capacité en 1<sup>ère</sup> décharge est essentielle pour progresser dans l'amélioration des performances électrochimiques de cette phase.

Dans ce contexte, ce chapitre portera sur l'étude détaillée des propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques de l'oxyphosphate Ni<sub>0,5</sub>TiOPO<sub>4</sub>.

Dans un premier temps, l'objet de ce chapitre est de comparer l'effet de l'utilisation des différentes sources de carbone, sous deux différentes atmosphères, sur les performances électrochimiques de l'oxyphosphate Ni<sub>0,5</sub>TiOPO<sub>4</sub>. Cette comparaison a concerné le polyéthylène glycol (PEG), l'alcool polyvinylique (PVA) et le saccharose (Sucre) comme différentes sources de carbone.

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude du mécanisme de désintercalation/intercalation du lithium dans l'oxyphosphate  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  en couplant les tests électrochimiques avec la diffraction des rayons X "*in situ*". Le matériau référencé NTP/C-6 a été choisi du fait de son bon comportement électrochimique et sa bonne cyclabilité durant 50 cycles

## IV.1- Méthodes de synthèse

### 1.1- Elaboration de $Ni_{0,5}TiOPO_4$ par coprécipitation

L'oxyphosphate  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  a été synthétisé par coprécipitation, à partir des solutions aqueuses de nitrate de nickel  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et de phosphate d'ammonium  $(NH_4)_2HPO_4$ , et d'une solution alcoolique de  $TiCl_4$  diluée dans l'éthanol.

Le procédé d'élaboration est le même que celui décrit précédemment dans le deuxième chapitre dans le cas de l'oxyphosphate  $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4$ .

La poudre obtenue est très fine, de couleur verte claire et sera désignée **NTP**.

### 1.2- Enrobage de $Ni_{0,5}TiOPO_4$

#### 1.2.1- Par l'ajout du polyéthylène glycol (PEG)

Cette technique consiste à mélanger la phase préparée (NTP) avec 5 % en masse de polyéthylène glycol (PEG) dans une solution d'acétone, puis les broyer dans un mortier en agate jusqu'à évaporation de l'acétone.

Le mélange obtenu est divisé en deux, une partie est chauffée à 500 °C pendant 6 h sous atmosphère contrôlée de CO/CO<sub>2</sub> (50:50). La poudre obtenue est de couleur grise nommée **NTP/C-1**. L'autre partie est chauffée à 300 °C pendant 6 h sous atmosphère d'argon (Ar). La poudre obtenue est de couleur grise nommée **NTP/C-2**.

#### 1.2.2- Par l'ajout de l'alcool polyvinylique (PVA)

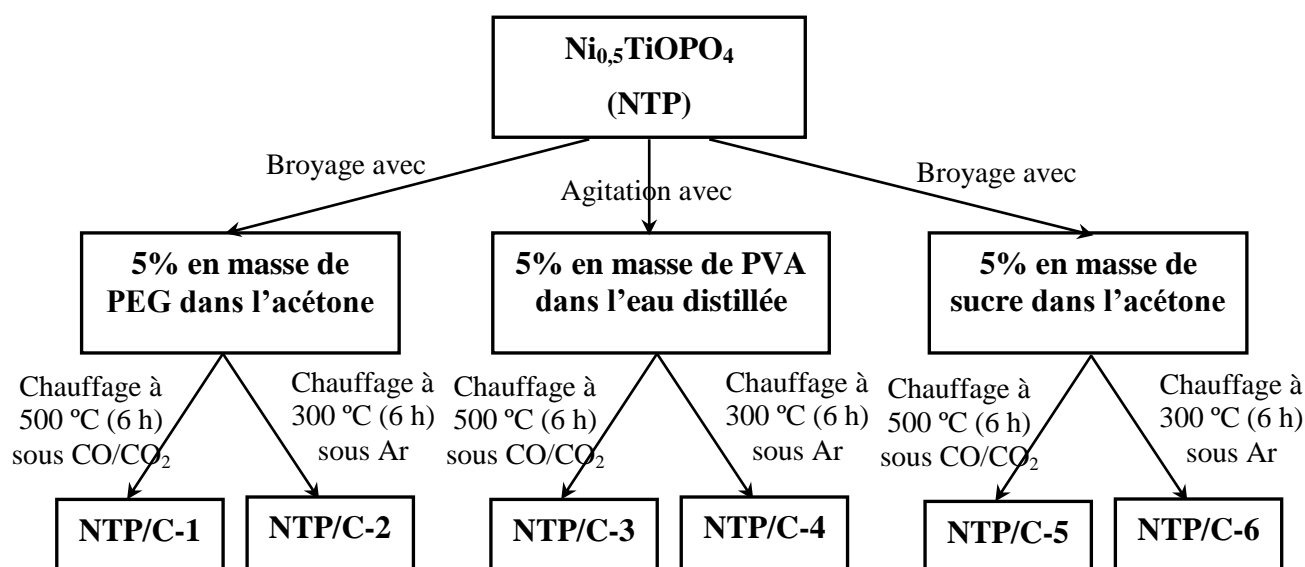
Cette technique consiste à dissoudre 5 % en masse d'alcool polyvinylique (PVA) dans l'eau distillée puis le mélanger avec la poudre NTP déjà préparée. Le

mélange est agité pendant 30 min. Après évaporation du solvant à une température de 80 °C, la poudre obtenue est divisée en deux. Une partie est chauffée à 500 °C pendant 6 h sous atmosphère contrôlée de CO/CO<sub>2</sub> (50:50) (NTP/C-3) et l'autre partie est chauffée à 300 °C pendant 6h sous atmosphère d'argon (Ar). L'échantillon ainsi obtenu est appelé NTP/C-4.

### 1.2.3- Par l'ajout de saccharose (Sucre)

L'enrobage des particules de NTP est réalisé de la même façon que celui utilisé par l'ajout de polyéthylène glycol (PEG). Les poudres obtenues sont fines et de couleurs grises nommées NTP/C-5 pour celle chauffée à 500 °C sous CO/CO<sub>2</sub> et NTP/C-6 pour celle chauffée à 300 °C sous Ar.

L'organigramme de toutes les méthodes d'enrobage est donné sur la **Figure IV.1.**



**Figure IV.1.** Organigramme des différentes méthodes d'enrobage de l'oxyphosphate NTP.

## IV.2- Etude structurale

### 2.1- Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X des matériaux NTP/C-1, NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6 sont reportés sur la **Figure IV.2**. Ces diffractogrammes sont similaires et aucun déplacement notable des pics de diffraction n'a été décelé. Toutes les positions des raies sont identifiées et indexées dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$  qui décrit également  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  pur [13].

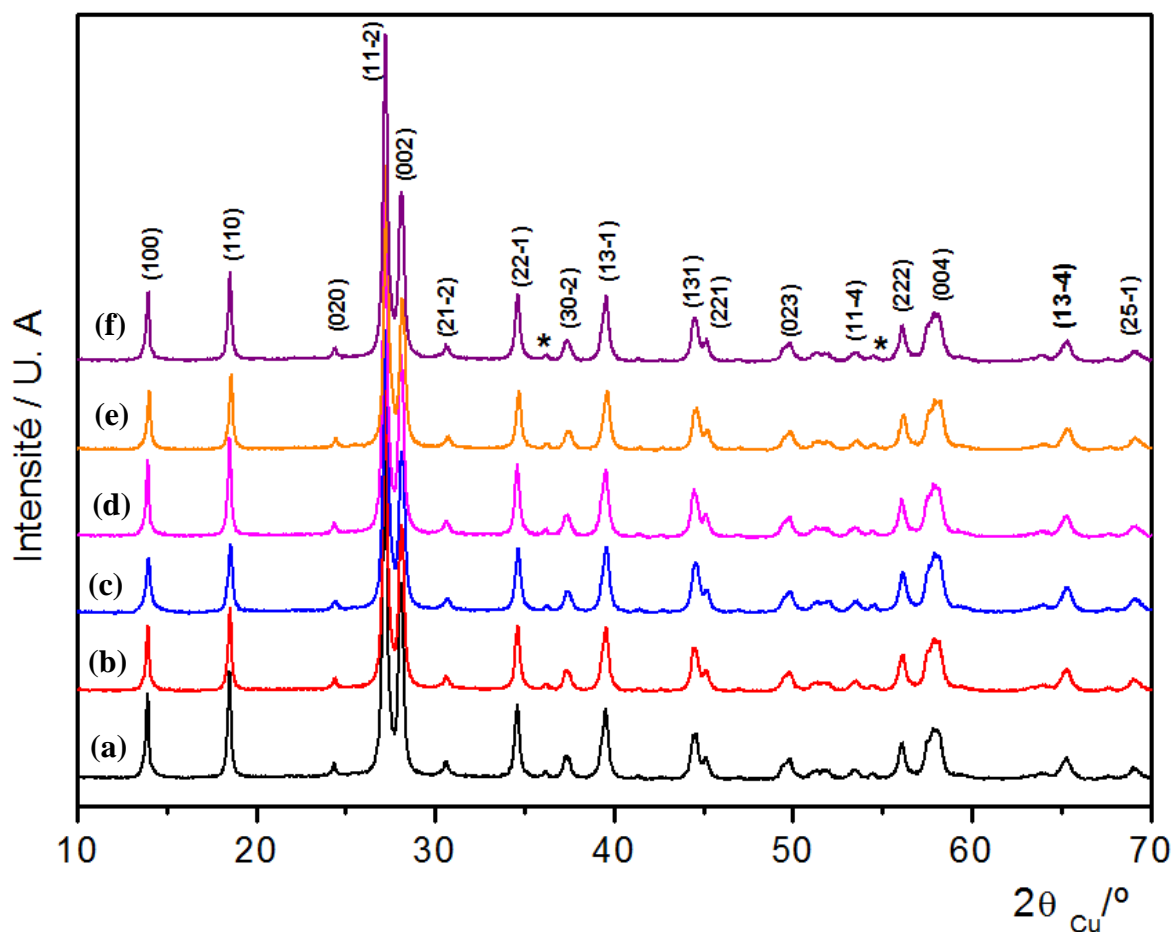
Les diffractogrammes X montrent deux raies intenses observées à  $2\theta = 27,24$  et  $28,18^\circ$ , indexées respectivement par (21-1) et (002). Ces spectres contiennent aussi deux raies supplémentaires de faibles intensités aux valeurs  $2\theta = 36,22$  et  $54,47^\circ$ . Ces raies sont attribuées à  $TiO_2$  rutile, dont la proportion ne dépasse pas 1 % peut donc être négligée par la suite.

Pour déterminer précisément leurs paramètres cristallins et leur structure, nous avons entrepris l'étude structurale détaillée par la méthode de Rietveld.

### 2.2- Affinements structurale par la méthode de Rietveld

L'analyse des diffractogrammes de ces six composés par la méthode de Rietveld, est réalisée en utilisant le programme Fullprof [14]. Les positions atomiques initiales sont celles de  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  [13]. Il faut noter que l'affinement a été réalisé en considérant la présence de deux phases,  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  et  $TiO_2$  rutile.

Les paramètres cristallins de ces matériaux sont rassemblés dans le **Tableau IV.1**. En analysant ce tableau, nous concluons que les paramètres de maille sont constants pour tous les échantillons et sont donc en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.



**Figure IV.2.** Diffractogrammes de diffraction des rayons X des composés (a) NTP/C-1, (b) NTP/C-2, (c) NTP/C-3, (d) NTP/C-4, (e) NTP/C-5 et (f) NTP/C-6. Les pics associés à la phase  $TiO_2$  rutile sont indiqués par \*.



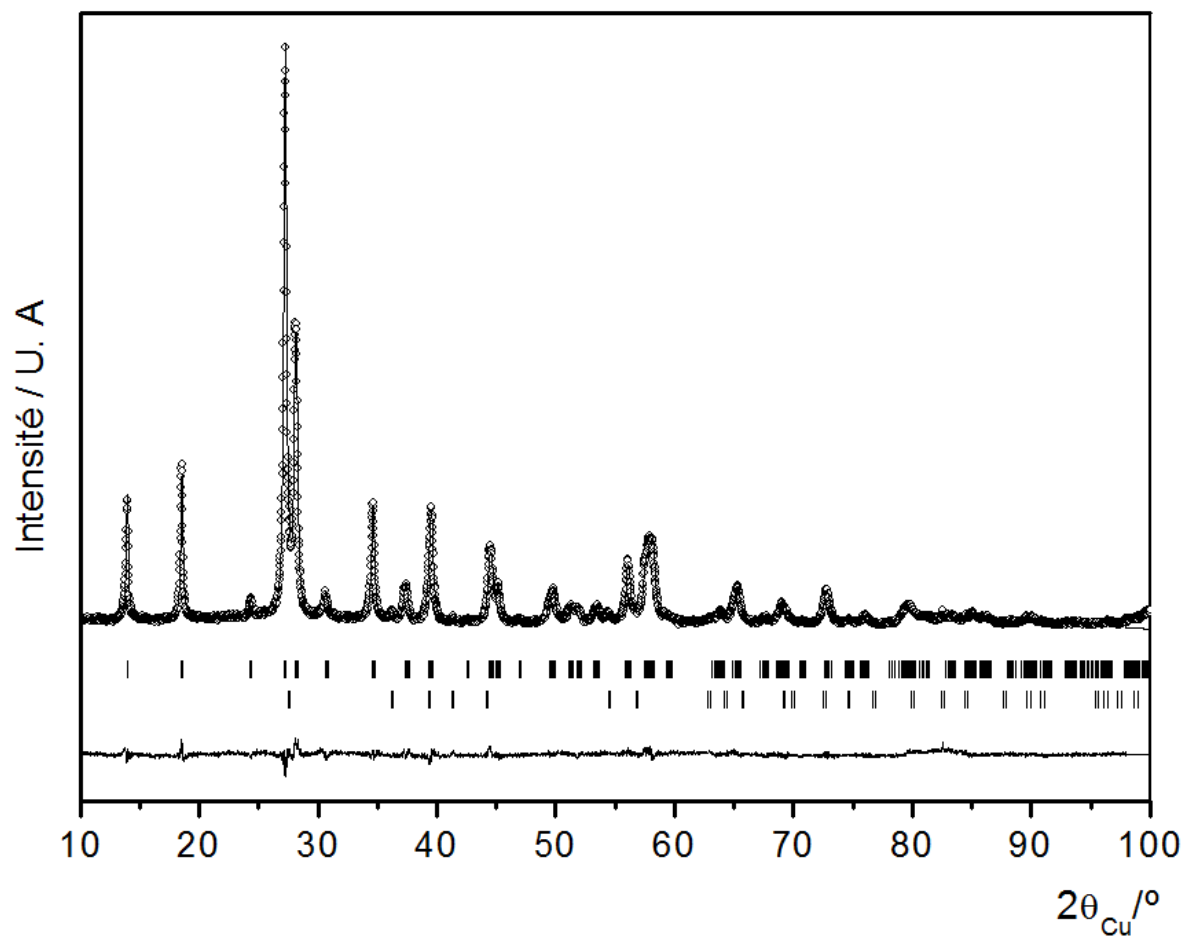
**Tableau IV.1.** Comparaison des paramètres de maille déterminés par l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour les composés NTP/C-1, NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
NTP/C-1	7,3818(8)	7,3249(7)	7,3496(9)	120,229(9)
NTP/C-2	7,3818(6)	7,3249(6)	7,3540(8)	120,218(8)
NTP/C-3	7,3815(5)	7,3257(4)	7,3550(5)	120,237(5)
NTP/C-4	7,3816(4)	7,3256(5)	7,3542(7)	120,222(4)
NTP/C-5	7,3827(2)	7,3301(4)	7,3501(6)	120,239(3)
NTP/C-6	7,3829(3)	7,3301(3)	7,3499(3)	120,231(5)

La **Figure IV.3** montre, à titre d’exemple, un bon accord entre les diffractogrammes X observé et calculé de NTP/C-6. Les données cristallographiques ainsi que la distribution cationique et les coefficients d’agitation thermique de cet échantillon sont regroupées dans le **Tableau IV.2**. Les valeurs des facteurs de reliabilité, après l’affinement de tous les paramètres, sont très satisfaisants avec la présence de 0,6 % de  $TiO_2$  rutil comme impureté. Un résultat similaire est obtenu pour les autres matériaux.

Les principales distances interatomiques ainsi que les angles des liaisons dans NTP/C-6 sont rassemblées dans le **Tableau IV.3**. Ces valeurs sont en bon accord avec la littérature [13, 15-17].

Le dépouillement et l’indexation du spectre de diffraction des rayons X de NTP/C-6 sont donnés en annexe 1.



**Figure IV.3.** Comparaison des diffractogrammes de diffraction des rayons X expérimental (o) et calculé (—) de NTP/C-6.

**Tableau IV.2.** Paramètres structuraux et facteurs de fiabilité pour NTP/C-6.

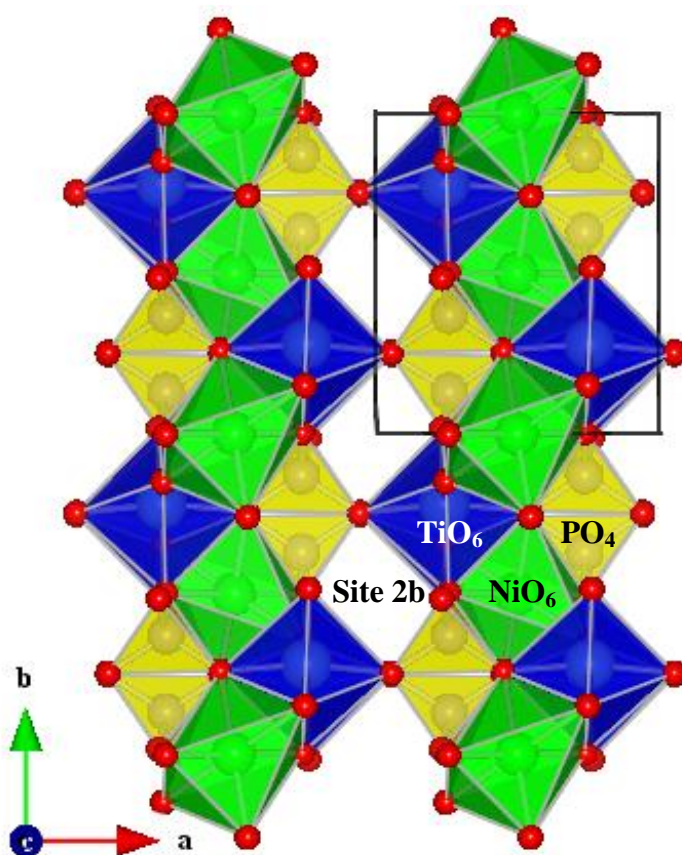
NTP/C-6						
Groupe d'espace : $P2_1/c$			Système cristallin : Monoclinique			
$a = 7,3829(3) \text{ \AA}$			$b = 7,3301(3) \text{ \AA}$			
$c = 7,3499(3) \text{ \AA}$			$\beta = 120,231(5)^\circ$			
Atome	Site	Positions de Wyckoff			B ( $\text{\AA}^2$ )	Occupation
Ni	2a	0	0	0	1,02(7)	1
Ti	4e	0,7332(1)	0,2276(1)	0,5298(4)	0,64(1)	1
P	4e	0,2435(4)	0,1268(3)	0,7389(9)	0,68(4)	1
O (1)	4e	0,7755(8)	0,1510(3)	0,7819(9)	0,37(8)	1
O (2)	4e	0,8054(3)	0,0009(2)	0,1045(4)	0,37(8)	1
O (3)	4e	0,4380(1)	0,2417(6)	0,8944(1)	0,37(8)	1
O (4)	4e	0,2822(2)	0,0166(2)	0,5973(2)	0,37(8)	1
O (5)	4e	0,0557(1)	0,2388(8)	0,1438(4)	0,37(8)	1
Conditions expérimentales:						
Température					300 K	
Domaine angulaire					$10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$	
Le pas ( $2\theta$ )					0,02°	
Décalage du zéro ( $2\theta$ )					-0.0371(2)	
Nombre de paramètres affinés					50	
Paramètres de Profil:						
$PV = \eta L + (1 - \eta) G$					$\eta = 0,410(1)$	
Paramètres de Half-width : $U = 0,2049(8)$ ; $V = -0,0214(2)$ ; $W = 0,0365(2)$						
Facteurs de fiabilité: $R_F = 2,0 \%$ ; $R_B = 2,4 \%$ ; $R_p = 7,15 \%$ ; $R_{wp} = 9,9 \%$ ; $cR_p = 11,7 \%$ et $cR_{wp} = 14,5 \%$						

**Tableau IV.3.** Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les groupements  $NiO_6$ ,  $TiO_6$  et  $PO_4$  de la structure de NTP/C-6.

<b>NiO<sub>6</sub></b>	<b>O(1)</b>	<b>O(1')</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(5)</b>	<b>O(5)</b>
<b>O(1)</b>	<b>2,06(8)</b>	180,0(7)	79,2(8)	100,8(8)	78,7(5)	101,3(7)
<b>O(1')</b>	4,11(1)	<b>2,06(8)</b>	100,8(8)	79,2(8)	101,3(7)	78,7(5)
<b>O(2)</b>	2,63(2)	3,17(2)	<b>2,06(2)</b>	180,0(1)	78,3(8)	101,7(9)
<b>O(2)</b>	3,17(2)	2,63(2)	4,12(2)	<b>2,06(2)</b>	101,7(9)	78,3(8)
<b>O(5)</b>	2,61(1)	3,18(1)	2,60(2)	3,20(2)	<b>2,06(1)</b>	180,0(1)
<b>O(5)</b>	3,18(3)	2,61(1)	3,20(2)	2,60(2)	4,12(2)	<b>2,06(1)</b>
<b>TiO<sub>6</sub></b>	<b>O(1)</b>	<b>O(1')</b>	<b>O(2)</b>	<b>O(3)</b>	<b>O(4)</b>	<b>O(5)</b>
<b>O(1)</b>	<b>1,72(1)</b>	166,6(1)	96,5(8)	101,2(7)	100,2(9)	93,9(9)
<b>O(1')</b>	3,93(2)	<b>2,23(1)</b>	75,0(1)	89,2(8)	86,5(7)	74,5(6)
<b>O(2)</b>	2,84(1)	2,63(2)	<b>2,08(1)</b>	90,4(3)	159,8(9)	77,7(7)
<b>O(3)</b>	2,79(1)	2,90(2)	2,81(1)	<b>1,88(8)</b>	97,5(8)	161,8(8)
<b>O(4)</b>	2,79(2)	2,85(1)	2,93(1)	2,86(2)	<b>1,91(1)</b>	89,7(7)
<b>O(5)</b>	2,78(2)	2,61(1)	2,60(2)	3,91(2)	2,82(2)	<b>2,07(1)</b>
<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>O(2)</b>	<b>O(3)</b>	<b>O(4)</b>	<b>O(5)</b>		
<b>O(2)</b>	<b>1,55(1)</b>	109,8(1)	110,1(1)	106,4(1)		
<b>O(3)</b>	2,52(2)	<b>1,53(9)</b>	111,0(1)	108,5(9)		
<b>O(4)</b>	2,50(2)	2,50(1)	<b>1,50(1)</b>	111,0(2)		
<b>O(5)</b>	2,46(1)	2,48(1)	2,50(2)	<b>1,53(1)</b>		

### 2.3- Description structurale de $Ni_{0,5}TiOPO_4$

La structure de  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  est présentée sur la **Figure IV.4**. Dans  $Ni_{0,5}TiOPO_4$ , les atomes de nickel occupent les positions **2a** et les atomes de titane, phosphore et d'oxygène occupent les positions **4e**. Les sites **2b** sont totalement vides. Chaque octaèdre  $TiO_6$  partage les quatre sommets de son plan de base avec quatre tétraèdres  $PO_4$  et les deux autres sommets avec deux autres octaèdres  $TiO_6$ . Les octaèdres  $TiO_6$  forment des chaînes  $-Ti-O-Ti-O-$  parallèlement à l'axe  $c$ . Le long de ces chaînes, alternent des liaisons  $Ti-O$  courtes (1,72 Å) et longues (2,23 Å). Alors que les distances des liaisons  $Ti-O$  équatoriales varient entre 1,88 et 2,08 Å. Les octaèdres  $NiO_6$  sont isolés les uns des autres avec une distance  $Ni-Ni$  de 5,22 Å. Chaque octaèdre partage deux faces avec deux octaèdres  $TiO_6$ .



**Figure IV.4.** Structure de l'oxyphosphate  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  vue selon la direction  $[001]$ .

### IV.3- Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'intérêt de cette technique, ici, est de caractériser la qualité de la couche de carbone. Nous pourrions ainsi comparer les différents précurseurs utilisés pour l'enrobage.

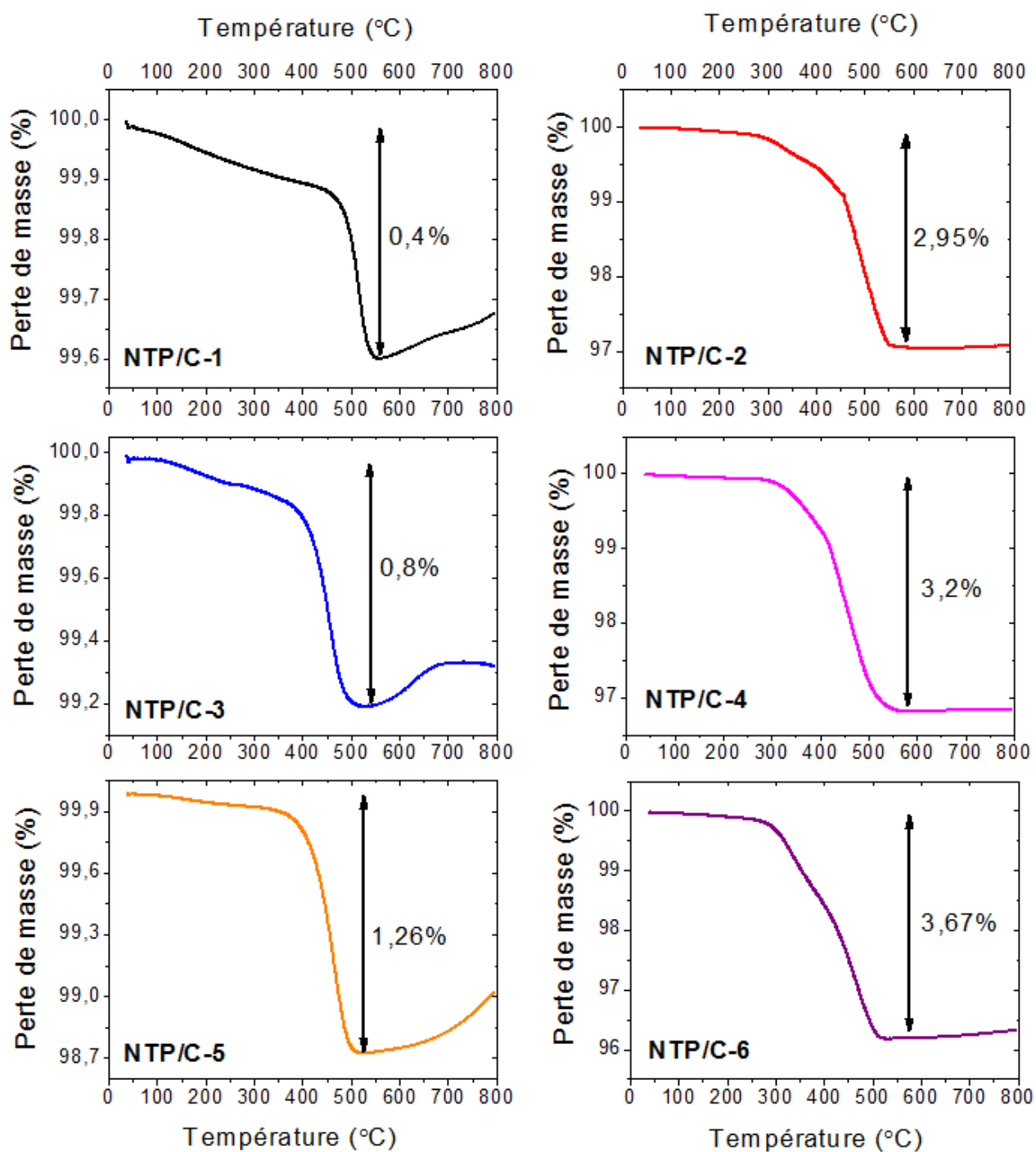
Les courbes thermogravimétriques, obtenues sous atmosphère d'oxygène par chauffage à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ , sont données à la **Figure IV.5**.

Pour NTP/C-1, NTP/C-3 et NTP/C-5, les courbes ATG sont identiques. On observe une perte de masse de 0,13 % (0,16 et 0,12 %) entre la température ambiante et  $T = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $389$  et  $381\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) puis une diminution continue jusqu'à  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $510$  et  $518^{\circ}\text{C}$ ). Les pertes de masse totales sont de l'ordre de 0,4 ; 0,8 et 1,26 % respectivement pour NTP/C-1, NTP/C-3 et NTP/C-5.

Pour NTP/C-2, une perte de masse continue (2,95 %) est observée entre  $280$  et  $569\text{ }^{\circ}\text{C}$  et elle est très certainement associée au dégagement du carbone sous forme de  $\text{CO}_2$ . Un plateau est ensuite observé jusqu'à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Des mesures d'ATG ont également été réalisées pour NTP/C-4 et NTP/C-6. La forme de ces courbes est similaire à celle obtenue pour NTP/C-2 avec des pertes de masse de l'ordre de 3,2 % et 3,67 % respectivement pour NTP/C-4 et NTP/C-6.

À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que la quantité de carbone qui enrobe les particules de NTP dépend de la source du carbone et de l'atmosphère de chauffage utilisés.



**Figure IV.5.** Thermogrammes obtenus pour les six matériaux NTP/C-1, NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6.

## IV.4- Etude électrochimique

Le comportement électrochimique de ces six matériaux a été étudié en mode galvanostatique sous un régime constant C/2 dans la fenêtre de potentiels 0,9 – 3,0 V. Les six matériaux ont été cyclés dans les mêmes conditions.

La **Figure IV.6** montre l'évolution de la capacité en décharge obtenue pour chaque batterie en fonction du nombre de cycles. La comparaison des capacités en décharge au régime C/2 pour les six matériaux est reportée sur le **Tableau IV.4**.

En analysant ces résultats, nous remarquons une baisse de la capacité de décharge au cours de cyclage pour l'échantillon NTP/C-1. Cette baisse est reflétée par la diminution de la capacité de 185 mAh/g pour le 2<sup>ème</sup> cycle à 128 mAh/g pour le 50<sup>ème</sup> cycle, ce qui constitue un "fading" de 31 %.

Les échantillons NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6 présentent des capacités réversibles légèrement plus élevées par rapport à celle de NTP/C-1. Cette augmentation de la capacité en décharge peut être expliquée par l'augmentation de la quantité de carbone enrobant les particules de l'oxyphosphate NTP.

Le résultat le plus intéressant de cette étude réside dans les excellentes performances électrochimiques en cyclage de l'échantillon NTP/C-6. Ce dernier a une excellente rétention de capacité ~ 84 % et une bonne cyclabilité durant 50 cycles.

Cette étude a donc montré que l'enrobage des particules de NTP par une quantité importante de carbone permet d'obtenir des excellentes performances électrochimiques.

En conclusion de ce paragraphe, on peut dire que l'échantillon NTP/C-6 s'avère le matériau d'électrode qui présente les meilleures performances électrochimiques, avec la capacité réversible la plus élevée et la plus faible perte de capacité en cyclage. Les autres matériaux présentent des performances électrochimiques moins bonnes.

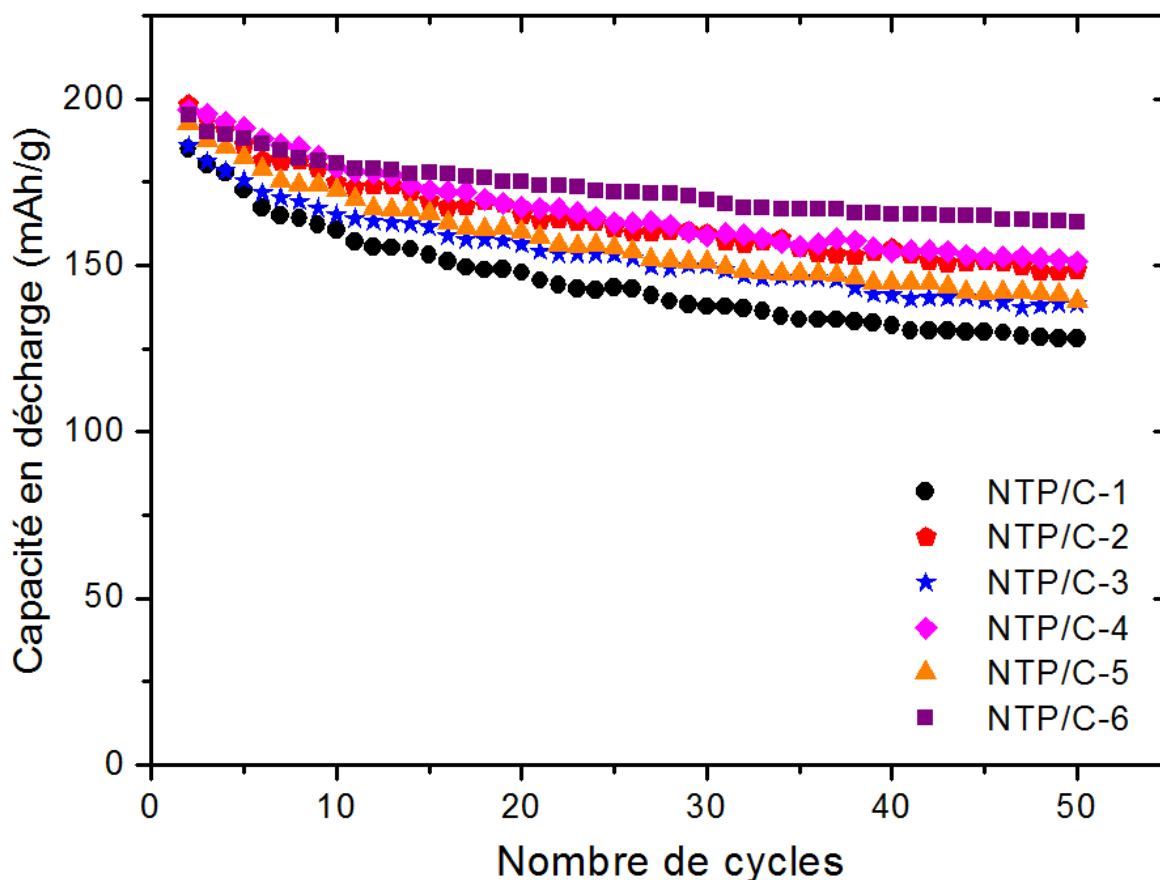


Ces résultats suggèrent également qu'il y a un lien direct entre la bonne conductivité électronique de ces matériaux et leurs bonnes performances électrochimiques.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons utilisé NTP/C-6 comme matériau d'électrode.

**Tableau IV.4.** Comparaison des capacités de la décharge et la rétention de capacité QRt-50(%) des six matériaux cyclés entre 0,9 et 3V.

Régimes	2 <sup>ème</sup> cycle	10 <sup>ème</sup> cycle	20 <sup>ème</sup> cycle	30 <sup>ème</sup> cycle	40 <sup>ème</sup> cycle	50 <sup>ème</sup> cycle	QRt-50 (%)
	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>déch</sub>	
<b>LNTP/C-1</b>	185	161	148	138	132	128	69,2
<b>LNTP/C-2</b>	198	175	165	160	155	149	75,2
<b>LNTP/C-3</b>	186	165	156	150	141	138	74,1
<b>LNTP/C-4</b>	197	179	168	159	154	151	76,6
<b>LNTP/C-5</b>	193	173	160	151	145	139	72
<b>LNTP/C-6</b>	195	181	175	170	166	163	83,6

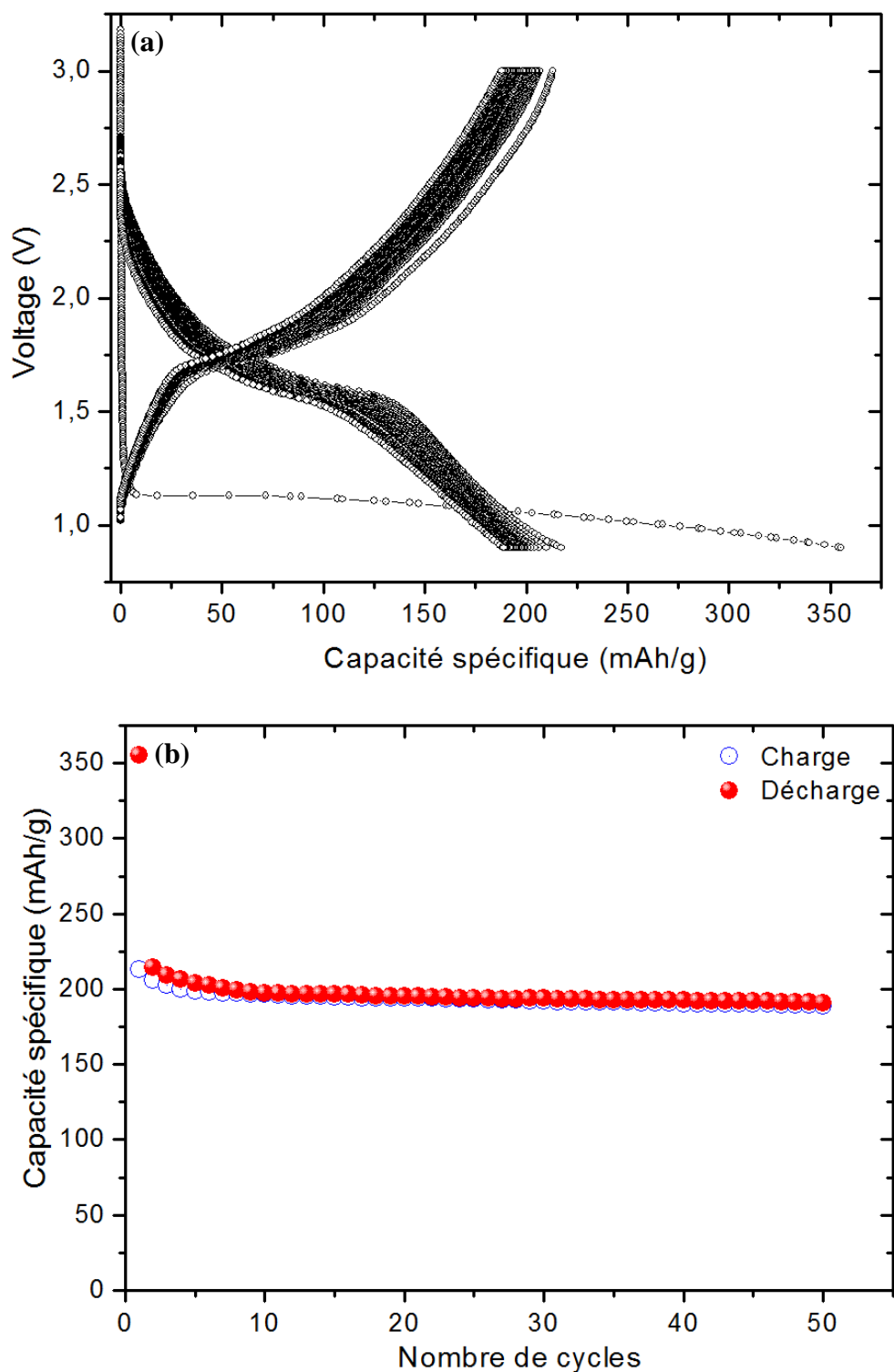


**Figure IV.6.** Comparaison de l'évolution de la capacité de la décharge en fonction du nombre de cycles pour les six échantillons NTP/C-1, NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6. Ces cellules électrochimiques ont été cyclées au régime C/2 dans le domaine de potentiel 0,9 – 3 V.

## IV.5- Etude des performances électrochimiques de NTP/C-6

### 5.1- Cyclage continu à régime constant

Pour cette étude électrochimique, le cyclage a été réalisé sous un régime continu C/20 (intercalation d'un seul lithium en 20 heures) dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V (vs.  $Li^+/Li$ ). La [Figure IV.7](#) montre la variation du potentiel de la batterie Li//NTP/C-6 en fonction de la capacité spécifique, aux cours des 50 premiers cycles. Elle montre également l'évolution de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles.



**Figure IV.7.** Evolution (a) du potentiel en fonction de la capacité spécifique et (b) de la capacité de décharge/charge en fonction du nombre de cycles pour Li/NTP/C-6, dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V sous un régime C/20.

Lors de la première décharge, environ 2,5 Li ont réagi électrochimiquement avec l'électrode de l'oxyphosphate NTP/C-6, ce qui correspond à une capacité spécifique de  $355 \text{ mAh.g}^{-1}$  (Figure IV.7). En tenant compte de la masse volumique de NTP/C-6 ( $\rho = 3,62 \text{ g.cm}^{-3}$  [13]), la capacité volumique en première décharge atteint  $1285 \text{ mAh.cm}^{-3}$ , nettement supérieure à celle du carbone ( $837 \text{ mAh.cm}^{-3}$  [18]) et celle de  $Li_4Ti_5O_{12}$  ( $250 \text{ mAh.cm}^{-3}$  [19]).

Lors de la charge, 1,5 Li sont restitués, ce qui correspond donc à des capacités massique et volumique réversibles respectivement de l'ordre de  $213 \text{ mAh/g}$  et  $771 \text{ mAh.cm}^{-3}$ . La capacité irréversible est donc de  $142 \text{ mAh.g}^{-1}$  lors du premier cycle de décharge/charge et correspond à 1 Li non restitué. Après le 7<sup>ème</sup> cycle, la capacité réversible demeure constante sur le reste du cyclage. Cette bonne stabilité en cyclage est confirmée à la Figure IV.7 (b), qui représente l'évolution de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles.

En analysant avec détail la forme des courbes de décharge/charge (Figure IV.7 (a)), nous remarquons qu'elles révèlent la présence d'un palier de potentiel large à 1,1V. Ce palier disparaît complètement lors de la première recharge et ne réapparaît plus pour les charges et décharges suivantes. Cette forme de courbe est très différente de celle observée pour LNTP/C. La disparition de ce plateau suggère, en effet, un changement structural irréversible après la 1<sup>ère</sup> décharge.

## 5.2- Cyclage continu aux régimes rapides « rate capability »

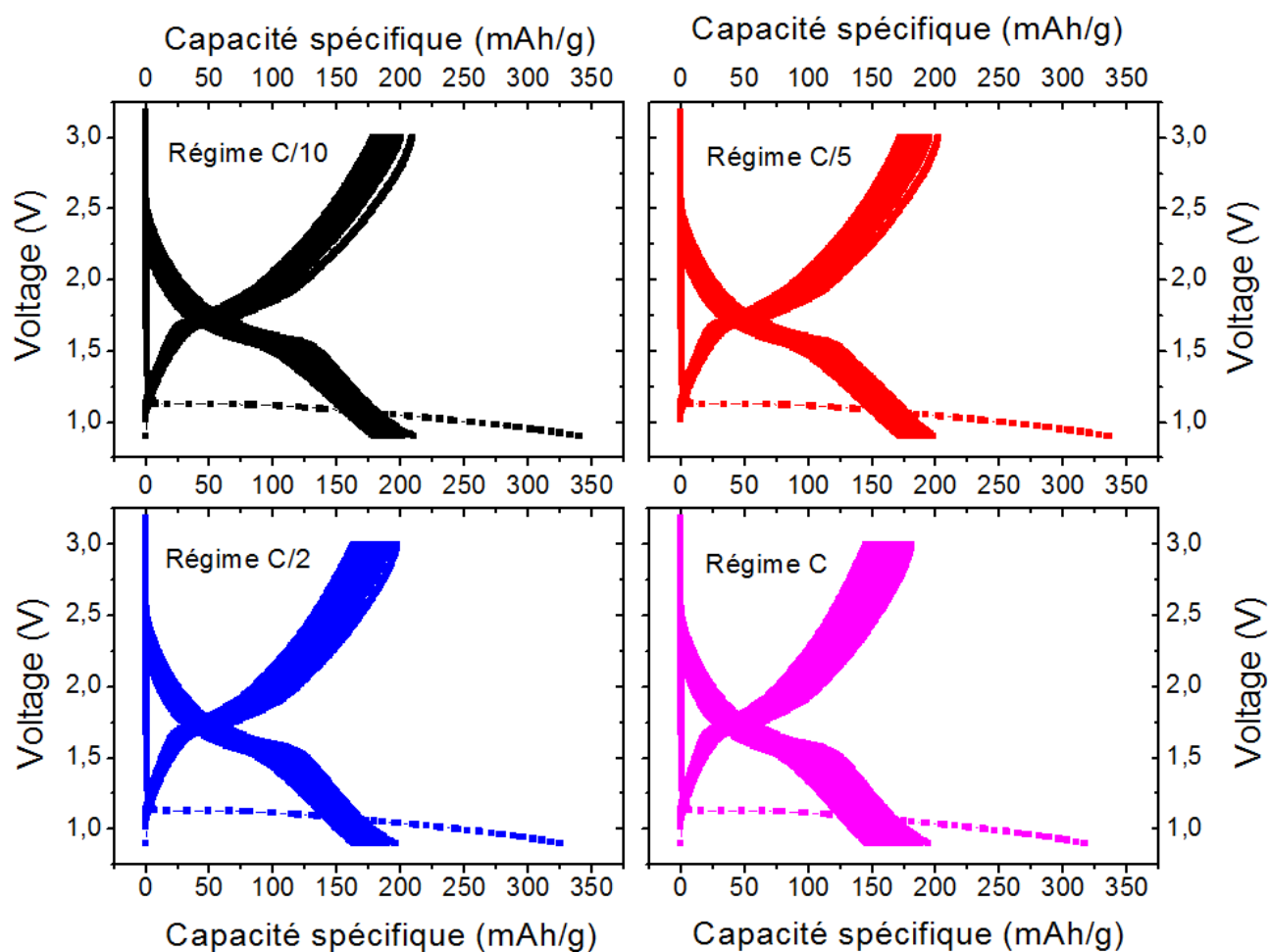
Pour caractériser la réponse de ce matériau aux régimes rapides, deux modes de cyclage ont été réalisés selon deux différentes procédures.

### ➤ Cyclages électrochimiques aux différents régimes de cyclage

Les cycles décharge/charge ont été effectués séparément aux régimes C/10, C/5, C/2 et C au cours des 50 premiers cycles dans la gamme de potentiel 0,9-3 V.

La variation du potentiel des batteries Li//NTP/C-6 en fonction de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles sous différents régimes est représentée sur la Figure IV.8. Les formes des courbes de décharge/charge sont similaires et elles

montrent une très bonne réversibilité du processus désintercalation/intercalation après la 1<sup>ère</sup> décharge aux différents régimes.

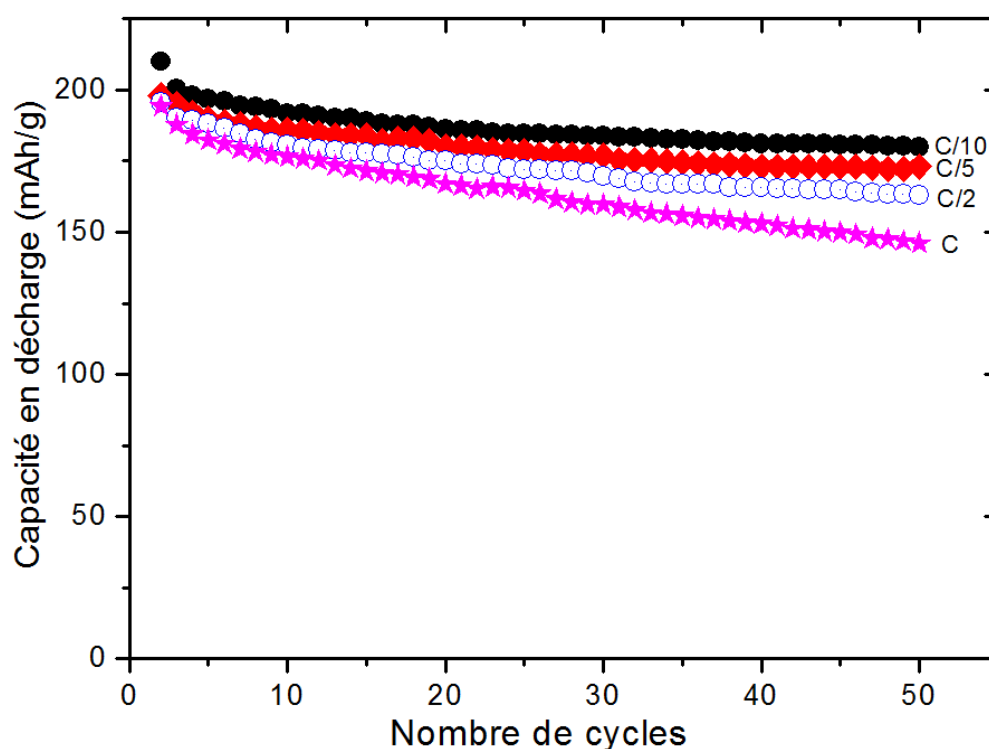


**Figure IV.8.** Evolution du potentiel de la batterie Li//NTP/C-6 en fonction de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles dans la gamme de potentiel 0,9-3V sous différents régimes C/10, C/5, C/2 et C.

La **Figure IV.9** montre l'évolution de la capacité en décharge obtenue pour chaque batterie aux différents régimes en fonction du nombre de cycles. Ces tests électrochimiques montrent que le matériau NTP/C-6 conserve de bonnes capacités réversibles aux différents régimes même sous régimes rapides. En effet, pour les régimes C/10, C/5 et C/2, l'évolution de la capacité par rapport au nombre de cycles est très semblable avec des capacités réversibles de l'ordre de 210 mAh/g (avec une rétention de l'ordre de 86 % au cours de 50 cycles) pour le régime C/10 et 195 mAh/g (avec une rétention de l'ordre de 84 % au cours de 50 cycles) pour le régime C/2.

Pour le régime rapide C, les capacités réversibles diminuent avec le cyclage avec une rétention qui n'excède pas 76 %.

La comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité (QRt-50) aux différents régimes est résumée sur le **Tableau IV.5**.



**Figure IV.9.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles dans la gamme de potentiel 0,9– 3,0 V sous les régimes C/10, C/5, C/2 et C.

**Tableau IV.5.** Comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité (QRt-50) aux différents régimes C/10, C/5, C/2 et C dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V.

Régimes	1 <sup>er</sup> cycle		10 <sup>ème</sup> cycle		20 <sup>ème</sup> cycle		30 <sup>ème</sup> cycle		40 <sup>ème</sup> cycle		50 <sup>ème</sup> cycle		QRt-50 (%)
	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	Q <sub>déch</sub>	Q <sub>ch</sub>	
<b>C/10</b>	341	209	192	192	186	186	184	183	181	180	180	179	85,7
<b>C/5</b>	336	202	186	186	180	180	177	176	173	174	173	172	85,2
<b>C/2</b>	325	197	181	181	175	175	170	170	166	165	163	163	83,6
<b>C</b>	317	181	176	173	167	165	160	159	153	152	146	146	76

➤ **Cyclages électrochimiques avec variation du régime de cyclage**

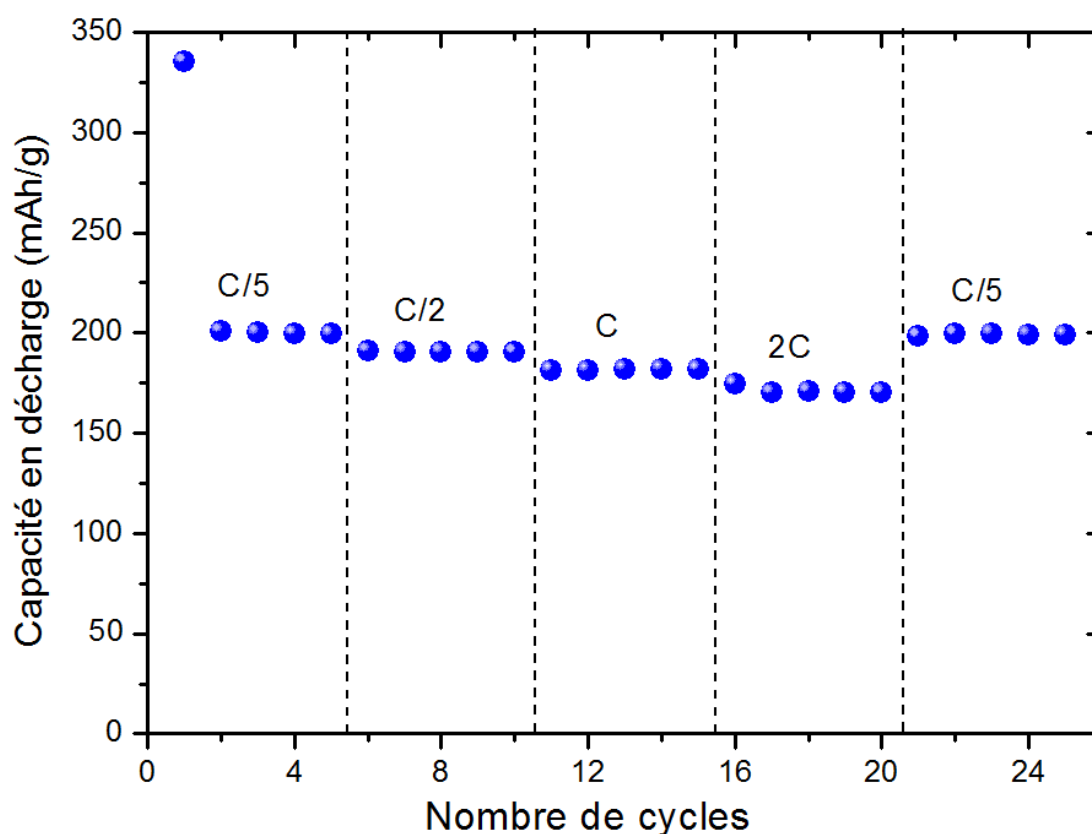
Les cycles de cinq décharge/charge ont été effectués successivement aux régimes C/5, C/2, C et 2C dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V. Ces quatre cycles de décharge/charge sont suivis d'une période de relaxation de 5 min puis par cinq cycles au régime C/5, afin de mettre en évidence la préservation des performances énergétiques comme sous le nom « rate capability ».

La **Figure IV.10** montre une comparaison des capacités réversibles obtenues pour le composé NTP/C-6 cyclé en batteries au lithium selon le programme défini ci-dessus.

Ce test électrochimique montre que la réponse de ce matériau est plus homogène et stable pour tous les régimes. En effet, ce matériau génère une capacité en décharge d'environ 201 mAh/g après le 1<sup>er</sup> cycle sous le régime C/5. En augmentant la vitesse de décharge, la capacité diminue linéairement jusqu'à 174 mAh/g pour le régime 2C. De plus, une bonne rétention de capacité entre les régimes C/5 et 2C est observée.

La perte de capacité réversible entre la première et la dernière série de cycles (régime C/5) est très faible, elle est de l'ordre de  $\sim 3\%$ .

Ces résultats montrent que notre matériau présente de meilleures propriétés électrochimiques même aux régimes rapides et le place comme candidat à des applications demandant de fortes capacités et une puissance assez élevée.



**Figure IV.10.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles pendant des séquences successives cycles aux différents régimes et dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V.



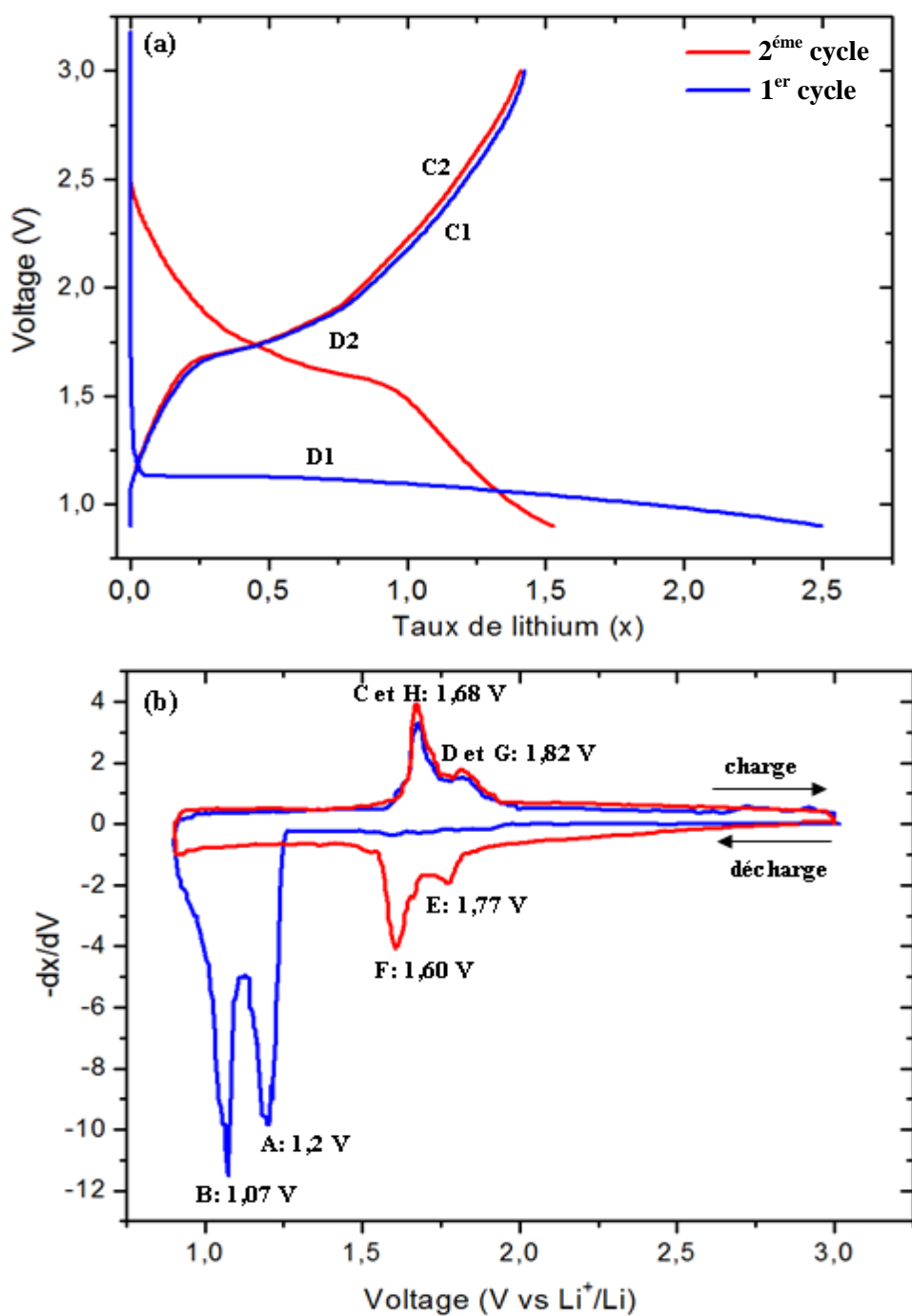
## IV.6- Analyse des deux premiers cycles électrochimiques

### 6.1- Courbes électrochimiques

#### 6.1.1- En mode galvanostatique

La courbe de potentiel (V), en fonction de taux de lithium au cours des deux premiers cycles en mode galvanostatique d'une cellule prototype à emballage souple « Coffee bag » [4], est représentée sur la **Figure IV.11 (a)**. Les valeurs des potentiels des plateaux sont obtenues à partir de la courbe dérivée du taux de lithium intercalé (dx) ayant réagi par rapport au potentiel,  $-dx/dV$  (**Figure IV.11 (b)**). La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge/charge, est de 1 Li en 20 heures (C/20). Comme dans le cas de LNTP/C, la courbe électrochimique peut se décomposer en plusieurs régions :

- **La décharge D 1** (0-2,5 Li) qui présente une chute rapide du potentiel jusqu'à 1,2 V (associé au pic A). Ce pic est relatif à un plateau de la courbe  $V = f(x)$  et dont la longueur correspond à l'intercalation de  $\Delta x = 1$  ion lithium. Puis il y a apparition d'un autre plateau à 1,07 V (associé au pic B plus intense et fin). Ensuite, il y a une diminution continue du potentiel jusqu'à 0,9 V, correspondant à la réaction d'environ 2,5 Li, caractéristique d'un processus biphasé, avec une réduction de  $Ti^{4+}$  au  $Ti^{3+}$  et du  $Ni^{2+}$  en  $Ni^+$  ou  $Ni^0$  avec un décalage vers le bas potentiel par rapport aux oxyphosphates  $LiTiPO_5/C$  [20] et  $Li_{0,5}Ni_{0,25}TiOPO_4/C$  [21, 22] (effet de polarisation);
- **La charge C1** : deux pics d'oxydation, moins intenses que ceux décelés pendant la décharge D1, sont observés sur la courbe dérivée  $-dx/dV$  avec un potentiel de 1,68 V (pic C) et 1,82 V (pic D). La perte de capacité au premier cycle est de 1 lithium ce qui est équivalent à 142 mAh/g ;
- **La décharge D2** : elle est remarquablement différente de la première décharge. Elle se distingue par la succession de deux plateaux adjacents, qui correspondent aux deux pics E et F à 1,77 et 1,60 V respectivement ;



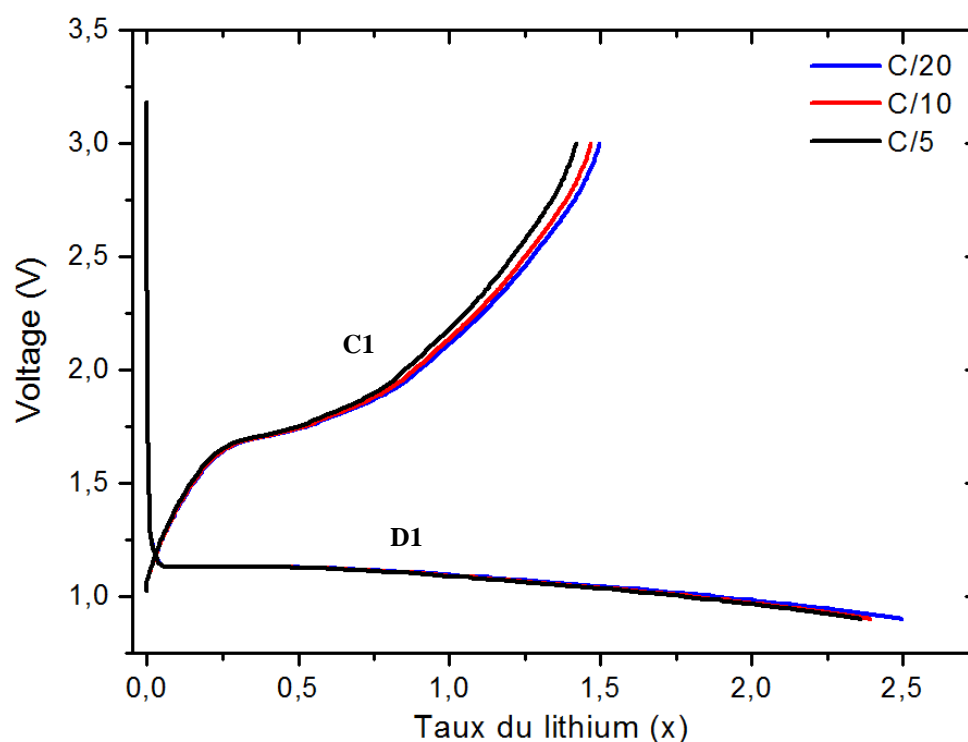
**Figure IV.11.** (a) Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour la batterie Li//NTP/C-6 au cours des deux premiers cycles réalisés en mode galvanostatique sous un régime C/20 dans la gamme de potentiel 0,9-3V et (b) courbe de dérivée  $-dx/dV$  pour les deux premiers cycles.

On peut aussi remarquer que cette deuxième décharge ressemble à la première charge mais avec une légère hystérésis (effet de polarisation). Ces résultats suggèrent que les phénomènes de charge/décharge sont réversibles après la 1<sup>ère</sup> décharge.

- **La charge C2** montre une allure identique à celle de la 1<sup>ère</sup> charge, avec une bonne réversibilité.

En résumé, la première décharge galvanostatique du NTP/C-6 correspond à l'insertion de 2,5 ions lithium équivalente à une capacité massique de 355 mAh/g. A la recharge 60 % de cette capacité est restituée. La capacité irréversible évaluée à environ 40 % est probablement due à une transition structurale irréversible pendant la 1<sup>ère</sup> décharge.

La **Figure IV.12** montre l'influence de la cinétique de réaction sur l'allure de la courbe  $V = f(x)$  lors de la première décharge/charge aux régimes C/20, C/10 et C/5.



**Figure IV.12.** Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour les batteries Li//NTP/C-6 au cours des premiers cycles de décharge/charge réalisée en mode galvanostatique sous différents régimes (C/20, C/10 et C/5) dans la gamme de potentiel 0,9-3V.

Nous pouvons s'apercevoir que les courbes de potentiel sont similaires pour les trois régimes. Pendant la décharge D1, les courbes de potentiel n'évoluent plus et elles sont quasiment confondues avec un potentiel moyen d'environ 1,13 V.

Pour la charge C1, les valeurs des potentiels sont très proches pour les trois régimes, mais avec un nombre de lithium un peu différent.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour LNTP/C (voir chapitre III, § III.2), nous remarquons que les courbes de potentiel de LNTP/C évoluent avec les régimes alors que ceux de NTP n'évoluent plus avec les régimes. Ceci est en relation avec la quantité de carbone enrobant les particules des oxyphosphates. En effet, pour LNTP/C enrobé par 0,4 % du carbone, la mobilité des ions  $Li^+$  dépend du régime appliqué. Par contre le NTP/C enrobé par 3,67 % du carbone diffuse mieux les ions  $Li^+$  à n'importe quel régime.

### 6.1.2- Voltamétrie cyclique

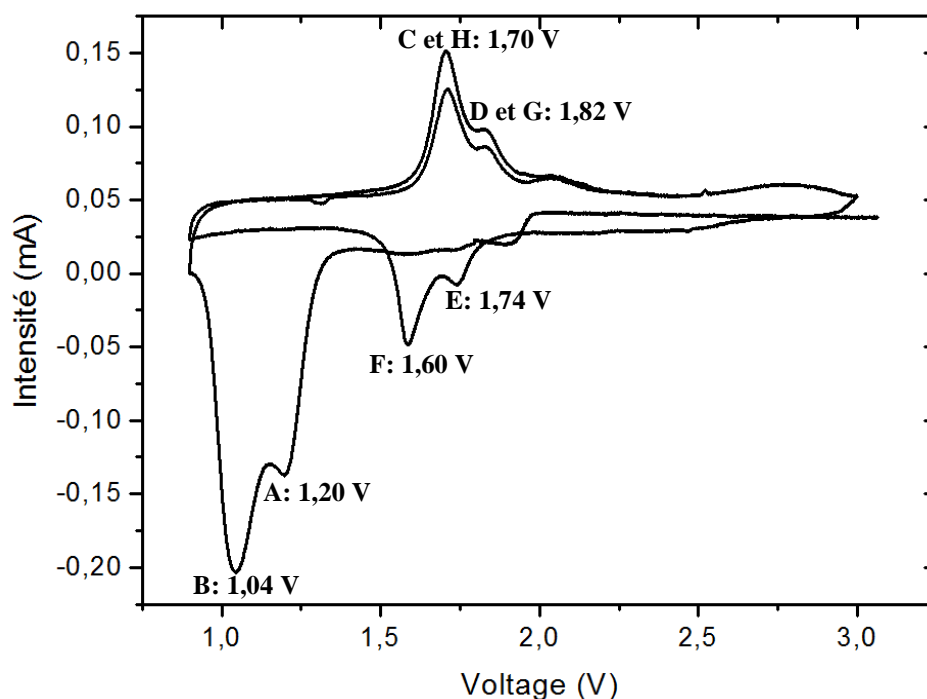
La **Figure IV.13** montre le voltamogramme  $I = f(V)$  de l'oxyphosphate NTP/C-6 pour les deux premiers cycles, entre 0,9 et 3 V, réalisé avec une vitesse de balayage de potentiel très lent (0,01 mV/s).

Les pics observés en voltamétrie cyclique ne montrent pas de différences significatives par rapport à ceux obtenus en mode galvanostatique (**Figure IV.11 (b)**) pour le même matériau à régime C/20. Pour ce matériau, le mode galvanostatique en régime C/20 permet d'atteindre un quasi-équilibre thermodynamique.

Dans le voltamogramme  $I = f(V)$ , nous retrouvons les deux pics A et B observés dans la courbe dérivée de la quantité de lithium en fonction du potentiel (**Figure IV.11 (b)**). Le pic A situé à 1,2 V et le pic B à 1,04 V est nettement marqué et intense.

Au cours de la recharge, on observe deux pics d'oxydation situés à des potentiels de 1,70 et 1,82 V respectivement. Ces derniers sont retrouvés à la deuxième décharge avec un écart de 0,08 V (1,60 et 1,74). Ces valeurs sont comparables à celles

déduites de la courbe dérivée  $-dx/dV$  avec cependant quelque différences sur la forme et les intensités.



**Figure IV.13.** Courbe de voltamétrie cyclique  $I = f(V)$  de la batterie Li//NTP/C-6 au cours des deux premiers cycles. Vitesse de balayage : 0,01mV/s.

A partir de cette analyse, on constate que la première décharge est différente aux autres cycles. Cela traduit un mécanisme réactionnel différent entre la 1<sup>ère</sup> décharge et les autres cycles. Pour comprendre ce mécanisme, nous avons entrepris une étude détaillée par Synchrotron *in situ*.

## 6.2- Etude *in situ* par diffraction des rayons X

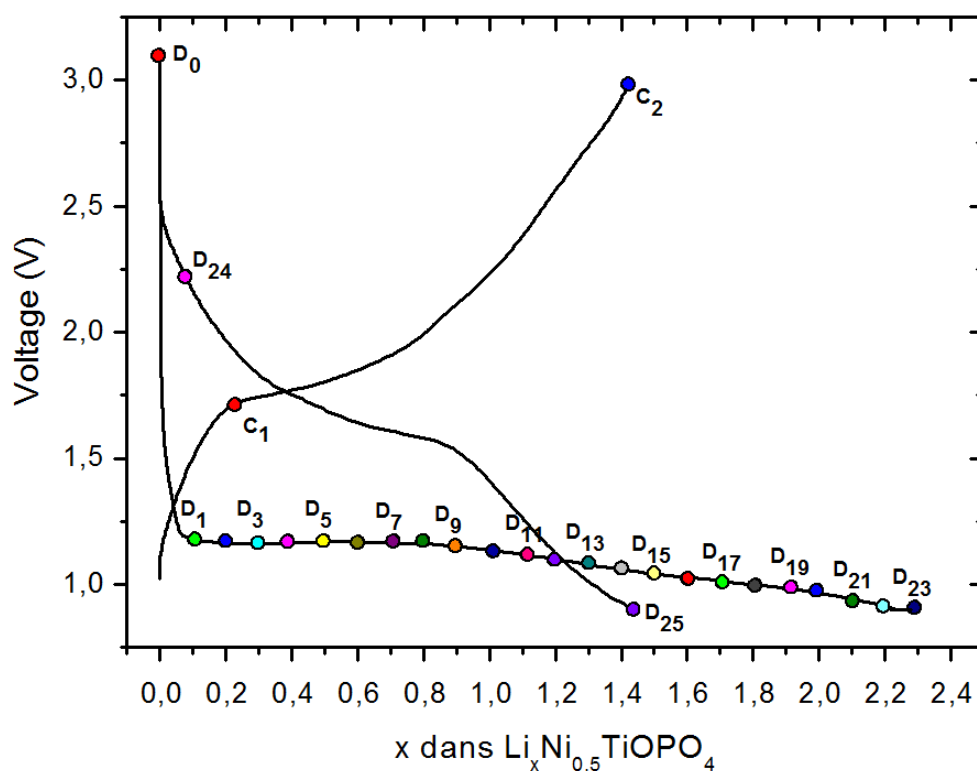
Plusieurs groupes de recherche s'intéressaient à l'étude de l'évolution structurale de leurs électrodes (anodes ou cathodes) au cours de cyclage électrochimique par diffraction des rayons X *in situ*.

Nous aussi, nous allons étudier dans cette partie, le mécanisme réactionnel de la batterie Li//Li<sub>x</sub>NTP/C-6 par synchrotron "*in situ*" au cours du premier cycle décharge/charge et de la 2<sup>ème</sup> décharge. Cette étude a été faite au MAXLab, Lund, Suède.

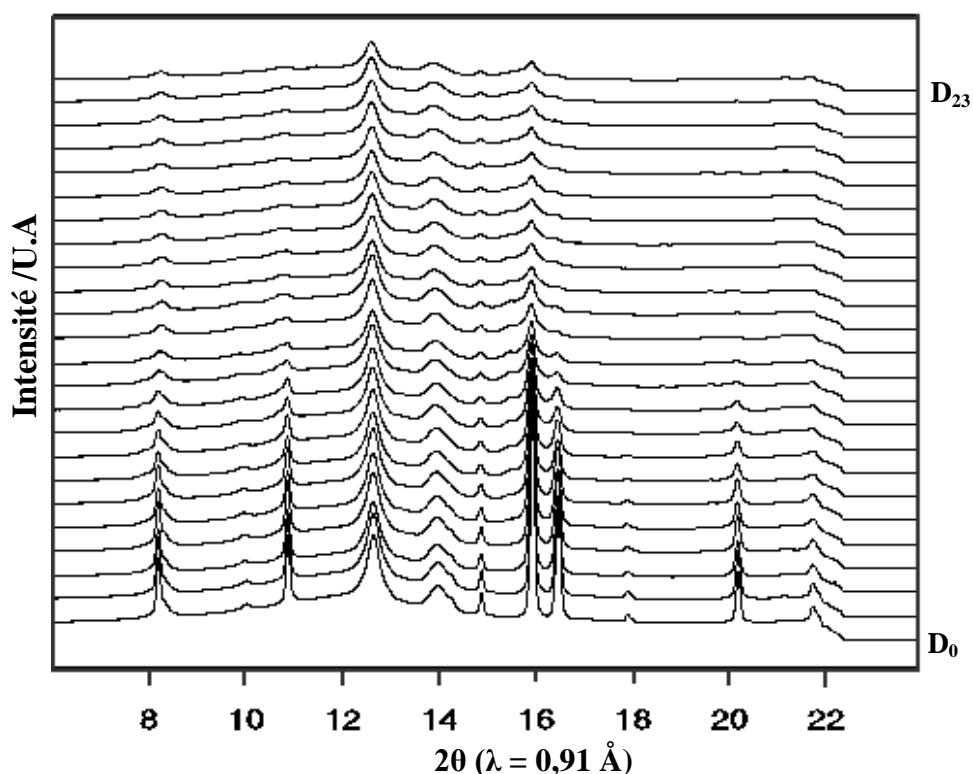
L'étude *in situ* par diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution des changements structuraux siégeant le matériau actif (NTP) durant le processus d'oxydoréduction.

La Figure IV.14 représente la courbe du 1<sup>er</sup> cycle décharge/charge et de la 2<sup>ème</sup> décharge de la batterie  $Li/Li_xNTP/C-6$  au régime C/5 (intercalation de 1 lithium pendant 5h). Les différents points analysés *in situ* par diffraction des rayons X pour caractériser et identifier les changements structuraux s'opérant lors des différentes étapes du mécanisme sont portés sur la courbe.

La Figure IV.15 montre l'évolution des 24 diffractogrammes tout au long de la 1<sup>ère</sup> décharge.



**Figure IV.14.** Courbes décharge/charge de l'électrode NTP/C-6 à C/5 entre 0,9 et 3V. Les compositions étudiées par Synchrotron *in situ* sont indiquées par des cercles pleins.



**Figure IV.15.** Evolution *in situ* des diffractogrammes des rayons X de la batterie Li//Li<sub>x</sub>NTP/C-6 à différents stades de la première décharge ( $\lambda=0,91\text{Å}$ ).

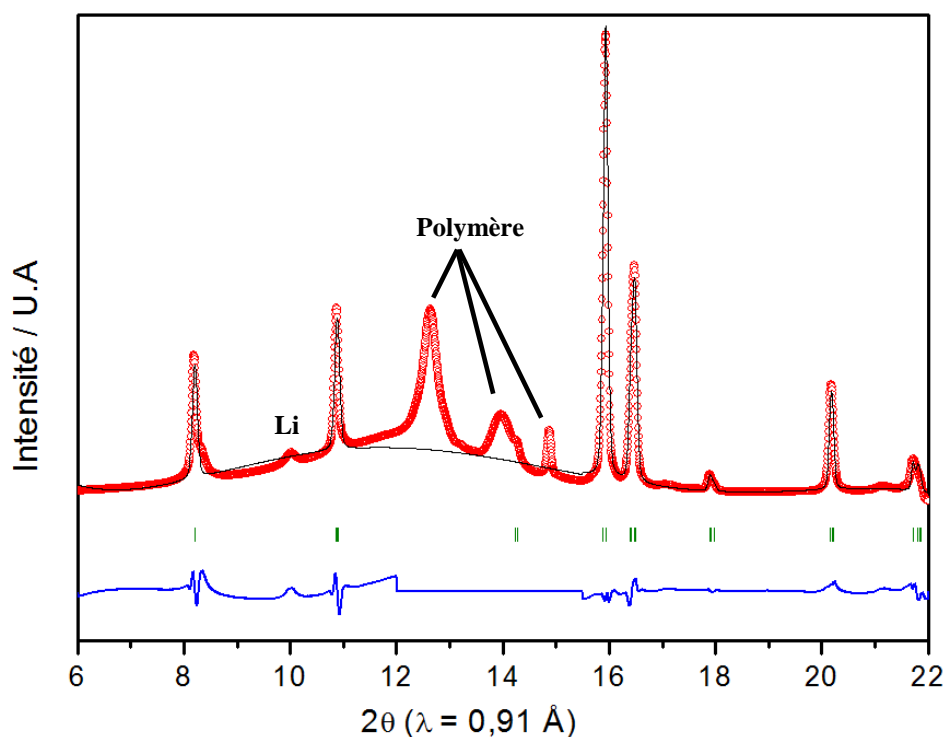
En premier lieu, le diffractogramme de rayons X du matériau de départ au point D<sub>0</sub> montre les pics caractéristiques de Ni<sub>0,5</sub>TiOPO<sub>4</sub>. L'affinement montre un résultat satisfaisant avec des facteurs de fiabilité acceptables. Il faut noter que l'affinement a concerné un diagramme DRX dont le domaine angulaire est restreint et où les pics de tous les composants de la batterie sont décelés (le polymère et le lithium métallique).

Les paramètres structuraux et les facteurs de fiabilité de ce matériau sont rassemblés au [Tableau IV.6](#).

Les spectres de diffraction des rayons X calculé et expérimental, ainsi que leur différence sont représentés sur la [Figure IV.16](#). Les pics supplémentaires pourraient être attribués au lithium métallique et au polymère.

**Tableau IV.6.** Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité pour NTP/C-6 étudié par l'*in situ* diffraction des rayons X

NTP/C-6	
Groupe d'espace : $P2_1/c$	Système cristallin : Monoclinique
$a = 7,3763(8) \text{ \AA}$	$b = 7,3266(3) \text{ \AA}$
$c = 7,3473(3) \text{ \AA}$	$\beta = 120,211(3)^\circ$
Paramètres de Half-width : $V = -0,0579(3)$ ; $W = 0,0168(7)$	
Facteurs de reliabilité: $R_F = 4,5 \%$ ; $R_B = 6,1 \%$ ; $R_p = 5,7 \%$ ; $R_{wp} = 7,6 \%$	



**Figure IV.16.** Comparaison des diffractogrammes d'*in situ* diffraction des rayons X expérimental (o) et calculé (—) de NTP/C-6.



Pour plus de clarté seulement 13 diffractogrammes sont représentés sur la **Figure IV.17**, dans les domaines angulaire  $7,5^\circ \leq 2\theta \leq 11,5^\circ$  et  $15^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ . Les pics correspondant au lithium et au polymère ont été donc exclus.

L'évolution de diffractogrammes au cours de la décharge peut être divisée en trois parties :

Entre  $D_0$  et  $D_5$ , les diffractogrammes  $X$  ne sont pas différents du diffractogramme de l'électrode de départ. En effet, les positions et les intensités des pics de diffraction sont identiques et il n'y a pas apparition de nouveaux pics. On a donc toujours NTP/C-6 avec une légère variation des paramètres de maille. Ceci était prévisible puisque la structure à charpente du phosphate étudié lui permet d'accommoder le lithium sans changement notable de la structure

On peut en conclure qu'il n'y a pas de changements structural et textural de la phase NTP/C-6 dans l'électrode avant la décharge  $D_5$ .

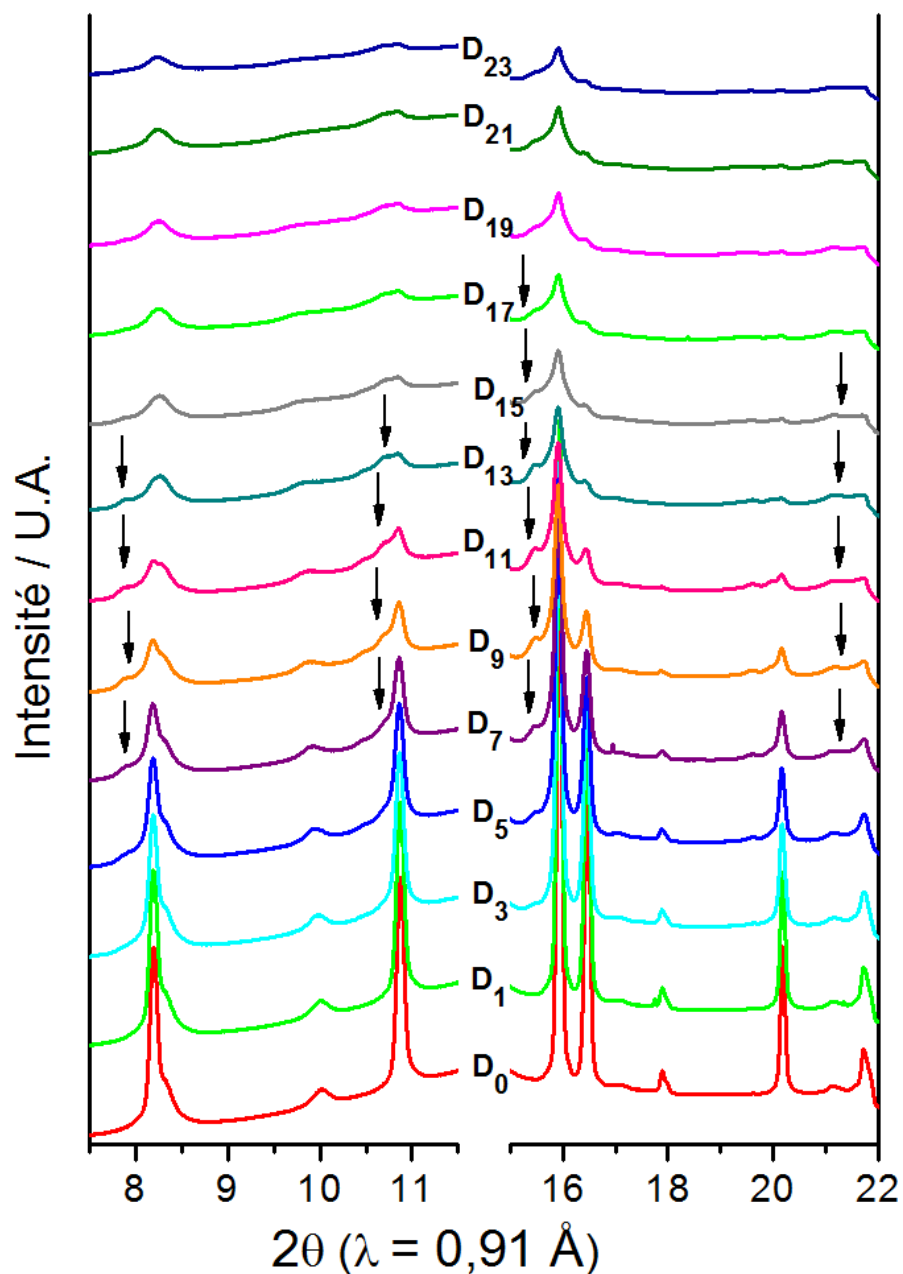
Entre  $D_7$  et  $D_{13}$ , on observe une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction de NTP/C-6 et l'apparition de larges nouveaux pics, à gauche des pics de la phase de départ, correspond à la formation d'une nouvelle phase (indiquée par ↓).

La diminution d'intensité est due à la diminution de la quantité de NTP/C-6 dans l'électrode.

Un résultat similaire a été observé dans le cas de l'oxyphosphate ( $LiTiPO_5$ ) [20], c'est-à-dire, au cours de l'intercalation de lithium dans  $LiTiPO_5$  aucun déplacement des pics n'a été observé et l'apparition de la nouvelle phase (male définie) est accompagnée par la diminution de l'intensité des pics de la phase mère.

Après  $D_{13}$ , les pics de diffraction de la phase mère et ceux de la nouvelle phase sont devenus plus larges avec l'intercalation de lithium. Cela suggère la formation des défauts structuraux à cause de la formation d'une phase malle cristallisée et l'amorphisation de la phase mère au cours du processus électrochimique.

Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur les courbes électrochimiques (Figure IV.11) qui montrent que la décharge D1 est caractéristique d'une réaction biphasée.



**Figure IV.17.** Evolution *in situ* des diffractogrammes des rayons X de la batterie  $Li/Li_xNTP/C-6$  dans les domaines angulaires  $7,5^\circ \leq 2\theta \leq 11,5^\circ$  et  $15^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ , à différents stades de la première décharge. Les pics associés à la nouvelle phase sont indiqués par ↓.

Nous avons essayé de réaliser un affinement structural de diffractogramme X collecté après la première décharge, dans le système monoclinique et/ou orthorhombique. Mais aucun d'entre eux n'a donné un résultat satisfaisant.

En effet, la qualité des spectres, la longueur et le faible nombre de pics ne permettent pas de tirer des conclusions structurales sûres.

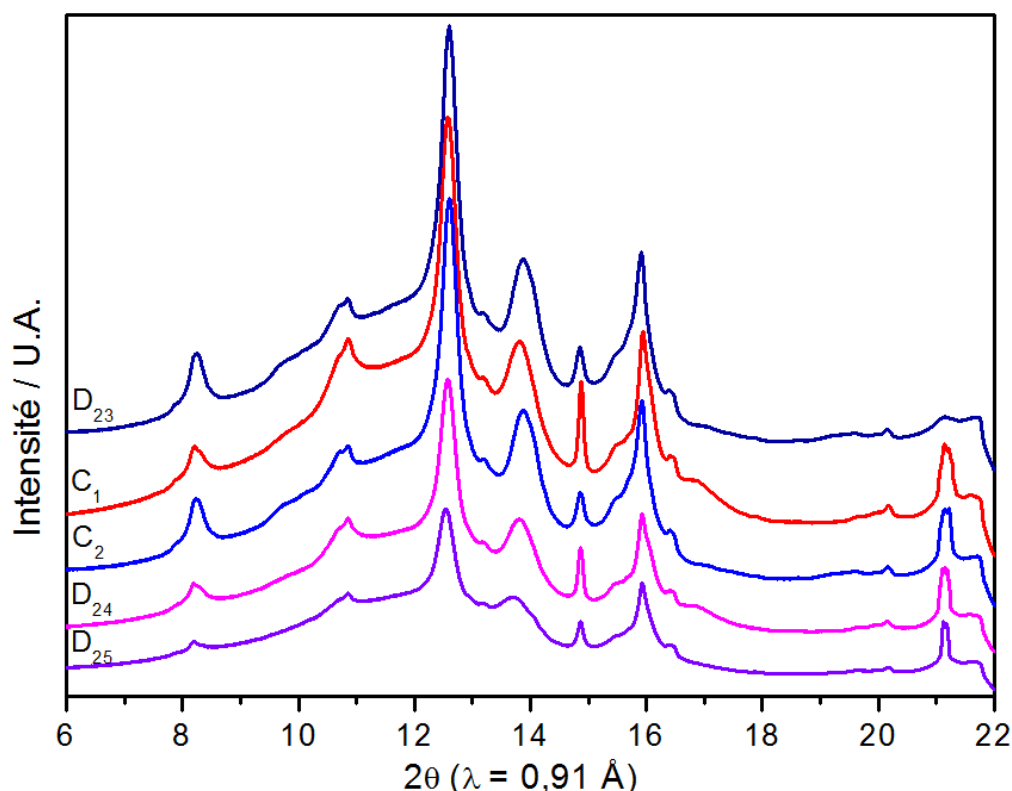
Pour mieux comprendre ces phénomènes. D'autres techniques sont nécessaires afin d'avoir une idée globale sur le mécanisme mise en jeu (RMN de lithium, Spectroscopie XAS et RIXS).

Par ailleurs, La **Figure IV.18** représente l'évolution des diffractogrammes X *in situ* de la fin de la 1<sup>ère</sup> décharge, au cours et à la fin de la 1<sup>ère</sup> charge et 2<sup>ème</sup> décharge.

Lors de la première charge, les pics de diffraction attribués à NTP/C-6 ressemblent à ceux obtenus à la fin de la 1<sup>ère</sup> décharge. En plus, il y a une réapparition du pic à  $2\theta \approx 21,15^\circ$ , qui a disparu à la fin de la 1<sup>ère</sup> décharge. En fin de charge, le diffractogramme obtenu ne présente aucun changement.

À la deuxième décharge, on remarque une diminution continue d'intensité et un élargissement des pics de diffraction de la phase de départ qui n'a pas totalement réagi. Elle s'accompagne d'une amorphisation rapide de cette phase. L'intensité du pic formé au cours de la 1<sup>ère</sup> charge reste inchangée.

À la lumière de ces résultats, on peut conclure que l'intensité des pics de diffraction de la phase NTP/C-6 diminue progressivement en fonction du nombre de lithium ayant réagi avec l'électrode, jusqu'à l'amorphisation "totale" de cette phase, et que la nouvelle phase formée au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge est probablement sous forme d'une phase amorphe ou des nanoparticules mal cristallisées qui ne peuvent pas être caractérisées par DRX. De plus, les spectres de DRX récoltés après la 1<sup>ère</sup> décharge irréversible, sont plutôt semblables, ce qui explique la réversibilité des courbes charge/décharge à partir du 2<sup>ème</sup> cycle.



**Figure IV.18.** Diffractogrammes X *in situ* de la batterie Li/Li<sub>x</sub>NTP/C-6 à la fin de la 1<sup>ère</sup> décharge, au cours et la fin de la 1<sup>ère</sup> charge et seconde décharge.

## IV.7- Conclusions

L'oxyphosphate  $Ni_{0,5}TiOPO_4$  a été synthétisé par la méthode de coprécipitation. Sa structure a été affinée dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$ , à partir des données de diffraction des rayons X, par la méthode de Rietveld. Elle est formée par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres  $TiO_6$  et de tétraèdres  $PO_4$  liés par les sommets. Les tétraèdres  $PO_4$  sont isolés les uns des autres par contre les octaèdres  $TiO_6$  sont liés par les sommets formant des chaînes infinies parallèlement à l'axe c. Les ions  $Ni^{2+}$  occupent des sites octaédriques localisés entre deux chaînes.

Nous avons étudié l'influence de différentes sources de carbone sur les performances électrochimiques de l'oxyphosphate NTP et nous avons remarqué que l'utilisation de sucre comme source de carbone, sous une atmosphère d'argon (Ar) nous a permis d'enrober ce matériau par une quantité importante de carbone et d'augmenter sa conductivité électronique, ce qui favorise l'obtention des

performances électrochimiques intéressantes en batteries au lithium, avec une faible polarisation et une bonne capacité réversible, que ce soit pour des cyclages longue durée à régime constant ou pour des cyclages en puissance.

Les résultats ainsi obtenus, nous incité à réaliser une étude détaillée du mécanisme réactionnelle de NTP/C-6.

L'allure des courbes électrochimiques nous a permis de distinguer plusieurs régions où se déroulent différents types de réactions. La première décharge, D1, est constituée de deux plateaux biphasiques et la première charge C1 et deuxième décharge D2 constituent deux plateaux adjacents, moins intenses que ceux décelés pendant la décharge D1. La première décharge est remarquablement différente aux autres régions.

Le mécanisme réactionnel a été mis en évidence par étude synchrotron *in situ*. Les diffractogrammes X ont montré une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction de la phase NTP/C-6 au cours de cyclage, jusqu'à l'amorphisation de cette phase, en plus de la formation d'une nouvelle phase nanostructurée et/ou amorphe au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge.

En résumé, l'utilisation de l'oxyphosphate  $Ni_{0,5}TiOPO_4/C$  en tant que matériau d'électrode négative pour batteries Li-ion permet d'obtenir des performances électrochimiques nettement plus importantes que celle de  $Li_4Ti_5O_{12}$ . De plus, ce matériau présente une densité plus grande que le graphite, ce qui se traduit par une forte augmentation de la capacité volumique.

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] J. D. Bierlein, H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am.*, B 6 (1989) 622.
- [2] G. D. Stucky, M. L. F. Philips, T. E. Gier, *Chem. Mater.*, 1 (1989) 492.
- [3] K. W. Godfrey, P. A. Thomas, B. E. Watts, *Materials Science and Engineering*, B 9 (1991) 479.
- [4] L. Carrion, J. P. Girardeau-Montaut, *Optics Comm.*, 152 (1998) 347.
- [5] A. Garachi, A. Arie, A. Skliar, G. Rosenman. *Opt. Lett.*, 23 (1998) 1739.
- [6] M. L. Phillips, T. E. Gier, M. M. Eddy, N. L. Keder, G. D. Stucky, J. D. Bierlein, *J. State Ionics*, 32-33 (1989) 147.
- [7] M. L. Phillips, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky, E. M. Mccarron III, J. C. Calabrese, T. E. Gier, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 222.
- [8] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, A. J. Schultz, *Mater. Res. Bull.*, 30 (1995) 1341.
- [9] M. Kunz, R. Dinnebier, L. K. Cheng, E. M. Mccarron, D. E. Cox, J. B. Parise, M. Gehrke, J. Calabrese, P. W. Stephens, T. Vogt, R. Papoular, *J. Solid State Chem*, 120 (1995) 299.
- [10] R. Masse, J. C. Grenier, *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.*, 91 (1971) 437.
- [11] I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel, *Z. Kristallogr.*, 139 (1974) 103.
- [12] I. Belharouak, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 648.
- [13] P. Gravereau, J. P. Chaminade, B. Manoun, S. Krimi, A. El Jazouli, *Powder Diffr.* 14 (1999) 10.
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, *Congr. Int. Union of Crystallography*, Toulouse, France, (1990) 127.
- [15] S. Benmokhtar, Thèse de doctorat, 2005, fac. Sci. Ben M'Sik.
- [16] S. Benmokhtar, A. El Jazouli, J. P. Chaminade, P. Gravereau, A. Wattiaux, L. Fournes, J. C. Grenier, D. Waal, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 370.
- [17] S. Benmokhtar, H. Belmal, A. El Jazouli, J. P. Chaminade, P. Gravereau, S. Pechev, J.C. Grenier, G. Villeneuve, D. De Wall, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 772.
- [18] L. Balan, R. Schneider, P. Willmann, D. Billaud, *J. Power Sources* 161 (2006) 587.

- [19] J. Kim, J. Cho, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) A81.
- [20] S. Patoux, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 5057.
- [21] K. Maher, K. Edström, I. Saadoune, T. Gustafsson, M. Mansori, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5531.
- [22] H. M. Hollmark, K. Maher, I. Saadoune, T. Gustafsson, K. Edström, L. C. Duda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Soumis.

# *Conclusions générales*



Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative pour batteries Li-ion. Cette étude avait trois objectifs principaux :

- Détermination des meilleures conditions du revêtement carboné (enrobage) pour améliorer la conductivité électronique des oxyphosphates de titane.
- Compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la première décharge/charge des oxyphosphates de titane.
- Détermination d'un domaine de potentiel conduisant à des bonnes performances électrochimiques

Dans un premier temps, nous avons rappelé le principe de fonctionnement et les grandeurs caractéristiques des batteries lithium-ion et la nature des constituants : électrodes et électrolytes. Nous avons plus particulièrement développé l'aspect matériaux d'électrodes négatives, montré la diversité de leur nature et des mécanismes mis en jeu. L'amélioration des performances des batteries Li-ion passe par le choix de matériaux d'électrodes négatifs les plus performants. Actuellement, le matériau le plus utilisé à cet effet est le graphite. Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche visant à trouver une alternative à cette électrode. Nous avons alors envisagé l'utilisation de nouveaux matériaux pour l'électrode négative à base de phosphate. Notre choix s'est porté sur les oxyphosphates.

Le chapitre II est consacré à l'élaboration et les caractérisations physico-chimiques des oxyphosphates  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  et  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  synthétisés par la méthode de coprécipitation en présence de polyéthylène glycol (pour  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ ), celui-ci se décompose pour former un revêtement carboné à la surface des particules de  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ . L'identification de ces composites est réalisée par diffraction des rayons X (cristallinité, paramètres de maille et positions atomiques), le revêtement carboné présent à la surface des cristallites de  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  a été caractérisé par spectroscopie Raman, ATG, MEB et MET.

Les caractéristiques électrochimiques ont montré que le matériau  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  présentent les meilleures performances électrochimiques aux différents régimes par rapport au  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ .

chapitre III a été consacré à l'étude détaillée de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ . Cette étude passe par des tests électrochimiques aux régimes constants et en puissance dans le domaine de potentiels [0,5 – 3 V]. Ces tests ont montré des bonnes performances électrochimiques avec une capacité réversible importante.

L'analyse des courbes de potentiel a montré la présence de trois régions R1, R2 et R3 au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge correspondant respectivement à la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  au  $\text{Ti}^{3+}$ , la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  et la formation de la couche de passivation (SEI). Au cours de la première charge (R4) une oxydation partielle de titane III au titane IV a été observée. Les cycles de décharge/charge suivants s'effectuent de manière quasi-réversible.

La combinaison de XAS et RIXS a pu confirmer les résultats obtenus lors de l'étude électrochimique. Lors de la première décharge, l'ion nickel a changé son état d'oxydation de  $\text{Ni}^{2+}$  au nickel métallique via  $\text{Ni}^+$ , alors que, la détermination de degré d'oxydation de titane est plus délicate. Ces réactions sont partiellement réversibles au cours de la 1<sup>ère</sup> charge à cause de la formation de la couche de passivation (SEI) à la fin de la décharge.

L'irréversibilité du processus électrochimique au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge nous ont permis de faire des tests électrochimiques dans la gamme de potentiel 0,9-3V c'ad nous avons éliminé le domaine de la formation de la couche SEI. En effet, nous avons prouvé que la stabilité durant le cyclage s'améliore considérablement même sous les régimes les plus rapides (10C), mais la perte de capacité au premier cycle reste non négligeable.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de mettre en évidence l'applicabilité de  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  dans des batteries Li-ion réelles avec une cathode d'oxyde lamellaire de formule  $\text{LiNi}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{O}_2$ . Le comportement électrochimique des tests préliminaires de ces batteries est globalement satisfaisant.

L'étude structurale de  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ , les caractéristiques électrochimiques, l'étude du mécanisme d'intercalation/désintercalation et l'analyse de la réversibilité du processus par Synchrotron *in situ* ont été étudiées dans le chapitre IV.

Tout abord, nous avons montré que l'utilisation de sucre comme source de carbone, sous une atmosphère d'argon (Ar) joue un rôle très important sur les performances électrochimiques et en particulier sur la stabilité de la capacité spécifique au cours de cyclage.

L'analyse détaillée du mécanisme a été étudié en mode galvanostatique et voltamétrie cyclique. Nous avons pu montrer que la première décharge constitue essentiellement de deux plateaux (ou pics) caractéristiques d'un processus biphasé, avec une réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  au  $\text{Ti}^{3+}$  et du  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^0$  ou nickel métallique avec un décalage vers le bas potentiel par rapport à l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$ . A la recharge, deux plateaux adjacents, moins intenses que ceux décelés pendant la décharge ont été obtenu.

Cette étude a été associée à une étude par Synchrotron *in situ* qui nous a permis de suivre l'évolution structurale de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$  au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge/charge. Les diffractogrammes X ont montré une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction au cours de cyclage, jusqu'à l'amorphisation de cette phase plus la formation d'une nouvelle phase nanostructurée et/ou amorphe au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge. Les difficultés d'analyse de ces diffractogrammes sont en fait liées à la nature nanostructurée et/ou amorphe des particules constituant de la nouvelle phase au cours du processus électrochimique.

En résumé, l'utilisation des oxyphosphates  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  et  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  en tant que matériaux d'électrodes négatives pour batteries Li-ion permet d'obtenir des performances électrochimiques importantes. De plus, le matériau  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  présente une densité plus importante que le graphite, ce qui se traduit par une forte augmentation de la capacité volumique.

Toutefois, la valorisation de cette nouvelle classe de matériaux et la caractérisation précise des phases obtenues lors du processus de

l'intercalation/désintercalation du lithium dans les oxyphosphates de titane et les autres études complémentaires ne pourraient se faire qu'en investiguant plusieurs voies :

- Tout d'abord, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques (comme RMN de lithium, SQUID, ICP, XPS,...) pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors du processus de l'intercalation/désintercalation du lithium ;
- La compréhension de ces mécanismes pourrait conduire à l'amélioration des performances électrochimiques de ces oxyphosphates ;
- Enfin, il faudrait développer une nouvelle méthode d'élaboration qui minimiserait la température de synthèse de ces phases et permettrait d'avoir des nanoparticules.

# **Annexes**

## Annexe 1 : Indexation des diffractogrammes X

Li <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,25</sub> TiOPO <sub>4</sub> (LNTP); P <sub>2</sub> /c : a=6,396 Å; b=7,260 Å; c=7,367 Å et β=90,34°								
hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>		hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 0 0	6,398	6,400	4		0 1 4	1,786	1,788	6
0 1 1	5,171	5,184	4		0 4 1	1,762	1,763	2
1 1 0	4,798	4,804	25		0 3 3	1,724	1,726	3
1 1 1	4,016	4,020	15		1 4 1	1,688	1,690	4
0 2 0	3,629	3,630	15		-1 3 3	1,664	1,664	2
0 1 2	3,287	3,290	100		0 2 4	1,664	1,664	13
0 2 1	3,254	3,265	39		0 4 2	1,625	1,628	1
-1 0 2	3,199	3,203	45		3 3 0	1,599	1,600	18
-1 1 2	2,926	2,926	7		2 0 4	1,595	1,598	11
1 1 2	2,917	2,918	7		2 4 0	1,578	1,579	12
-1 2 1	2,901	2,905	16		2 1 4	1,557	1,560	3
2 1 1	2,719	2,718	19		2 4 1	1,543	1,547	3
0 2 2	2,587	2,590	11		-2 3 3	1,519	1,520	5
-2 0 2	2,419	2,420	4		2 3 3	1,516	1,515	5
0 1 3	2,327	2,328	0,8		0 3 4	1,467	1,467	0,9
0 3 1	2,298	2,299	4		-2 4 2	1,451	1,450	2
2 1 2	2,282	2,282	15		4 1 2	1,436	1,440	4
3 1 0	2,263	2,266	11		0 5 1	1,423	1,423	1
-1 1 3	2,188	2,188	4		-1 5 1	1,390	1,400	3
1 3 1	2,163	2,164	6		3 1 4	1,366	1,366	2
3 1 0	2,046	2,049	12		-4 2 2	1,360	1,364	2
0 3 2	2,023	2,023	8		1 2 5	1,335	1,338	2
-3 1 1	1,971	1,973	1		-2 5 1	1,301	1,306	1
1 3 2	1,927	1,927	0,8		-3 4 2	1,295	1,300	8
-2 1 3	1,881	1,881	0,6		0 4 4	1,289	1,290	2
0 0 4	1,843	1,845	7		4 2 3	1,254	1,257	1
3 2 0	1,837	1,839	3		1 5 3	1,226	1,228	1
0 4 0	1,815	1,816	5		3 3 4	1,206	1,206	4

<b>Li<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,25</sub>TiOPO<sub>4</sub>/C (LNTP/C); P2<sub>1</sub>/c: a=6,396 Å; b=7,260 Å; c=7,366 Å et β=90,34°</b>								
<b>hkl</b>	<b>d<sub>obs</sub> (Å)</b>	<b>d<sub>cal</sub> (Å)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>		<b>hkl</b>	<b>d<sub>obs</sub> (Å)</b>	<b>d<sub>cal</sub> (Å)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>
1 0 0	6,387	6,400	5		0 3 3	1,724	1,729	3
0 1 1	5,166	5,184	6		1 4 1	1,687	1,690	6
1 1 0	4,787	4,804	23		-1 3 3	1,665	1,668	3
1 1 1	4,009	4,020	19		0 2 4	1,663	1,669	11
0 2 0	3,624	3,630	18		0 4 2	1,623	1,630	2
0 1 2	3,285	3,292	100		3 3 0	1,599	1,600	18
0 2 1	3,251	3,265	47		2 0 4	1,595	1,601	10
-1 0 2	3,195	3,205	50		2 4 0	1,577	1,579	17
-1 1 2	2,923	2,926	8		2 1 4	1,560	1,565	3
1 1 2	2,916	2,918	7		2 4 1	1,543	1,547	2
-1 2 1	2,898	2,905	23		-2 3 3	1,519	1,523	5
2 1 1	2,714	2,718	22		2 3 3	1,517	1,517	5
0 2 2	2,583	2,594	13		0 3 4	1,479	1,470	0,8
-2 0 2	2,414	2,425	6		-2 4 2	1,449	1,452	2
0 3 1	2,295	2,299	5		4 1 2	1,435	1,442	4
2 1 2	2,279	2,285	20		-1 5 1	1,390	1,400	3
3 1 0	2,260	2,266	14		-4 2 2	1,358	1,366	2
-1 1 3	2,187	2,190	7		1 2 5	1,336	1,343	2
1 3 1	2,162	2,164	10		-3 4 2	1,292	1,302	9
3 1 0	2,044	2,049	9		0 4 4	1,267	1,270	0,9
0 3 2	2,022	2,025	10		4 2 3	1,257	1,260	2
-3 1 1	1,969	1,973	1		1 5 3	1,226	1,231	2
1 3 2	1,926	1,929	1		3 3 4	1,206	1,210	2
-2 1 3	1,880	1,884	0,6					
0 0 4	1,843	1,850	8					
0 4 0	1,814	1,816	6					
0 1 4	1,786	1,788	7					

<b>Ni<sub>0,5</sub>TiOPO<sub>4</sub> NTP/C-6; P2<sub>1</sub>/c : a=7,382 Å; b=7,330 Å; c=7,349 Å et β=120,23°</b>								
<b>hkl</b>	<b>d<sub>obs</sub> (Å)</b>	<b>d<sub>cal</sub> (Å)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>		<b>hkl</b>	<b>d<sub>obs</sub> (Å)</b>	<b>d<sub>cal</sub> (Å)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>
1 0 0	6,327	6,329	21		-2 5 3	1,250	1,252	1
1 1 0	4,780	4,786	27		1 3 4	1,204	1,210	3
0 2 0	3,645	3,651	3		0 3 3	1,724	1,169	1
1 1 -2	3,271	3,278	100		-3 2 6	1,162	1,162	0,5
0 0 2	3,163	3,165	50		2 2 4	1,139	1,400	1
2 1 -2	2,914	2,918	4		3 5 1	1,127	1,130	1
2 2 -1	2,588	2,590	20		-2 6 3	1,090	1,090	1
3 0 -2	2,412	2,416	5					
1 0 2	2,398	2,400	5					
1 3 -1	2,275	2,275	20					
3 1 0	2,040	2,045	11					
1 3 1	2,029	2,030	12					
2 2 1	2,006	2,009	6					
0 3 2	1,933	1,934	0,5					
0 2 3	1,828	1,830	6					
-2 1 4	1,782	1,782	2					
1 4 0	1,758	1,760	2					
-1 3 3	1,710	1,715	2					
1 4 1	1,639	1,640	10					
-3 3 3	1,602	1,609	10					
0 0 4	1,584	1,589	13					
1 4 2	1,455	1,457	2					
1 3 3	1,428	1,430	6					
-3 4 3	1,365	1,366	0,6					
-2 5 1	1,359	1,363	3					
-3 2 5	1,356	1,359	2					
-4 4 2	1,299	1,302	6					
-3 4 4	1,271	1,278	0,7					



## **Annexe 2 : Diffraction des rayons X et Affinement structural par la méthode de Rietveld**

### **A.2.1- Principe**

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible métallique (anode) appelée anticathode, dans une enceinte sous vide. Le matériau est ensuite bombardé par un faisceau de rayons X, monochromatique et parallèle, de longueur d'onde connue. Ce faisceau va ensuite être diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires constituant le matériau, à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

n : est l'ordre de la diffraction

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau incident

$d_{hkl}$  : est la distance interréticulaire

$\theta$ : est l'angle d'incidence des rayons X

À la source, le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées en amont de l'échantillon. Ce dernier est étalé dans un porte échantillon de manière à avoir une surface la plus plane possible, tout en ayant des particules de poudre orientées de façon aléatoire. Le porte échantillon est placé au centre d'un goniomètre, en position de conjugaison entre le foyer du tube de rayons X et la fente d'entrée du compteur. Le détecteur et la source de rayons X se déplacent en même temps d'un angle  $\theta$ .

L'information de base délivrée par l'analyse est un diagramme où l'on porte l'intensité détectée par le compteur en fonction de l'angle  $2\theta$ . À chaque réflexion de Bragg, un pic d'intensité sera observé, permettant ainsi la mesure des distances interréticulaires du matériau. Le diagramme de diffraction constitue ainsi l'empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées.

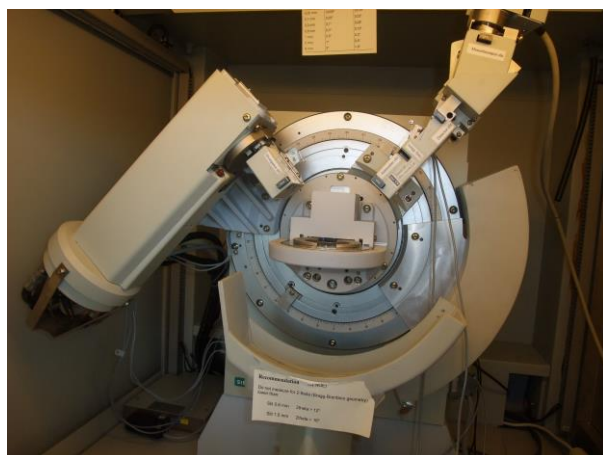
## A.2.2- Appareillage

Les diffractogrammes X des composés étudiés ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Siemens de type D500 dont les trois composants principaux sont l'anticathode, le goniomètre et le détecteur.

La source de RX est une anticathode de Cu ( $\lambda_{K\alpha 1}=1,54051 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2}=1,54433\text{\AA}$ ) dont la puissance utilisé est de 40 mA, 45 kV. La raie  $K_{\alpha 1}$  est sélectionnée à l'aide d'un filtre de Ni (20  $\mu$ ).

L'échantillon peut être placé sur deux types de porte-échantillon : classique fixe ou tournant. Le porte-échantillon tournant à l'avantage de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites. L'acquisition est faite dans le domaine angulaire de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$  avec un temps de comptage de 30 s par pas.

La **Figure A.2.1** montre le diffractomètre Siemens D500.



**Figure A.2.1** : Diffractomètre Siemens D500.

### A.2.3- Affinement structural par la méthode de Rietveld

Rietveld [1] a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques.

La procédure d'affinement minimise, la différence entre les profils observés et calculé par la méthode des moindres carrés, la fonction est :

$$M = \sum w_i [y_{obsi} - y_{calci}]^2$$

Dans laquelle  $y_{obsi}$  représente l'intensité observée et  $y_{calci}$  représente l'intensité calculée au pas  $i$  du diffractogramme. Le terme  $w_i = 1/\sigma_i^2$  est la pondération affectée à l'observable  $y_{obsi}$ , dont  $\sigma_i$  est l'écart type.

Le programme utilisé pour l'affinement structural est le programme Fullprof [2]. La fonction analytique utilisée pour décrire le profil des raies est de type pseudo-Voigt :  $PV = \eta L + (1-\eta)G$  ( $L$  : fonction laurentzienne ;  $G$  : fonction gaussienne). Le déroulement du calcul se fait en deux étapes :

#### **a- Première étape : Affinement de profil des raies (ou méthode de le Bail)**

L'introduction du groupe d'espace et des valeurs approximatives des paramètres cristallins permet l'affinement du diffractogramme dans son ensemble sans référence aux coordonnées atomiques. Les paramètres affinés sont :

- Zéro
- Fond continu
- Termes suivants du fond continu
- Paramètres de la maille ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )
- Paramètres de profil de raie  $U, V, W$  de la fonction de Gaglioti  $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta$
- Facteur de forme  $\eta$  de la fonction pseudo-Voigt

- Paramètre d'asymétrie.

### **b- Deuxième étape : affinement structural (ou méthode de Rietveld)**

Les valeurs des paramètres instrumentaux et les paramètres de maille déjà ajustés sont réutilisés comme valeurs de départ pour l'affinement du modèle structural. Cette étape d'affinement concerne :

- Facteur d'échelle
- Positions atomiques (x, y, z)
- Paramètres d'agitation thermique
- Taux d'occupation
- Paramètres d'orientation préférentielle Pref1, Pref2, Asy1,...

L'utilisation de la méthode de Rietveld nécessite le respect de certaines règles pour obtenir des résultats d'affinements corrects. Le modèle de départ le plus proche possible de la structure réelle du matériau étudié est introduit dans le programme. Les paramètres doivent ensuite varier successivement, et non pas simultanément, pour que l'affinement converge vers la solution. Les paramètres affectant fortement les résidus doivent être ajustés en premier, ceux qui ne produisent qu'une faible amélioration sont fixés jusqu'aux derniers stades de l'analyse. Les facteurs de reliabilité exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la qualité de l'affinement. Ces facteurs sont :

Les facteurs d'accord de profil qui, d'ailleurs, sont à considérer pour l'ajustement du profil total. Les résidus les plus utilisés sont le facteur de profil pondéré  $R_{wp}$  et le facteur de profil non pondéré  $R_p$  :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum_i y_i(obs)} \quad R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2}$$

Les facteurs d'accord de profil conventionnels  $cR_p$  et  $cR_{wp}$ , pour lesquels l'intensité prise en compte est corrigée du bruit de fond :

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum_i |y_i(obs) - y_i(fond)|} \quad cR_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(fond))^2} \right]^{1/2}$$

Les facteurs d'accord de structure  $R_B$  et  $R_F$  qui permettent d'évaluer la qualité du modèle structural considéré :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i(obs) - I_i(cal)|}{\sum_i I_i(obs)} \quad R_F = \frac{\sum_i |I_i^{1/2}(obs) - I_i^{1/2}(cal)|}{\sum_i I_i^{1/2}(obs)}$$

Le paramètre statistique  $\chi^2$  qui doit tendre vers 1 :  $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$ .

## Annexe 3 : Spectroscopie Raman

(en collaboration avec Bouchaib Manoun, Professeur à FST Errachidia)

### A.3.1- Principe

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il émet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh, dont l'énergie  $h\nu$  ( $\nu = 1/\lambda$ ) est égale à celle de l'excitation  $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$ , la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes ( $h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$ ) (ou anti-Stokes ( $h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$ )) (Figure. A.3.1). La variation d'énergie observée nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

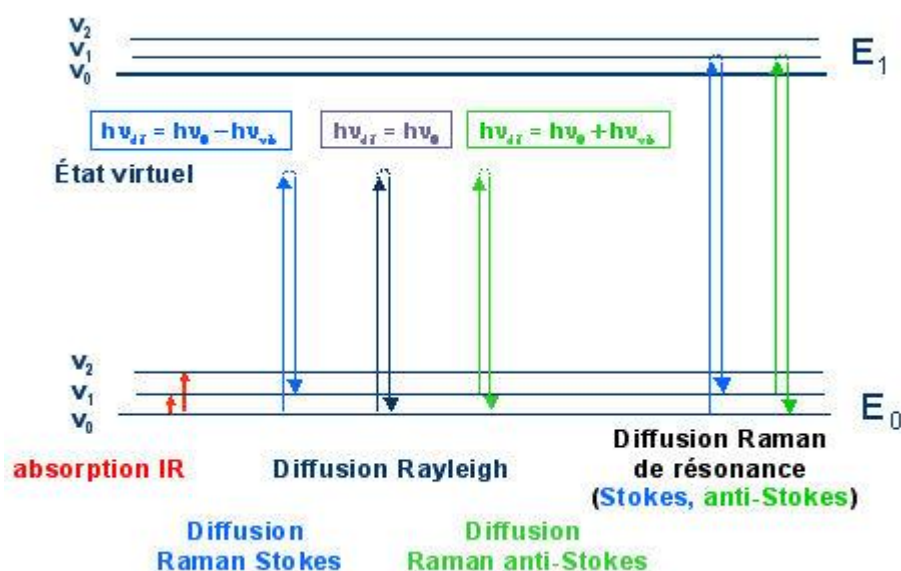


Figure A.3.1 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

### A.3.2- Appareillage

Les spectres de diffusion Raman sont enregistrés en tubes de verre scellés au moyen d'un spectrophotomètre Kaiser HoloSpec f/1.8 (Figure. A.3.2) couplé à un laser à argon ionisé de longueur d'onde  $\lambda = 514,5$  nm et de puissance  $P = 20$  mW et d'un microscope qui focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon.

Deux filtres holographiques de type « notch » sont utilisés pour bloquer le signal Rayleigh.

Un détecteur multicanal CCD (1600 x 400 pixels) fournit des informations sur l'échantillon qu'on traite le logiciel « Andor Technology ».

Tous les spectres ont été obtenus à la température ambiante et à la gamme de balayage  $100 - 1800$   $\text{cm}^{-1}$ . L'incertitude sur les fréquences est de  $3$   $\text{cm}^{-1}$  pour une raie fine.



Figure A.3.2 : Spectrophotomètre Kaiser HoloSpec f/1.8.

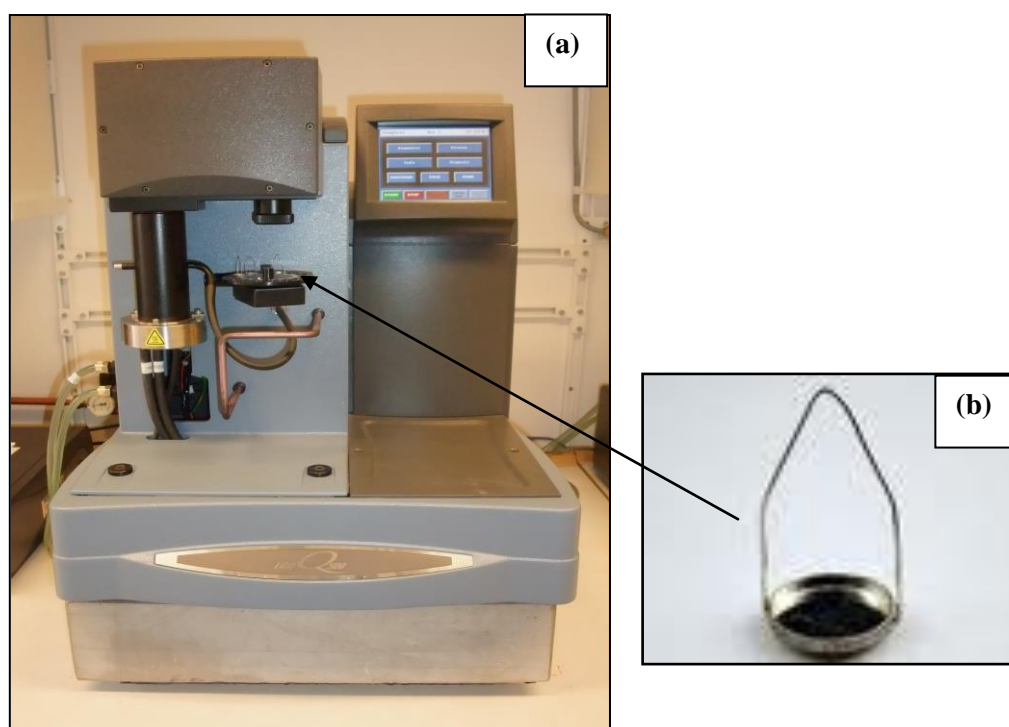
## Annexe 4 : Analyse thermogravimétrique (ATG)

### A.4.1- Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon enrobé suite à un traitement thermique. Les résultats de la variation de la masse en fonction de la température permettent de déterminer la quantité de carbone existant dans l'échantillon étudié.

### A.4.2- Appareillage

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée à l'aide d'un appareil de type TA Instruments Q500 (Figure A.4.1), qui peut atteindre la température de 1000 °C sous air. La quantité d'échantillon prise pour chaque mesure est de 20-25 mg. Les analyses ont été réalisées à une température comprise entre 25 à 800 °C en utilisant une vitesse de chauffage de 10 °C/min.



**Figure A.4.1 :** (a) Thermogravimétrie TA Instruments Q500, (b) porte échantillons en platine.



## **Annexe 5 : Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)**

### **A. 5.1 : Interaction électron-matière**

Comme l'électron est une particule chargée, son interaction avec l'échantillon est forte (interaction de Coulomb). À la différence des rayons X, les électrons incidents interagissent avec le potentiel électrostatique du cristal, c'est à dire non seulement avec les électrons mais aussi avec les protons des éléments constitutifs de l'échantillon. Ainsi, alors que l'épaisseur d'interaction pour la diffraction X est de l'ordre de quelques dizaines de microns, elle est de l'ordre de la centaine de nanomètres pour des électrons d'énergie moyenne (200 keV), ce qui en microscopie électronique en transmission restreint l'épaisseur des échantillons observables.

### **A. 5.2 : MEB**

#### **A.5.2.1- Principe**

Le microscope électronique à balayage est utilisé essentiellement pour obtenir des images de la surface et de la morphologie de l'échantillon en se basant sur les interactions électrons-matière. Ces images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés).

Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon.

Un microscope électronique est composé de quatre parties principales : un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système port-échantillon, un ensemble de détection des divers signaux qui formeront ensuite l'image et une électronique de visualisation de l'image.

Le faisceau électronique produit par un canon traverse un groupe de lentilles électromagnétiques (nommées condenseurs). Les électrons passent ensuite à travers le

système de balayage qui déplace le faisceau de manière périodique par rapport à son axe vertical à l'aide de bobines électromagnétiques. Un paramètre important de ce dispositif est le rayon  $r_s$  de la sonde électronique disponible au niveau de l'objet. Plus  $r_s$  est petit, meilleure est la résolution.

Le porte-échantillon permet d'introduire l'échantillon dans une chambre objet qui sera munie d'un dispositif de pompage à fort débit, et d'un sas, limitant les entrées d'air, lors de l'introduction ou de l'extraction de l'objet.

Lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements sont émis : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, dans le cas général. Chacun des ses rayonnements peut être utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contiendra des informations spécifiques. On dispose donc autour de l'échantillon des détecteurs qui correspondent à ces rayonnements et qui fournissent un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée.

### **A.5.2.2- Appareillage**

Le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB LEO 1550 avec canon à effet de champ type GEMINI dont la tension accélératrice peut varier entre 200 V et 30 kV. Une photo du dispositif est présentée sur la **Figure A.5.1**. La plage de grossissement de l'appareil se situe entre 20 X et 900 000 X. La résolution de l'appareil est de 3 nm pour une distance de travail de 2 mm et une tension de 1 kV, et de 1 nm pour une distance de travail de 2 mm et une tension de 20 kV. En pratique, les échantillons (poudres) caractérisés n'étant que très peu conducteurs électroniques, nous ne pourrions utiliser que des tensions accélératrices de 1 à 20 kV au maximum, ainsi qu'un grossissement maximum de 25 000 à 50 000 fois. Pour éviter le phénomène d'accumulation de charges, tous les clichés MEB présentés dans ce manuscrit seront réalisés avec métallisation préalable de l'échantillon. Nous allons donc déposer à la surface des échantillons une fine couche métallique.



**Figure A.5.1:** Microscope électronique à balayage MEB LEO 1550.

## **A. 5.3 : MET**

### **A.5.3.1- Principe**

A la différence du microscope électronique à balayage, le microscope électronique en transmission exploite quant à lui les propriétés des électrons ayant été transmis à travers un objet suffisamment fin (de l'ordre de 100 nm). Du fait de son interaction avec l'échantillon, le faisceau d'électron incident produit par chauffage d'un filament (ou par effet de champ) va interagir avec les éléments constitutifs de l'échantillon, et par un jeu de lentilles successives. Une image de cet objet ou cliché de diffraction en sera projeté sur un écran d'observation.

### **A.5.3.2- Appareillage**

Le microscope électronique en transmission utilisé est un microscope de type JEOL 2000 FX II (**Figure A.5.2**) fonctionnant sous un voltage d'accélération de 200kV. La résolution de l'appareil est de l'ordre de 2,8 Å. Les échantillons sont sous forme de poudre. Ils sont donc dispersés dans l'éthanol et placés sous ultrasons

pendant 20 minutes environ. Une grille cuivrée possédant une pellicule de carbone est alors plongée dans cette solution pour prélever les particules à observer. La grille est ensuite séchée, puis introduite dans le microscope à l'aide d'un porte échantillon pour être analysée.



**Figure A.5.2:** Microscope électronique à transmission JEOL 2000 FX II.

## Annexe 6 : Testes électrochimiques

### A.6.1- Dispositifs expérimentaux

#### A.6.1.1- Elaboration des électrodes

Les électrodes utilisées sont constituées d'un mélange de 75 % en masse de matériau actif, de 10 % en masse du carbone noir (Super P) pour assurer la conductivité électronique et de 15 % en masse de PVDF (polyvinylidène difluorure), qui est un liant organique polymère permettant d'assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode. Le PVDF est dissous dans un solvant de NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone). Le mélange de ces produits est agité mécaniquement pendant 30 minutes, puis enduit sur une feuille d'aluminium et séché à l'étuve à 80 °C pendant 2 h. Les électrodes sont ensuite découpées en rondelles de 20 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce.

Une fois cette étape est franchie, les électrodes sont entrées en boîte à gants (Figure A.6.1) sous argon anhydre ( $< 1$  ppm de  $O_2$ ,  $< 1$  ppm d' $H_2O$ ) et séchées à 120 °C sous vide pendant 12 h à l'aide d'un Büchi®. Il faut noter qu'étant donné le mode de préparation et le faible diamètre des électrodes, une erreur sur la masse de l'ordre de 5 % peut être considérée.

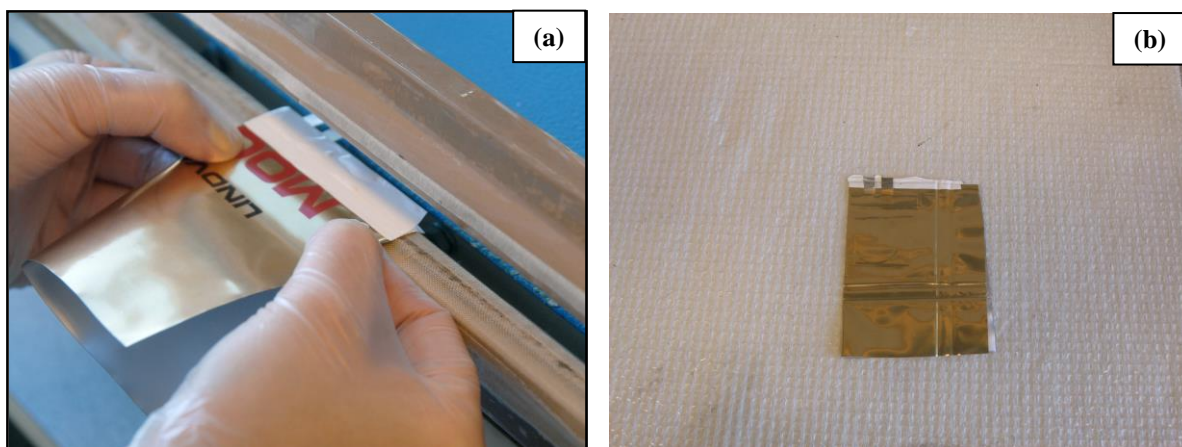


Figure A.6.1: Boîte à gants avec atmosphère inerte.

### A.6.1.2- Cellules électrochimiques utilisées

Les cellules électrochimiques utilisées dans cette thèse sont des prototypes à emballage souple “Coffee-bag” [3]. Dans un premier temps, l’emballage, le ruban d’étanchéité et les languettes d’aluminium et de nickel sont découpés et mis en forme sous atmosphère non contrôlée. L’ensemble est ensuite assemblé à l’aide d’une presse pneumatique conçu au laboratoire (figure A.6.2(a)).

Une fois cette étape est franchie, les cellules sont entrées en boîte à gants sous argon anhydre ( $< 1$  ppm de  $O_2$ ,  $< 1$  ppm d’ $H_2O$ ). Dans ces cellules, l’électrode de travail joue le rôle de l’électrode positive puisque son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium, et l’électrode négative est une pastille de lithium métallique. Les deux électrodes sont séparées par un papier de type Celgard® ou Solupor imbibé d’électrolyte qui permet d’empêcher la formation de dendrites de lithium et donc les courts-circuits. L’électrolyte utilisé est un sel de lithium ( $LiPF_6$ , 1M) dissout dans un mélange de solvants organiques EC : DEC (Carbonate d’Ethylène : Carbonate de diéthylène) dans les proportions volumiques 2:1. Le “Coffee-bag” est finalement scellé à laide d’une presse pneumatique (Figure A.6.2(b)).



**Figure A.6.2 :** Photographies d’une cellule prototype à emballage souple “Coffee-bag”.

## A.6.2- Techniques de caractérisation

Le potentiel et le courant sont généralement les deux grandeurs utilisées pour caractériser les systèmes électrochimiques. Les techniques utilisées pour l'étude de nos matériaux sont le cyclage galvanostatique par Digatron BTS600 (Figure A.6.3), et le cyclage voltamétrique en utilisant VMP, Bio-Logic S.A., piloté par un logiciel EC-Lab® (Figure A.6.4).



**Figure A.6.3 :** Appareil Digatron BTS600.



**Figure A.6.4 :** Appareil VMP, Bio-Logic S.A.

### **A.6.2.1- Cyclage galvanostatique**

Le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant d'intensité  $I$  et à suivre l'évolution du potentiel  $V$  aux bornes de la batterie au cours du temps  $t$ . La mesure se fait en mode dynamique, c'est-à-dire que l'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode de revenir à l'équilibre thermodynamique.

Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé à la batterie jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne une valeur limite minimale fixée  $V_{\min}$ . Ensuite, le courant est inversé jusqu'à la valeur limite maximale fixée  $V_{\max}$  de la différence de potentiel.

Il est intéressant d'associer à un processus électrochimique par la variation de la différence de potentiel (ou potentiel mesuré par rapport à l'électrode de Li métal) en fonction de la quantité de lithium  $x$  ayant réagi par mole de matériau actif ou en fonction de la capacité  $Q$ . En effet, si une solution solide se forme lors de la réaction du lithium, le système reste monophasé et l'on observe une décroissance continue du potentiel. Au contraire, s'il y a formation de phases intermédiaires ou de composés définis (système biphasé ou multiphasé), le potentiel d'équilibre doit rester constant tout au long du processus, on observe alors un plateau.

### **A.6.2.2- Cyclage voltamétrique**

Contrairement au cyclage galvanostatique qui offre le maximum de précision lorsque le potentiel est constant en fonction du taux d'intercalation (plateau), le cyclage voltamétrique présente le maximum de sensibilité dans les domaines où le potentiel varie fortement avec le taux d'intercalation. Ces deux techniques sont par conséquent complémentaires.

La variation  $I = f(V)$  enregistrée pendant le cyclage voltamétrique est proportionnelle à celle  $dx/dV = f(V)$  obtenue par dérivation de la courbe  $V = f(x)$ .

Lors d'une voltammétrie cyclique, le potentiel varie linéairement au cours du temps en effectuant des allers-retours entre deux valeurs limites  $V_{\max}$  et  $V_{\min}$ . Ce



potentiel est appliqué entre l'électrode de travail (W.E.) et l'électrode de référence (R.E.). Afin que le potentiel de l'électrode de référence soit constant (pour ne pas fausser la mesure de la tension appliquée), aucun courant ne doit passer dans cette dernière. C'est pour cela que l'on utilise une contre-électrode (C.E.).

A chaque instant  $t$ , une variation du potentiel (V) est imposée au générateur, qui le met hors équilibre. Afin de rétablir à nouveau l'état d'équilibre, l'électrode positive se réduit dans le cas d'un balayage en potentiel décroissant, un courant  $I$  s'établit alors entre l'électrode de travail et la contre-électrode ; ce courant est appelé « courant cathodique ». Lorsque la tension croît en fonction du temps, l'électrode de travail est le siège d'une réaction d'oxydation ; on mesure alors un courant anodique.

Par convention, le courant cathodique est représenté négativement et le courant anodique positivement.

Un voltammogramme cyclique donne des informations sur les réactions d'oxydoréduction, les étapes de la réaction et les espèces présentes.

## Annexe 7 : Synchrotron

### A.7.1- Principe

Un synchrotron est un dispositif permettant de produire un rayonnement électromagnétique qui s'étend des infrarouges aux rayons X, en passant par les UV et le visible, et ce à très haute brillance. La particularité des rayons X tient en leur capacité à interagir avec la matière inerte ou vivante. Ils pénètrent la matière et la manière dont cette dernière les dévie ou les absorbe renseigne sur sa nature ainsi que son organisation. Ce rayonnement permet alors de réaliser des mesures d'une précision supérieure au micromètre.

Dans un synchrotron, les électrons sont produits et une première fois accélérés par un accélérateur linéaire (Linac) ; puis ils subissent une seconde accélération dans un Booster (accélérateur circulaire) de forme quasi-ellipsoïdale avant d'être injectés dans le grand anneau appelé anneau de stockage, où ils tournent pendant des heures en émettant le rayonnement synchrotron. La vitesse des électrons est quasiment celle de la lumière et leur énergie, fixée par les concepteurs de la machine, dépend d'un synchrotron à l'autre. Lorsque des particules chargées sont relativistes (c'est-à-dire ont une vitesse proche de celle de la lumière, ce qui est, ici, le cas des électrons) et subissent une variation de vitesse, elles émettent un rayonnement électromagnétique d'une haute brillance, confiné dans un cône étroit et tangentiel à leur trajectoire. Ce rayonnement est dirigé vers les lignes de lumière installées tout autour de l'anneau de stockage (Figure A.7.1(a)).

La plupart des lignes de lumière sont composées de trois cabines (Figure A.7.1(b)):

- **Une cabine optique** : accolée à l'anneau de stockage, comportant des instruments d'optique (monochromateurs, miroirs, fentes, atténuateurs) qui permettent de donner à la lumière les caractéristiques désirées pour l'expérience.

- **Une cabine expérimentale** : contenant un dispositif motorisé sur lequel est monté l'échantillon à étudier. Un ou plusieurs détecteurs enregistrent les informations générées au moment de l'interaction de la lumière avec la matière.

- **Une cabine de contrôle** : permettant aux chercheurs de piloter les expériences, de recueillir et d'analyser les données.

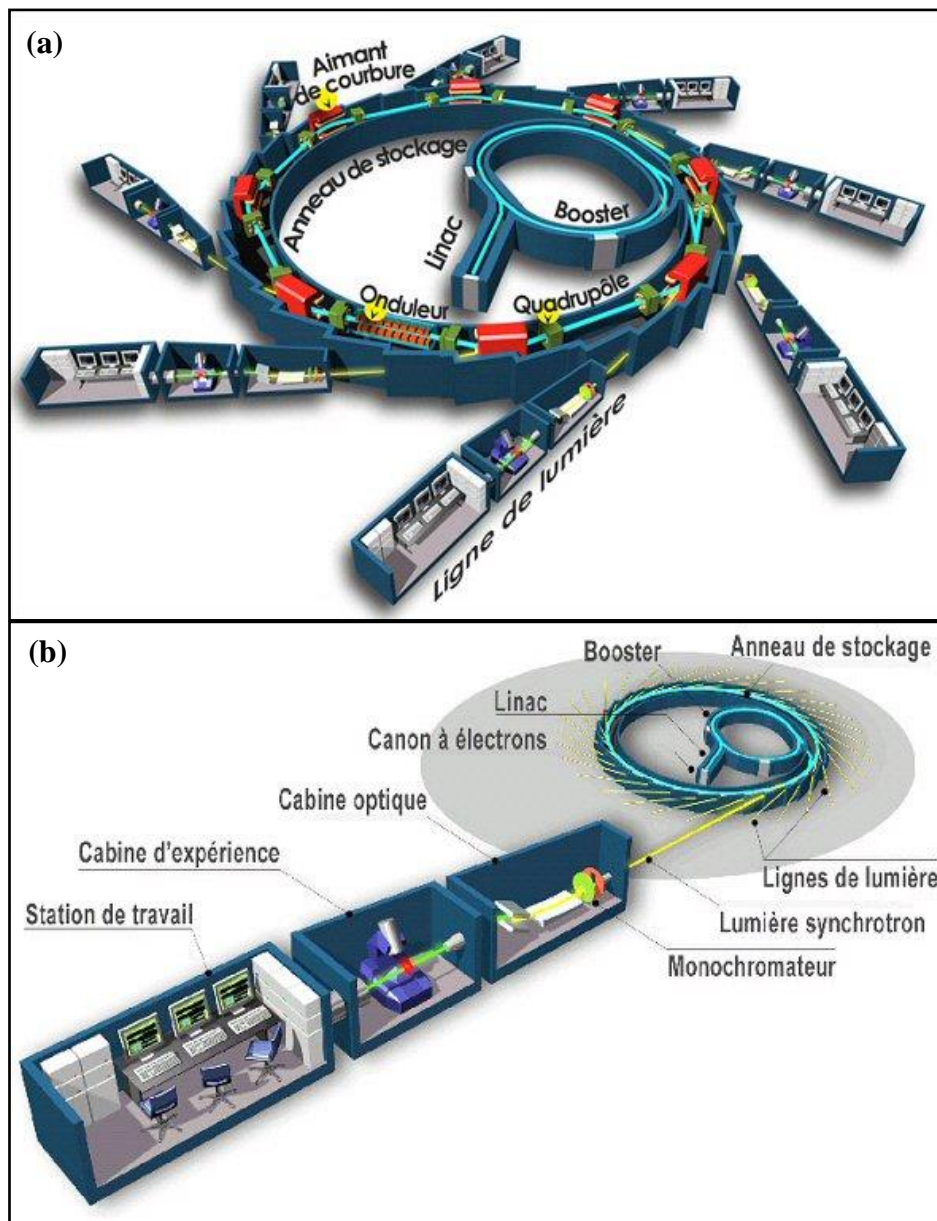


Figure A.7.2 (a,b) : schéma de principe du synchrotron.

## A.7.2- Appareillage

La diffraction *In situ* des rayons X a été réalisée en collaboration avec MAX-Lab (Laboratoire National pour le Rayonnement Synchrotron), Lund, Suède, sur la ligne de lumière I911-5 (longueur d'onde 0,91 Å) (Figure A.7.2).

La source utilisée est un wiggler multi-pôles avec une période de 61 mm. La période détermine le champ magnétique **B** dans le wiggler. Une période de 61 mm correspond à un champ magnétique **B** = 3,5 T, actuellement il fonctionne à 2,8 T.

Le faisceau monochromatique est d'abord porté horizontalement par un cristal courbé Si(220) en géométrie de Bragg, puis porté verticalement par miroir multicouches de 400 mm. Le faisceau de RX est détecté par le détecteur mar 165.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés *in situ* pendant la 1<sup>ère</sup> décharge/charge et la seconde décharge au régime C/5.

Un total de 64 diagrammes de DRX a été enregistré, avec 10 minutes de temps d'acquisition pour chaque diagramme.

Le Tableau A.7.1 résume les principales caractéristiques de la ligne de lumière I911-5.

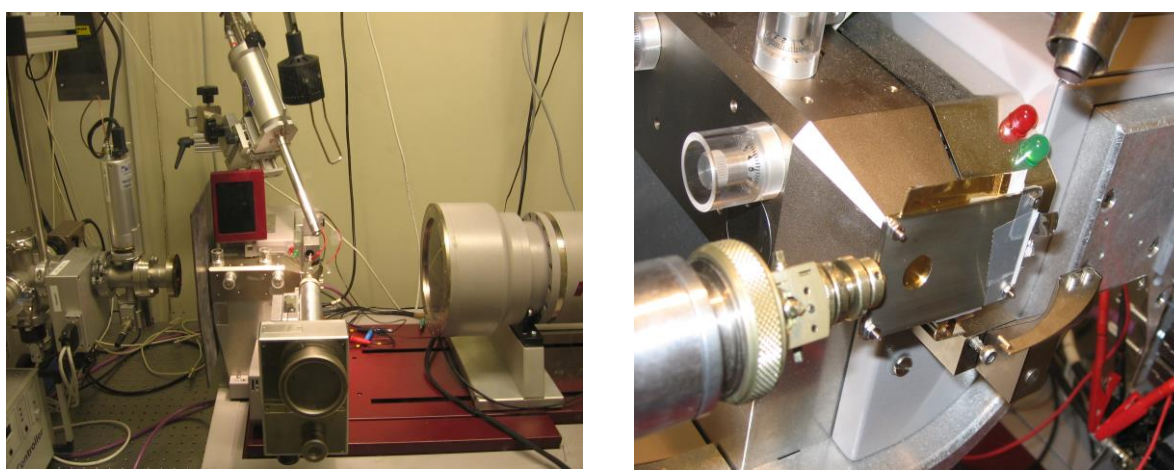


Figure A.7.2 : Photos de Station I911-5.

**Tableau A .7.1** : Principales caractéristiques de la ligne de lumière I911-5.

Source	Wiggler multi-pôles, période de 61 mm, 49 pôles, $B_{\max}= 3,5$ T
Monochromateur	Si(220)
Miroir	Multicouches de 400 mm,
Longueur d'onde	0,91 Å
Résolution en énergie	$E/dE \sim 10^3$
Polarisation	0,88
Flux	$5,10^{10}$ photons / s en 0,3 (h) x 0,2 (v) mm <sup>2</sup>
Détecteur	mar 165

## Annexe 8 : Spectroscopie XAS et RIXE

(en collaboration avec Håkan Hollmark, doctorant au Département de Physique et d'Astronomie de l'Université Uppsala)

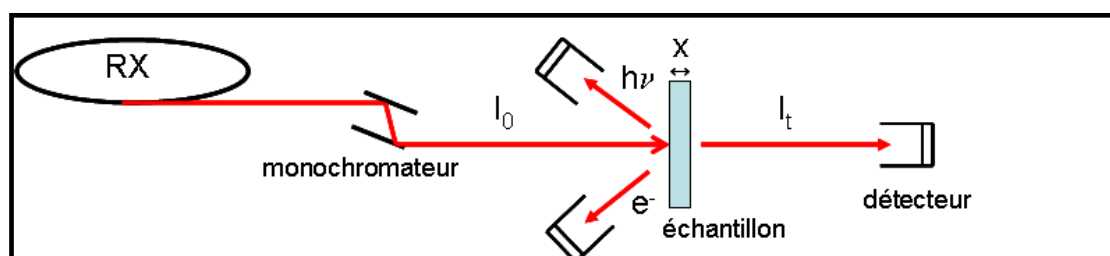
### A.8.1 Spectroscopie d'absorption des rayons X : XAS

#### A.8.1.1- Principe :

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS X-ray Absorption Spectroscopy) est un processus du premier ordre, elle permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation d'un atome absorbeur et sa coordination atomique locale. Cette technique sélective s'applique à tous les éléments.

La spectroscopie d'absorption des rayons X est le plus souvent couplée avec la technique RIXS (RIXS Resonant Inelastic X-ray Scattering) pour obtenir plus d'informations. La différence principale entre ces deux techniques concerne l'échelle d'énergie reconnue autour du front d'absorption.

Le principe de la mesure est illustré sur la [Figure A.8.1](#). L'élément d'intérêt est soumis à un rayonnement synchrotron. Ces rayons X sont sélectionnés grâce à un monochromateur et ils peuvent être potentiellement absorbés par la matière selon l'effet photo-électrique.



**Figure A.8.1 :** Schéma de montage expérimental d'une expérience d'absorption des rayons X.

L'absorption du rayonnement X est analysée par l'étude du coefficient d'absorption  $\mu$ . Celui-ci est donné par la loi de Beer-Lambert:

$$I_t(\omega) = I_0(\omega)e^{-\mu(\omega)x} \leftrightarrow \mu(\omega) = \frac{1}{x} \times \text{Ln} \frac{I_0}{I_t}$$

où  $I_0$  : l'intensité incidente ;

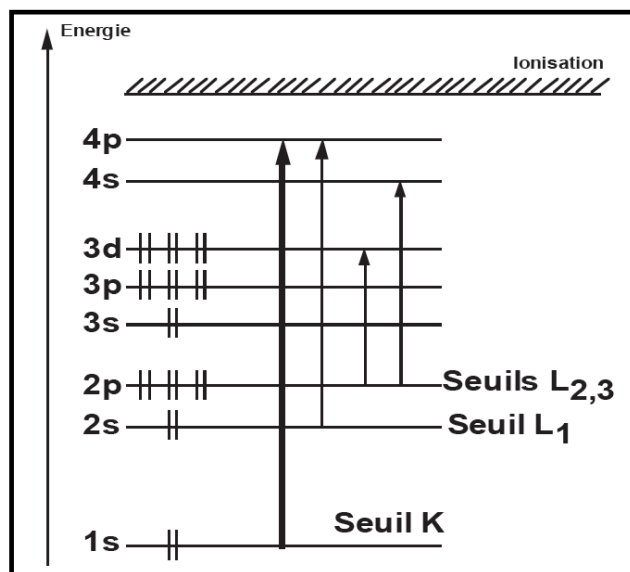
$\mu$  : le coefficient d'absorption linéaire de l'élément variant en fonction de l'énergie incidente ;

$x$  : l'épaisseur de l'échantillon analysé ;

$I_t$  : l'intensité transmise.

L'absorption de lumière visible provoque des transitions électroniques d'un état occupé vers un état vide dans la bande de valence, tandis que dans les domaines des rayons X l'électron excité provient d'un état de cœur avec une énergie et une symétrie bien définies. L'énergie des seuils d'absorption correspond aux énergies de ces niveaux de cœur qui sont caractéristiques de chaque élément. Un des atouts principal de cette technique est cette **sélectivité chimique**. Dans un système composé de plusieurs éléments chimiques, on pourra accéder aux propriétés de chacun des composants en ajustant l'énergie des photons au seuil d'absorption de l'élément choisi.

L'absorption des rayons X présente également une **sélectivité orbitale**. Les règles de sélections dipolaires prévoient que des transitions sont possibles seulement entre des états pour lesquels le moment angulaire,  $\ell$  vérifie :  $\Delta\ell=0,\pm 1$ . Il en résulte que les transitions autorisées correspondent au schéma suivant (Figure A.8.2) :



**Figure A.8.2 :** Schéma des transitions autorisées dans l'approximation dipolaire électrique pour différents seuils d'absorption.

## A.8.2 Diffusion inélastique résonante des rayons X : RIXS

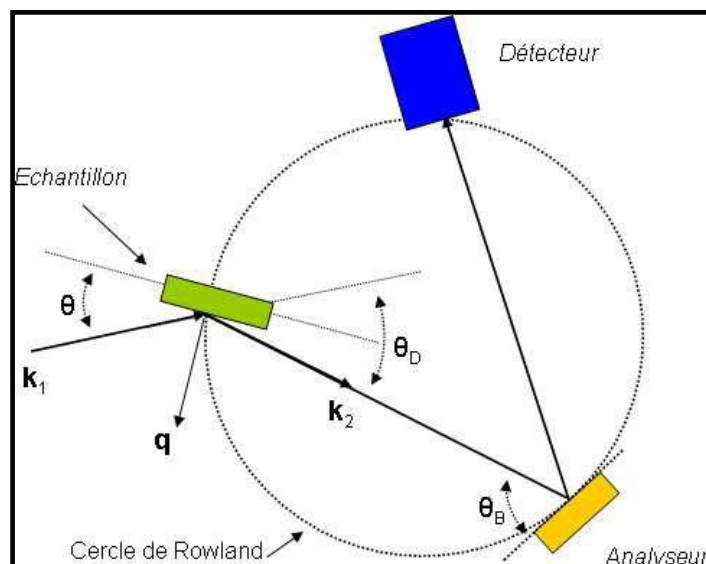
### A.8.2.1- Principe :

La diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS Resonant Inelastic X-ray Scattering) est un processus du deuxième ordre. Dans RIXS, le système est excité par un faisceau incident d'énergie voisine de celle d'un seuil d'absorption et le spectre des photons émis est mesuré, ce qui permet de déterminer les énergies qu'il est possible de transférer au système. Puisque l'énergie incidente correspond à un seuil d'absorption d'un élément chimique donné, le RIXS possède une **sélectivité chimique**. Cette technique de spectroscopie est de type photon X-entrant–photon X-sortant. Les matériaux sont sondés sur une profondeur de plusieurs  $\mu\text{m}$ , ce qui en fait une technique insensible aux effets de surface.

Le RIXS nécessite une source de rayons X de très forte intensité. Un synchrotron de troisième génération permet d'obtenir des faisceaux de rayons X d'énergie variable, intenses et focalisés sur une très petite surface. Pour effectuer une mesure RIXS, un faisceau monochromatique de rayons X, produit par un ondulateur, éclaire l'échantillon sous un angle  $\theta$ . Le faisceau diffusé avec un angle de diffusion  $\theta_D$



(angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé) est analysé par un spectromètre par réflexion de Bragg sur un cristal (Figure A.8.3).



**Figure A.8.3 :** Schéma d'un spectromètre avec la source (l'échantillon), l'analyseur et le détecteur situés sur le cercle de Rowland.  $\theta_D$  est l'angle de diffusion,  $\theta_B$  est l'angle de Bragg de l'analyseur.

### A.8.3- Appareillage :

L'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) ont été réalisées sur la ligne de lumière U41-PGM [4] de BESSY II, Berlin, Allemagne. Il comporte un monochromateur de type PGM et un détecteur puis un ordinateur qui contrôle et commande le mouvement du monochromateur et enregistre les données.

Les spectres ont été enregistrés aux seuils  $L_2$  et  $L_3$  pour le nickel et le titane et le seuil K d'oxygène.

Les matériaux d'électrode ont été récupérés de la cellule électrochimique en boîte à gants et introduits dans le porte-échantillon.

Le **Tableau A.8.1** résume les principales caractéristiques de la ligne de lumière U41-PGM.

**Tableau A .8.1** : Principales caractéristiques de la ligne de lumière U41-PGM.

Source	U41
Monochromateur	PGM
Energie minimale	170 eV
Energie maximale	1800 eV
Polarisation	Horizontale
Flux	$10^{13}$ photons / s
Résolution en énergie	$E/dE \sim 2.10^3$

## Bibliographie des annexes

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [2] J. Rodriguez-Carvajal, *Congr. Int. Union of Crystallography*, Toulouse, France, (1990) 127.
- [3] T. Gustafsson, J. O. Thomas, R. Koksang, G. C. Farrington, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1639.
- [4] Ch. Jung, F. Eggenstein, S. Hartlaub, R. Follath, J. S. Schmidt, F. Senf, M. R. Weiss, Th. Zeschke, W. Gudat, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 467-468 (2001) 485.

# *Tableaux de la thèse*

## Chapitre II :

<b>Tableau II.1.</b> Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité pour LNTP	<b>46</b>
<b>Tableau II.2.</b> Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité pour LNTP/C	<b>47</b>
<b>Tableau II.3.</b> Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les groupements LiO <sub>6</sub> , NiO <sub>6</sub> , TiO <sub>6</sub> et PO <sub>4</sub> de la structure de LNTP	<b>49</b>
<b>Tableau II.4.</b> Principales distances interatomiques dans quelques oxyphosphates de titane	<b>54</b>
<b>Tableau II.5.</b> Fréquences des vibrations Raman (en cm <sup>-1</sup> ) observées et leurs attributions pour LNTP et LNTP/C	<b>61</b>
<b>Tableau II.6.</b> Comparaison de la capacité décharge/charge et l'efficacité coulombienne (aux 1 <sup>er</sup> , 10 <sup>ème</sup> , 20 <sup>ème</sup> , 30 <sup>ème</sup> , 40 <sup>ème</sup> et 50 <sup>ème</sup> cycles) de LNTP et LNTP/C au régime C/20	<b>68</b>
<b>Tableau II.7.</b> Comparaison des performances électrochimiques de quelques matériaux, avec et sans enrobage, rencontrés dans la bibliographie	<b>71</b>

## Chapitre III :

<b>Tableau III.1.</b> Comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité (QRt-50) aux différents régimes C/10, C/5, C/2, C, 2C et 4C dans la gamme de potentiels 0,5– 3,0 V	<b>83</b>
<b>Tableau III.2.</b> Taux de lithium et l'intensité du courant pour les compositions étudiées en XAS et RIXS	<b>92</b>
<b>Tableau III.3.</b> Positions des pics composant le seuil Ni L des spectres RIXS de C <sub>0</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> et C <sub>9</sub>	<b>96</b>

**Tableau III.4.** Positions énergétiques et intensités normalisé des pics a, b et c des spectres XAS des composés C<sub>0</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>9</sub> **99**

**Tableau III.5.** Comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité (QRt-50) aux différents régimes C/2, C, 2C, 4C et 10C dans la gamme de potentiels 0,9-3,0 V **110**

**Tableau III.6.** Comparaison des performances électrochimiques de quelques batteries Li-ion rencontrés dans la bibliographie **118**

## **Chapitre IV :**

**Tableau IV.1.** Comparaison des paramètres de maille déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour les composés NTP/C-1, NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6 **129**

**Tableau IV.2.** Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité pour NTP/C-6 **131**

**Tableau IV.3.** Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les groupements NiO<sub>6</sub>, TiO<sub>6</sub> et PO<sub>4</sub> de la structure de NTP/C-6 **132**

**Tableau IV.4.** Comparaison des capacités de la décharge et la rétention de capacité QRt-50(%) des six matériaux cyclés entre 0,9 et 3V **137**

**Tableau IV.5.** Comparaison des capacités de la décharge/charge et de la rétention de capacité (QRt-50) aux différents régimes C/10, C/5, C/2 et C dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V **143**

**Tableau IV.6.** Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité pour NTP/C-6 étudié par l'*in situ* diffraction des rayons X **152**

# *Figures de la thèse*

## Chapitre I :

- Figure I.1.** Comparaison de différents types des batteries en termes de densités d'énergie massique et volumique **7**
- Figure I.2.** Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion. Au cours de la charge et la décharge **8**
- Figure I.3.** Comparaison des principaux matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans les batteries Li-ion **11**
- Figure I.4.** Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différents matériaux d'électrode positive **13**
- Figure I.5.** Comparaison des capacités des phosphates d'olivine (a)  $\text{LiFePO}_4$  et (b), (c)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  aux différents régimes **14**
- Figure I.6.** Couche de passivation SEI « Solid Electrolyte Interface» **16**
- Figure I.7.** Carbones durs et graphite **19**
- Figure I.8.** Structure hexagonale du graphite **19**
- Figure I.9.** Exemple de courbe de cyclage d'un carbone dur et d'un carbone graphite (MCMB) **20**
- Figure I.10.** Comparaison de l'expansion volumique au cours de l'insertion du lithium au sein du graphite et de matrices métallique **21**
- Figure I.11.** Courbes de décharge-charge de composés de type Si/SnSb **22**
- Figure I.12.** (a) Courbes de décharge-charge du matériau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à C/5 et (b) Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour le matériau **23**



**Figure I.13.** Evolution des capacités spécifiques de  $\text{Li}_x\text{MVO}_4$  (M= Ni, Co, Zn et Cd) en fonction du nombre de cycles à C/6 **24**

**Figure I.14.** Courbes de charge/décharge de la batterie  $\text{Li//Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  avec une densité de  $0,3 \text{ mA/cm}^2$  **25**

**Figure I.15.** Courbes de charge/décharge de la batterie  $\text{Li//Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  avec une densité  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  **25**

**Figure I.16.** 1<sup>ère</sup> charge/décharge de (a)  $\text{Li}_7\text{TiP}_4$  et (b)  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  à C/20 **26**

**Figure I.17.** Courbes de charge/décharge de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  **27**

**Figure I.18.** (a) Courbes de charge/décharge de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  aux régimes 0,5C et 1C, (b) Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de ce matériau au régime 0,5C **28**

**Figure I.19.** (a) Courbes de charge/décharge de nanotube de  $\text{TiO}_2$ , (b) Evolution de la capacité spécifique et l'efficacité coulombienne en fonction du nombre de cycles de ce matériau à  $36 \text{ mA/g}$  **29**

**Figure I.20.** Schéma des potentiels d'insertion du lithium dans les matériaux  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  **30**

**Figure I.21.** Courbes de charge/décharge de la batterie  $\text{Li//LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (densité de courant :  $I = 50 \mu\text{A/cm}^2$ ) **32**

**Figure I.22.** Courbes de charge/décharge de la batterie  $\text{Li//NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (densité de courant :  $I = 50 \mu\text{A/cm}^2$ ) **32**

**Figure I.23.** (a) Courbe de décharge avec relaxation de la batterie  $\text{Li//LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  à C/40, (b) Courbes de charge/décharge et 1<sup>ère</sup> décharge de la batterie  $\text{Li//Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à C/40 **34**

## Chapitre II :

- Figure II.1.** Diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  (a) sans carbone (LNTP) et (b) avec carbone (LNTP/C). Les pics associés à la phase  $\text{TiO}_2$  rutilé sont indiqués par \* **44**
- Figure II.2.** Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental (•) et calculé (—) de (a) LNTP et (b) LNTP/C **48**
- Figure II.3.** Structure de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  vue selon la direction [010] **51**
- Figure II.4.** Structure de l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  vue selon la direction [100] **52**
- Figure II.5.** Enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  selon l'axe c, dans l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  **52**
- Figure II.6.** Enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  et  $\text{NiO}_6$  dans l'oxyphosphate  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  **53**
- Figure II.7.** Modes normaux des vibrations de l'ion  $(\text{PO}_4)^{3-}$  isolé ( $T_d$ ) **56**
- Figure II.8.** Spectres Raman des oxyphosphates (a) LNTP et (b) LNTP/C **58**
- Figure II.9.** Thermogrammes obtenus pour les deux matériaux LNTP et LNTP/C **62**
- Figure II.10.** Clichés de Microscopie Electronique à Balayage obtenus pour les matériaux (a,b) LNTP et (c,d) LNTP/C **64**
- Figure II.11.** Clichés de Microscopie Electronique en Transmission des composés : (a, b et c) LNTP et (d, e et f) LNTP/C **65**
- Figure II.12.** Courbes de charge/décharge des batteries : (a) Li//LNTP et (b) Li//LNTP/C, dans la gamme de potentiel 0,5 – 3,0 V sous un régime C/20 **67**

**Figure II.11.** Comparaison de l'évolution de la capacité durant la décharge en fonction du nombre de cycles pour (●) LNTP et (○) LNTP/C. Ces cellules électrochimiques ont été cyclées aux différents régimes C/20, C/10, C/5, C/2 et C dans le domaine de potentiel 0,5 – 3 V 72

### Chapitre III :

**Figure III.1.** Evolution (a) du potentiel en fonction de la capacité spécifique et (b) de la capacité en décharge et en charge en fonction du nombre de cycles pour Li//LNTP/C, dans la gamme de potentiel 0,5 – 3,0 V sous un régime C/20 80

**Figure III.2.** Evolution du potentiel de la batterie Li//LNTP/C en fonction de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles dans la gamme de potentiel 0,5-3V sous différents régimes C/10, C/5, C/2, C, 2C et 4C 82

**Figure III.3.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles dans la gamme de potentiel 0,5 – 3,0 V sous différents régimes C/10, C/5, C/2, C, 2C et 4C 83

**Figure III.4.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles pendant des séquences successives de cyclages sous différents régimes et dans la gamme de potentiel 0,5 – 3,0 V 84

**Figure III.5.** (a) Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour la batterie Li//LNTP/C au cours des deux premiers cycles réalisés en mode galvanostatique sous un régime C/20 dans la gamme de potentiels 0,5-3V et (b) sa courbe dérivée  $-dx/dV$  86

**Figure III.6.** Courbes  $V = f(x)$  pour les batteries Li//LNTP/C au cours des premiers cycles de décharge/charge réalisée en mode galvanostatique sous différents régimes (C/20, C/10 et C/5) dans la gamme de potentiel 0,5-3 V 88

**Figure III.7.** Courbe de voltamétrie cyclique  $I = f(V)$  de la batterie Li//LNTP/C au cours des deux premiers cycles, entre 0,5-3 V. Vitesse de balayage : 0,01 mV/s 89

**Figure III.8.** Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour la batterie Li//Li<sub>0,5+x</sub>Ni<sub>0,25</sub>TiOPO<sub>4</sub> au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge/charge sous régime C/10 dans la gamme de potentiels 0,5-3 V **91**

**Figure III.9.** Evolution des spectres XAS au seuil L du Ni au cours du premier cycle électrochimique **93**

**Figure III.10.** Spectres normalisés de diffusion inélastique résonante (RIXS) au seuil Ni L au cours du premier cycle décharge/charge ; l'énergie d'excitation est 849,54 eV **95**

**Figure III.11.** Spectres RIXS normalisés des composés C<sub>0</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>9</sub> ; l'énergie d'excitation est 849,54 eV **96**

**Figure III.12.** Spectres d'absorption des rayons X (XAS) au seuil Ti L du composé de départ et son évolution au cours du premier cycle décharge/charge **98**

**Figure III.13.** Spectres d'absorption des rayons X (XAS) des composés C<sub>0</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>9</sub> au seuil L<sub>3</sub> **99**

**Figure III.14.** Spectres normalisés de diffusion inélastique résonante (RIXS) au seuil Ti L au cours du premier cycle décharge/charge, l'énergie d'excitation est 458,17 eV **100**

**Figure III.15.** Evolution des spectres XAS au seuil K d'oxygène au cours du premier cycle électrochimique **102**

**Figure III.16.** Spectres normalisés de diffusion inélastique résonante (RIXS) au seuil O K au cours du premier cycle décharge/charge, les énergies d'excitation sont 529,8 ; 532,3 ; 533,75 et 538,1 eV. Les spectres RIXS des seuils de Ni et Ti L sont inclus pour comparaison **104**

**Figure III.17.** Evolution (a) du potentiel en fonction de la capacité spécifique et (b) de la capacité en décharge et en charge en fonction du nombre de cycles pour Li//LNTP/C, dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V sous un régime C/20 **107**

**Figure III.18.** Evolution de la capacité, en décharge/charge, des batteries Li//Li<sub>x</sub>NTP/C, au cours des 50 premiers cycles réalisés en mode galvanostatique sous les régimes C/2, C, 2C, 4C et 10C dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V **109**

**Figure III.19.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles pendant des séquences successives aux différents régimes et dans la gamme de potentiel 0,9-3,0 V **111**

**Figure III.20.** Courbe de voltamétrie cyclique I = f(V) de la batterie Li//LNTP/C au cours des deux premiers cycles, entre 0,9-3,0 V. Vitesse de balayage : 0,01 mV/s **112**

**Figure III.21.** Evolution de la capacité de décharge/charge des batteries Li//Li<sub>x</sub>MO et Li//Li<sub>x</sub>NTP/C, au cours des 50 premiers cycles sous les régimes C/20 et 2C **114**

**Figure III.22.** Courbes de la 1<sup>ère</sup> décharge/charge des batteries Li//Li<sub>x</sub>MO et Li//Li<sub>x</sub>NTP/C, au cours des 50 premiers cycles sous le régime C/20 **115**

**Figure III.22.** Comparaison des courbes de cyclages et l'évolution de la capacité de charge/décharge en fonction de nombre de cycles de la batterie LNTP/C//LMO, entre 2,0-3,6 V, sous les régimes C/20 et 2C **117**

## Chapitre IV :

**Figure IV.1.** Organigramme des différentes méthodes d'enrobage de l'oxyphosphate NTP **126**

**Figure IV.2.** Diffractogrammes de diffraction des rayons X des composés (a) NTP/C-1, (b) NTP/C-2, (c) NTP/C-3, (d) NTP/C-4, (e) NTP/C-5 et (f) NTP/C-6. Les pics associés à la phase TiO<sub>2</sub> rutilé sont indiqués par \* **128**

**Figure IV.3.** Comparaison des diffractogrammes de diffraction des rayons X expérimental (o) et calculé (—) de NTP/C-6 **130**

**Figure IV.4.** Structure de l'oxyphosphate  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$  vue selon la direction [001] **133**

**Figure IV.5.** Thermogrammes obtenus pour les six matériaux NTP/C-1, NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6 **135**

**Figure IV.6.** Comparaison de l'évolution de la capacité de la décharge en fonction du nombre de cycles pour les six échantillons NTP/C-1, NTP/C-2, NTP/C-3, NTP/C-4, NTP/C-5 et NTP/C-6. Ces cellules électrochimiques ont été cyclées au régime C/2 dans le domaine de potentiel 0,9 – 3 V **138**

**Figure IV.7.** Evolution (a) du potentiel en fonction de la capacité spécifique et (b) de la capacité de décharge/charge en fonction du nombre de cycles pour Li//NTP/C-6, dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V sous un régime C/20 **139**

**Figure IV.8.** Evolution du potentiel de la batterie Li//NTP/C-6 en fonction de la capacité spécifique au cours des 50 premiers cycles dans la gamme de potentiel 0,9-3V sous différents régimes C/10, C/5, C/2 et C **141**

**Figure IV.9.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V sous les régimes C/10, C/5, C/2 et C **142**

**Figure IV.10.** Comparaison de l'évolution des capacités en décharge en fonction du nombre de cycles pendant des séquences successives cycles aux différents régimes et dans la gamme de potentiel 0,9 – 3,0 V **144**

**Figure IV.11.** (a) Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour la batterie Li//NTP/C-6 au cours des deux premiers cycles réalisés en mode galvanostatique sous un régime C/20 dans la gamme de potentiel 0,9-3V et (b) courbe de dérivée  $-dx/dV$  pour les deux premiers cycles **146**

**Figure IV.12.** Courbe de potentiel (V) en fonction de taux du lithium pour les batteries Li//NTP/C-6 au cours des premiers cycles de décharge/charge réalisée en mode galvanostatique sous différents régimes (C/20, C/10 et C/5) dans la gamme de potentiel 0,9-3V **147**

**Figure IV.13.** Courbe de voltamétrie cyclique  $I = f(V)$  de la batterie Li//NTP/C-6 au cours des deux premiers cycles. Vitesse de balayage : 0,01mV/s **149**

**Figure IV.14.** Courbes décharge/charge de l'électrode NTP/C-6 à C/5 entre 0,9 et 3V. Les compositions étudiées par Synchrotron *in situ* sont indiquées par des cercles pleins **150**

**Figure IV.15.** Evolution *in situ* des diffractogrammes des rayons X de la batterie Li/Li<sub>x</sub>NTP/C-6 à différents stades de la première décharge ( $\lambda = 0,91\text{\AA}$ ) **151**

**Figure IV.16.** Comparaison des diffractogrammes d'*in situ* diffraction des rayons X expérimental (o) et calculé (—) de NTP/C-6 **152**

**Figure IV.17.** Evolution *in situ* des diffractogrammes des rayons X de la batterie Li/Li<sub>x</sub>NTP/C-6 dans les domaines angulaires  $7,5^\circ \leq 2\theta \leq 11,5^\circ$  et  $15^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ , à différents stades de la première décharge. Les pics associés à la nouvelle phase sont indiqués par ↓ **154**

**Figure IV.18.** Diffractogrammes X *in situ* de la batterie Li/Li<sub>x</sub>NTP/C-6 à la fin de la 1<sup>ère</sup> décharge, au cours et la fin de la 1<sup>ère</sup> charge et seconde décharge **156**

**Résumé : Deux oxyphosphates candidats à l'électrode négative des batteries lithium-ion à haute densité d'énergie propre :  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  et  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$**

Ce mémoire est consacré à la recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative pour batteries Li-ion et plus particulièrement aux oxyphosphates  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  et  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$ . Ces matériaux possèdent des densités volumiques supérieures à celles des composés carbonés utilisés dans les dispositifs actuels.

Les oxyphosphates  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  et  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation et enrobés par une couche de carbone, puis caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, ATG et microscopie MEB et MET.

Les tests galvanostatiques de ces oxyphosphates ont montré une meilleure réversibilité des processus électrochimiques et une bonne stabilité en cyclage après la 1<sup>ère</sup> décharge que ce soit pour des cyclages longue durée à régime constant ou pour des cyclages en puissance.

L'analyse détaillée du mécanisme électrochimique au cours du 1<sup>er</sup> cycle décharge/charge a permis de mettre en évidence la réduction des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^0$  via  $\text{Ni}^+$  lors de la décharge et leur réoxydation partielle lors de la charge.

L'irréversibilité observée durant la première décharge a été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et de diffusion inélastique résonante de rayons X (RIXS) et par synchrotron *in situ*. Cette irréversibilité est liée à la formation d'une couche de passivation (SEI) à la surfaces des particules des oxyphosphates et l'amorphisation de la phase mère, en plus de la formation d'une nouvelle phase nanostructurée et/ou amorphe au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge.

**Mots clés :** Oxyphosphates, Batteries au lithium, Electrochimie, Electrode négative, XAS, RIXS et Synchrotron *in situ*.



**Abstract:  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{TiOPO}_4$  et  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  : as new oxyphosphates candidates for the negative electrode of lithium-ion batteries with high energy density**

This thesis is devoted to finding new negative electrode materials for Li-ion batteries and more particularly to oxyphosphates compounds. These materials exhibit a higher volumetric densities than those used of carbon compounds.

$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{TiOPO}_4$  and  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiOPO}_4$  oxyphosphates were prepared by coprecipitation method, coated by a carbon layer and then characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, TGA, SEM and TEM microscopies.

The galvanostatic tests of these oxyphosphates showed a better reversibility of the electrochemical process and a good cycling stability after the first discharge, either for long-term cycling at constant rate or for power cycling.

Detailed analysis of electrochemical process during the first cycle discharge/charge consist in a reduction of  $\text{Ti}^{4+}$  ions into  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions into  $\text{Ni}^0$  via  $\text{Ni}^+$  during discharge and their partial reoxidation during charge.

The observed irreversibility during the first discharge has been studied by X-ray absorption spectroscopy (XAS), resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) and *in situ* synchrotron. This irreversibility is related to the formation of a solid electrolyte interface (SEI) on the surface of oxyphosphates particles and to the amorphization of the parent phase accompanied by the formation of a new nanostructural and/or amorphous phase during the first discharge.

**Keywords:** Oxyphosphates, Lithium-ion battery, Electrochemistry, Negative electrode, XAS, RIXS and *In situ* Synchrotron.

## ملخص $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$ و $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$ أوكسيفوسفاتان مرشحان كإلكتروليتات سالبة لبطاريات الليثيوم. أيون ذات طاقة عالية الكثافة

تدور هذه الأطروحة حول البحث عن أنواع جديدة من الإلكتروليتات السالبة لبطاريات الليثيوم- أيون، وبالخصوص الأوكسيفوسفاتات  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4$  و  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4$  تتميز هذه المواد بكثافة حجمية أكبر من كثافة المركبات الكربونية المستخدمة في الأجهزة الحالية.

تم تحضير الأوكسيفوسفاتات  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  و  $\text{Ni}_{0,5}\text{TiOPO}_4/\text{C}$  بطريقة ترسب "coprécipitation" ثم تم تغليفها بطبقة من الكربون، وبعد ذلك تم تحليلها بواسطة تقنيات: حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي رَمَان "Raman"، مقياس الثقل الحراري "ATG"، المجهر الإلكتروني الماسح والمجهر الإلكتروني النافذ.

أظهرت إختبارات الإستقطاب أن هذه المركبات تتميز بسعة مرتفعة بالإضافة إلى إستقرار أداءها أثناء التدوير بعد أول تفريغ، سواء كان ذلك عند شدة التيارات الطويلة والثابتة أو عند شدة التيارات السريعة والمتغيرة.

لقد أبرز التحليل المفصل للألية الكهركيميائية أثناء الدورة الأولى، تفريغ وشحن البطارية، إختزال أيونات التيتانيوم من  $4+$  إلى  $3+$  وأيونات النيكل من  $2+$  إلى النيكل المعدني مروراً ب  $\text{Ni}^+$  أثناء التفريغ. بينما لوحظت الأكسدة الجزئية لأيونات التيتانيوم والنيكل أثناء الشحن.

تمت دراسة "اللارجعة" أثناء أول تفريغ بواسطة التحليل الطيفي لإمتصاص الأشعة السينية، الرنانة الغير المرنة للأشعة السينية والسنكروترون. أظهرت نتائج هذه الدراسة أن "اللارجعة" مرتبطة بتكوين طبقة التخميل فوق سطح حبيبات الأوكسيفوسفاتات المدروسة، وتشويه بنيتها البلورية بالإضافة إلى تكوين مادة جديدة ذات بنية نانومترية و/أو غير متبلورة أثناء أول تفريغ.

**الكلمات المفتاح:** أوكسيفوسفات، بطارية الليثيوم، الكهركيميائية، التحليل الطيفي لإمتصاص الأشعة السينية، الرنانة الغير المرنة للأشعة السينية والسنكروترون