



Approche théorique et expérimentale combinée dans l'exploration de LiFeV_2O_7 et son application comme matériau d'électrode positive pour batterie aux ions lithium

Présenté par Yasmine Benabed

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des Études Supérieures et Postdoctorales en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.) en Chimie

Octobre 2017

© Yasmine Benabed, 2017



Faculté des Études Supérieures et Postdoctorales

Ce mémoire intitulé:

Approche théorique et expérimentale combinée dans l'exploration de LiFeV_2O_7 et son application comme matériau d'électrode positive pour batterie aux ions lithium

Présenté par: Yasmine Benabed

a été évalué par le jury composé des professeurs suivants:

Mickaël Dollé, directeur de recherche

Radu Iftimie, co-directeur de recherche

Dominic Rochefort, président-rapporteur

Frank Schaper, membre du jury

© Yasmine Benabed, 2017

Résumé

Les batteries aux ions lithium sont développées pour alimenter un nombre grandissant d'applications portables et subvenir aux besoins d'une société de plus en plus mobile. Le succès de ces batteries repose sur les performances des matériaux d'électrodes et d'électrolyte qui n'ont cessé d'être optimisées ces dernières décennies. Le processus qui a mené à leur industrialisation et commercialisation a toujours été initié par la découverte de nouveaux matériaux. La recherche de matériaux est une approche qui peut paraître incertaine, lorsque comparée à l'ingénierie et l'optimisation de matériaux déjà existants, mais représente le moteur de l'innovation.

Dans cette optique, nous avons revisité le diagramme de phases ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ à la recherche de nouveaux composés pour électrode positive. L'étude systématique du diagramme a mené à la synthèse par voie solide d'un nouveau matériau de composition LiFeV_2O_7 . Le présent manuscrit porte sur l'étude de ce composé.

Après une caractérisation détaillée de LiFeV_2O_7 , une étude électrochimique a été menée afin d'évaluer son potentiel en tant que matériau d'électrode positive. Les résultats ont mis en avant un comportement électrochimique complexe que nous avons tenté de comprendre en menant des analyses DRX et Mössbauer *ex situ* sur le composé LiFeV_2O_7 pendant le cyclage. Cette partie expérimentale est complétée par une étude théorique sur le comportement de LiFeV_2O_7 en électrochimie notamment la modélisation de la courbe électrochimique et l'évolution des magnétisations du composé.

Mots clés: électrochimie, batterie aux ions lithium, vanadate, LiFeV_2O_7 , *ex situ*, DRX, Mössbauer, chimie computationnelle, DFT, VASP.

Abstract

Lithium ion batteries are developed to power a growing amount of portable applications and meet the needs of an increasingly mobile society. These batteries owe their success to the performances of electrode materials and electrolytes which were continuously optimized these last decades. The process leading to their industrial and commercial application was always initiated by the discovery of new materials. The research of new materials can be seen as an uncertain approach, when compared to the engineering and optimization of existing ones, but remains the driving force behind innovation.

In this context, we revisited the $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ternary phase diagram on the lookout for new positive electrode materials. The systematic study of the diagram led to the synthesis by solid state reaction of a new material with the composition LiFeV_2O_7 . The following manuscript will be covering the study of this material.

After a detailed characterization of LiFeV_2O_7 , an electrochemical study was carried out to evaluate the material's potential as a positive electrode material. The results displayed a rather complex electrochemical behavior. *ex situ* XRD and Mössbauer analyses were carried out on LiFeV_2O_7 upon cycling to try to comprehend this behavior. The experimental section was complemented with a theoretical study on LiFeV_2O_7 behavior in electrochemistry. It includes the modelling of LiFeV_2O_7 electrochemical curve and the evolution of its magnetizations upon discharge.

Keywords: electrochemistry, lithium-ion battery, vanadate, LiFeV_2O_7 , *ex situ*, XRD, Mössbauer, computational chemistry, DFT, VASP.

Table des matières

Table des matières.....	vii
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	x
Liste des sigles et abréviations	xvi
Remerciements.....	xxix
Chapitre I – introduction générale	1
Chapitre II – méthodologie et principes	37
Chapitre III – exploration de la structure et des propriétés électrochimiques de LiFeV_2O_7	67
Chapitre IV – comportement structural et électrochimique de LiFeV_2O_7 pendant le cyclage..	95
Chapitre V – étude théorique du comportement structural et électrochimique de LiFeV_2O_7	126
Chapitre VI – conclusion générale.....	156
Annexes.....	160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Récapitulatif des produits secondaires du diagramme de phases ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ et de leurs capacités pendant le cyclage.	22
Tableau 2 – Récapitulatif des 7 systèmes cristallins et de leurs paramètres de maille.....	40
Tableau 3 – Crystal Data and Structural Refinement of LiFeV_2O_7	77
Tableau 4 – Valeurs du déplacement isomérique attendues pour le fer (Fe-O) en spectroscopie Mössbauer.	112
Tableau 5 – Spectre Mössbauer de l'électrode LiFeV_2O_7 et paramètres hyperfins.	113
Tableau 6 - Spectre Mössbauer de l'électrode $\text{Li}_{1,03}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.....	114
Tableau 7 - Spectres Mössbauer des électrodes $\text{Li}_{1,16}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,32}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.	115
Tableau 8 - Spectres Mössbauer des électrodes $\text{Li}_{1,48}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,64}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.	116
Tableau 9 - Spectres Mössbauer des électrodes entre $\text{Li}_{1,8}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{2,23}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.	117
Tableau 10 - Spectre Mössbauer de la phase LiFeV_2O_7 portée à 4,8 V (la quantité de lithium n'a pas été quantifiée).....	120
Tableau 11 – Comparaison des grandeurs physiques calculées pour une molécule de H_2 en GGA, LDA et expérimentalement.	132
Tableau 12 – Récapitulatif des différences d'énergie ΔE (J/mol) obtenues pour toutes les combinaisons traitées de X_6 à Li_5X_6 . Les valeurs surlignées en jaune correspondent aux énergies les plus basses pour chaque étape de la lithiation.	140

Tableau 13 - Récapitulatif des potentiels \bar{V} (V) obtenus pour toutes les combinaisons traitées de X_6 à Li_5X_6 . Les valeurs surlignées en jaune correspondent aux potentiels les plus stables pour chaque étape de la lithiation..... 143

Tableau 14 - Résultats des magnétisations en retirant un lithium (Li7 puis Li8) de Li_2X_6 pour obtenir LiX_6 (oxydation) et la comparaison avec les combinaisons initiales LiX_6 151

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Schéma du diagramme de l'énergie à circuit ouvert d'une batterie mettant en relation la fenêtre de stabilité de l'électrolyte et les potentiels des électrodes.	4
Figure 2 – L'évolution de la chimie des batteries développées au 20 ^{ième} siècle, de la batterie au plomb à la batterie à ions lithium [3].	6
Figure 3 – Schéma représentatif de la composition et du fonctionnement d'une batterie à ions lithium [10]. L'électrode positive ici est une électrode de LiCoO_2 et l'électrode négative une électrode de graphite.	7
Figure 4 - Schéma du fonctionnement d'une batterie a) au lithium-métal (la photo de la formation de dendrite à la surface de l'électrode négative a été prise au microscope électronique à balayage in situ). b) aux ions lithium [17].....	10
Figure 5 – Récapitulatif de certaines structures de composés d'électrode négative sous la forme déchargée.....	12
Figure 6 – Représentation des voltages en fonction de la capacité des matériaux d'électrode positive et négative commercialisés ou qui sont considérés comme les matériaux prometteurs des batteries à venir [17].	15
Figure 7 – Structure lamellaire des composés Li_xTiS_2 , LiCoO_2 et LiNiO_2 représentant en jaune les ions lithium entre les feuillets d'oxydes ou de sulfures métalliques en bleu. L'empilement des métaux de transition dépend du type de métal et d'anions présents [53].	16
Figure 8 – Structure et décharge du composé V_2O_5 mettant en avant A) les atomes de vanadium dans des environnements pyramides à base carrée interconnectées par leurs bases et B) la courbe électrochimique de l'intercalation des ions lithium dans le composé V_2O_5 mettant en avant les différentes phases formées notamment la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [53].	18

Figure 9 – La structure du composé LiFePO_4 observée dans la direction $[001]$. Les octaèdres FeO_6 , présentés en bleu, partagent un côté dans le plan (b,c) . Les tétraèdres PO_4 sont donnés en jaune et les ions lithium en rouge [17].	20
Figure 10 - Diagramme de phases ternaire (atm%) $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ et présentation des produits binaires et ternaires qui ont été synthétisés à ce jour [96]. Les phases représentées en orange sont celles précédemment découvertes. Les phases représentées en vert sont les deux nouveaux matériaux synthétisés $\text{Li}_{1,5}\text{Fe}_{5,5}\text{V}_6\text{O}_{24}$ et LiFeV_2O_7 [97].	24
Figure 11 – Représentation schématique des 14 réseaux de Bravais. Chaque couleur est associée à des positions équivalentes [3].	39
Figure 12 – Représentation de différents plans (hkl) dans une maille cubique [4].	41
Figure 13 – A) Schéma représentatif de la loi de Bragg [6] et B) exemple du diffractogramme d'une poudre de SnO_2 pris avec une source de cuivre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), les familles de plans (hkl) correspondants aux pics observés sont indiqués sur le patron [7].	43
Figure 14 – Représentation schématique de la transformation d'une maille dans l'espace réel en une maille dans l'espace réciproque [8].	44
Figure 15 – Représentation schématique de la sphère d'Ewald et la formation de la maille élémentaire dans l'espace réciproque [11].	46
Figure 16 - Photos de la cellule pour l'analyse par DRX ex situ sous atmosphère inerte des électrodes pendant la décharge.	47
Figure 17 - A) Schéma explicatif d'un appareil DSC [24] B) Exemples de transitions visibles sur un thermogramme DSC [25].	52
Figure 18 - Schéma de l'assemblage d'une pile bouton [27].	54
Figure 19 - Exemple d'une chronopotentiométrie (cyclage galvanostatique) présentant la charge et la décharge d'une pile bouton entre 4,0 et 3,0 V à une vitesse de 2,4C (un lithium désinséré en 25 minutes) pour la charge et 2,4D pour la décharge [28].	56

Figure 20 - Courbe électrochimique de l'oligomère N,N'-diallyl-2,3,5,6-tétraketopiperazine (o-AP) cyclée avec la méthode PITT entre 3,0 V et 2,2 V. Un saut de potentiel de 10 mV est appliqué avec un courant limite correspondant à C/200. Les sauts de potentiel et la réponse en courant sont présentés en fonction de la capacité [31]......57

Figure 21 – Représentation schématique de la largeur à mi-hauteur, du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire sur le spectre Mössbauer d'un échantillon de ⁵⁷Fe [34]......59

Figure 22 – Table of contents.....69

Figure 23 - Li₂O-Fe₂O₃-V₂O₅ ternary phase diagram (atom %).....73

Figure 24 – Polyhedral models of (A) a Li₁₂Fe₁₂V₂₄O₈₄ structure from the [010] direction, (B) Fe1 and Fe3 corner-sharing octahedra observed from the [2-12] direction, (C) an Fe2 isolated octahedron observed from the [130] direction, and (D) a V₄O₁₄⁸⁻ moiety observed from the [010] direction displayed on Vesta. Lithium-based polyhedra are colored green. Iron is colored blue and vanadium orange. Oxygen atoms are colored red.79

Figure 25 – Polyhedral models of (A) layered lithium and iron polyhedra viewed along the [-101] direction, (B) tunnels of vanadium polyhedra observed along the [201] direction, and (C) [V₄O₁₄]⁸⁻ and [V₂O₇]⁴⁻ arrangements viewed along the [010] direction in Li₁₂Fe₁₂V₂₄O₈₄ displayed on Vesta. The arrow indicates the [201] direction.....81

Figure 26 – Rietveld refinement of LiFeV₂O₇ powder data observed with a single-crystal calculated pattern from 15° to 70°.82

Figure 27 - (A) Electrochemical behavior of LiFeV₂O₇ at a C/50 rate using different minimum cutoffs. (B) Discharge capacity as a function of cycle number for LiFeV₂O₇ cycled at a rate of D/15.....83

Figure 28 – (A) Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) electrochemical curve of LiFeV₂O₇ from 3.5 to 2.35 V with 5 mV potential steps and a current limit corresponding to a

rate of C/100. (B) Derivative dQ/dV of a galvanostatic curve cycled between 3.5 and 2.35 V at a rate of C/100.	84
Figure 29 – A) courbe de décharge de LiFeV_2O_7 en PITT entre 3,5 et 2,35 V. Un saut de potentiel de 5 mV est appliqué avec un courant limite correspondant à D/100. B) agrandissement de la réponse en courant autour de $x = 1,2$	96
Figure 30 – A) DRX in situ du premier cycle d'une cellule $\text{Li} \text{TiS}_2$ B) la courbe électrochimique du premier cycle d'une cellule $\text{Li} \text{TiS}_2$ cyclée à une vitesse de C/8 entre 2,5 et 1,5 V [3].	97
Figure 31 – A) DRX ex situ de la première charge d'une cellule $\text{Li} \text{LiFePO}_4$ [4] B) la courbe électrochimique de la première charge d'une batterie $\text{Li} \text{LiFePO}_4$ cyclée à une vitesse de C/20 entre 3,0 et 4,5 V [4]. C) courbe de charge d'une cellule $\text{Li} \text{LiFePO}_4$ en PITT avec un courant limite correspondant à C/100 (taille de grain de 500 nm) [5].	99
Figure 32 - Modèles en polyèdres représentés sur Vesta© des polyèdres de fer et de vanadium observés dans la direction [010]. Les polyèdres de lithium sont présentés en vert, ceux du fer en bleu et ceux du vanadium en orange. Par soucis de clarté, les atomes d'oxygène sont dissimulés et les polyèdres sont présentés dans la maille $\text{Li}_6\text{Fe}_6\text{V}_{12}\text{O}_{42}$	102
Figure 33 – Graphique récapitulatif de l'analyse par DRX ex situ d'une décharge de LiFeV_2O_7 . Par soucis de clarté, les diffractogrammes ont été tronqués de 20° à 50° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule ex situ.	105
Figure 34 – Affinement structural sans contrainte de maille de $\text{Li}_{1,05}\text{FeV}_2\text{O}_7$ effectué sur WinPlotr©. 37 paramètres ont été libérés (Background points, Code, a, b, c, β , W et U). Les 8 pics d'intérêt 1-8 sont indiqués et seront utilisés pour décrire l'évolution des diffractogrammes.	107
Figure 35 – Superposition des diffractogrammes des phases LiFeV_2O_7 , $\text{Li}_{1,05}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Par soucis de clarté, les patrons ont été tronqués entre 21° et 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule ex situ.	108

Figure 36 - Superposition des diffractogrammes des phases de $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ à $\text{Li}_{1,6}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Par soucis de clarté, les patrons ont été tronqués entre 21° et 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule ex situ.	109
Figure 37 - Superposition des diffractogrammes des phases $\text{Li}_{1,6}\text{FeV}_2\text{O}_7$ à $\text{Li}_{2,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Par soucis de clarté, les patrons ont été tronqués entre 21° et 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule ex situ.	110
Figure 38 – Superposition des diffractogrammes d'un cycle de décharge/charge de LiFeV_2O_7 . Par soucis de clarté, les diffractogrammes ont été tronqués de 21° à 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule ex situ. Les différentes phases sont placées sur la courbe électrochimique pour faciliter la compréhension de l'analyse.....	111
Figure 39 – Représentation de la courbe de décharge de LiFeV_2O_7 sur laquelle sont indiquées toutes les phases intermédiaires analysées par spectroscopie Mössbauer.	112
Figure 40 - Représentation de la courbe de charge de LiFeV_2O_7 sur laquelle est indiquée la phase $\text{Li}_x\text{Fe}^{4+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{V}_2\text{O}_7$ analysée à la spectroscopie Mössbauer (l'emplacement du point sur la courbe est approximatif, il est donné à titre indicatif seulement).	119
Figure 41 – Récapitulatif des atomes réduits dans LiFeV_2O_7 à la décharge. Les valeurs sont tirées des tableaux présentés dans la section Résultats et Discussion.	123
Figure 42 – Schéma récapitulatif des étapes de sélection des 5 configurations les plus stables en utilisant les modules de Pymatgen©.....	138
Figure 43 - Représentation en polyèdre sur VESTA© des 5 sites aux énergies électrostatiques les plus basses obtenues sur Pymatgen© représentées dans l'unité asymétrique $\text{Li}_3\text{Fe}_3\text{V}_6\text{O}_{21}$. Les polyèdres de fer sont représentés en bleu, de vanadium en jaune, de lithium en vert et le site interstitiel en violet.	140
Figure 44 – Graphe des énergies corrigées en fonction du nombre d'atomes de lithium insérés dans la structure initiale.	142

Figure 45 - Superposition des courbes électrochimiques théorique et expérimentale. La courbe théorique est tracée à partir des combinaisons les plus stables à chaque étape. La courbe expérimentale est le résultat du cyclage d'une pile bouton de LiFeV_2O_7 de 3,5 V à 2,35 V à une vitesse de $C/100$ (1 Li^+ /100 h) en mode PITT (2,5 cycles sont affichés). Les potentiels théoriques sont décalés de 0,1 V vers le haut pour une meilleure comparaison. V_{a^*} et V_{b^*} sont les potentiels issus de la moyenne des énergies à $x = 1$ et $x = 1,33$ et des énergies à $x = 1,5$ et $x = 1,83$ respectivement..... 144

Figure 46 – Superposition des patrons de diffraction calculés sur Pymatgen de X_6 à Li_5X_6 affichés entre 20° et 30° (2θ). 146

Figure 47 - Récapitulatif de l'analyse par DRX ex situ d'une décharge de LiFeV_2O_7 147

Figure 48 – Histogramme des magnétisations du vanadium et du fer pendant la lithiation. 148

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

°	degré
a	paramètre de maille
A	ampère
Å	angström
<i>al.</i>	alter
ATCO	composé amorphe d'oxyde à base d'étain (<i>amorphous tin-based composite oxide</i>)
atol	tolérance d'angle
b	paramètre de maille
c	paramètre de maille
C	celsius <u>ou</u> coulomb <u>ou</u> paramètre d'affinement Rietveld <u>ou</u> vitesse de charge
CIF	fichier d'information cristallographique (<i>crystallographic information file</i>)
cm	centimètre
CNRS	centre national de la recherche scientifique
d	distance interréticulaire <u>ou</u> distance d'équilibre <u>ou</u> orbitale électronique
D	vitesse de décharge

D ₀	énergie de dissociation
ddp	différence de potentiel
DEA	démarrage, éclairage et allumage
DEC	carbonate de diéthyle (<i>diethyl carbonate</i>)
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>density functional theory</i>)
DMC	carbonate de diméthyle (<i>dimethyl carbonate</i>)
DRX	diffraction des rayons X
DSC	calorimétrie différentielle à balayage (<i>differential scanning calorimetry</i>)
E	énergie à l'état fondamental <u>ou</u> potentiel électrochimique
e	valeur absolue de la charge d'un électron
E _a	énergie calculée pour Li _{1,17} FeV ₂ O ₇
E _a *	énergie moyenne calculée pour un mélange stœchiométrique de LiFeV ₂ O ₇ et Li _{1,33} FeV ₂ O ₇
E _b	énergie calculée pour Li _{1,67} FeV ₂ O ₇
E _b *	énergie moyenne calculée pour un mélange stœchiométrique de Li _{1,5} FeV ₂ O ₇ et Li _{1,83} FeV ₂ O ₇
EC	carbonate d'éthylène (<i>ethylene carbonate</i>)
E _g	énergie HOMO-LUMO
etc.	et cetera

ex.	exemple
EXAFS	spectroscopie de structure fine d'absorption étendue de rayons X (<i>extended X-ray absorption fine structure</i>)
$E_{xc}[\rho]$	fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation
f	orbitale électronique.
F	constante de Faraday <u>ou</u> facteur de structure
f(x)	fonction utilisée pour le traitement de données
F[ρ]	fonctionnelle totale
g	gramme
G	fonction Gaussienne en Rietveld
GGA	approximation du gradient généralisé (<i>generalized gradient approximation</i>)
g(x)	fonction utilisée pour le traitement de données
h	heure <u>ou</u> indice de Miller de plan
\hat{H}	opérateur Hamiltonien
HFP	hexafluoropropylène
HG	largeur à mi-hauteur de la composante Gaussienne en Rietveld
HL	largeur à mi-hauteur de la composante Lorentzienne en Rietveld

HOMO	plus haute orbitale moléculaire occupée (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
$h(x)$	fonction utilisée pour le traitement de données
I	intensité de courant <u>ou</u> atome
i	point du diffractogramme <u>ou</u> électron
J	joule
$J[\rho]$	fonctionnelle de la répulsion coulombienne
K	kelvin
k	paramètre dans l'espace réciproque <u>ou</u> indice de Miller de plan
kg	kilogramme
kJ	kilojoule
kV	kilovolt
$K_{\alpha\beta}$	radiations d'une source de rayons X
l	indice de Miller de plan
ℓ	nombre quantique orbitaire
L	litre <u>ou</u> fonction Lorentzienne en Rietveld
LCO	<chem>LiCoO2</chem>
LDA	approximation locale de la densité (<i>local density approximation</i>)

LFP	LiFePO_4
LiTFSI	$\text{Li}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3)^-$
LSDA	approximation locale de la densité du spin (<i>local spin density approximation</i>)
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
l _{tol}	tolérance de lien
LTS	Li_xTiS_2
LUMO	plus basse orbitale moléculaire inoccupée (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
l _x	dimension dans l'espace direct
l _y	dimension dans l'espace direct
l _z	dimension dans l'espace direct
M	masse molaire <u>ou</u> concentration molaire
m	masse d'un électron <u>ou</u> masse de la matière active
m	vecteur directionnel
mA	milliampère
mg	milligramme
M _I	masse d'un atome I
min	minute

m_l	nombre quantique magnétique
mm	millimètre
mol	mole
mS	millisiemens
m_s	nombre quantique de spin
mV	millivolt
n	nombre d'électrons/Li insérés <u>ou</u> nombre d'heures pour insérer un Li
N	paramètre d'affinement Rietveld
N_{at}	nombre d'atomes
NCA	$LiNi_{1-y-z}Co_yAl_zO_2$
N_e	nombre d'électrons
nm	nanomètre
NMC	$LiNi_xMn_yCo_zO_2$
NMP	N-methyl-2-pyrrolidone
NSERC	conseil de recherches en sciences naturelles et en génie (<i>natural sciences and engineering research council</i>)
OCV	voltage à circuit ouvert (<i>open circuit voltage</i>)
P	paramètre d'affinement Rietveld

$P_{1/2}$	pressions de l'hélium en pycnométrie hélium
PAN	poly(acrylonitrile)
PC	carbonate de propylène (<i>propylene carbonate</i>)
PITT	technique de titration potentiostatique intermittente (<i>potentiostatic intermittent titration technique</i>)
PLiON	ion lithium plastique (<i>plastic lithium ion</i>)
PMMA	polyméthacrylate de méthyle (<i>poly(methyl methacrylate)</i>)
POE	oxyde de polyéthylène (<i>poly(oxide ethylene)</i>)
PP	pseudo-potentiel
ppm	partie par million
psi	livres par pouce carré (<i>pounds per square inch</i>)
pV	fonction pseudo-Voigt
PVDF	polyvinylidènefluorure
Q	capacité
R	constante des gaz parfaits
R	vecteur de position des atomes
r	vecteur de position des électrons
rad	radian

R_{exp}	facteur attendu (<i>expected factor</i>) en Rietveld
RMN	résonance magnétique nucléaire
RTIL	liquides ioniques à température pièce (<i>room temperature ionic liquids</i>)
R_{wp}	facteur du profile de poids (<i>weight profile factor</i>) en Rietveld
S	siémens
s	valeur du spin <u>ou</u> seconde
SEI	interface solide/électrolyte (<i>solid/electrolyte interface</i>)
SHE	électrode standard à hydrogène (<i>standard hydrogen electrode</i>)
stol	tolérance de site
t	temps
\hat{T}_e	opérateur de l'énergie cinétique des électrons
TGA	analyse thermogravimétrique (<i>thermogravimetric analysis</i>)
\hat{T}_n	opérateur de l'énergie cinétique des atomes
$T_s[\rho]$	fonctionnelle de l'énergie cinétique
u	énergie d'interaction moyenne <u>ou</u> indice de Miller de direction
U	paramètre d'Hubbard <u>ou</u> paramètre d'affinement Rietveld
ua	unité arbitraire
UCL	université catholique de Louvain

v	indice de Miller de direction
V	volt <u>ou</u> paramètre d'affinement Rietveld
$V_{E/1/2}$	volumes en pycnométrie hélium
V_a	potentiel calculé pour $\text{Li}_{1,17}\text{FeV}_2\text{O}_7$
V_a^*	potentiel moyen calculé à partir de l'énergie E_a^*
VASP	package de simulation <i>ab initio</i> de Vienne (<i>Vienna ab initio simulation package</i>)
\bar{V}	potentiel théorique
V_b	potentiel calculé pour $\text{Li}_{1,67}\text{FeV}_2\text{O}_7$
V_b^*	potentiel moyen calculé à partir de l'énergie E_b^*
\hat{V}_{ee}	opérateur du potentiel coulombien entre les électrons
\hat{V}_{en}	opérateur du potentiel coulombien entre atomes et électrons.
\hat{V}_{nn}	opérateur du potentiel coulombien interatomique
\hat{V}_{pp}	opérateur du potentiel effectif
$V_{\text{local}}(\mathbf{r})$	potentiel local
vs	versus
w	indice de Miller de direction

W	watt <u>ou</u> paramètre d'affinement Rietveld
wt%	pourcentage massique (<i>weight percentage</i>)
x	quantité de lithium insérée <u>ou</u> coordonnée spatiale
XANES	spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (<i>X-ray absorption near edge structure</i>)
y	coordonnée spatiale
Y	paramètre d'affinement Rietveld
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	harmonique sphérique
z	charge d'un ion <u>ou</u> coordonnée spatiale
Z	nombre d'unités formulaires par maille <u>ou</u> paramètre d'affinement Rietveld <u>ou</u> Impédance
Z_I	charge d'un noyau <i>I</i>
α	paramètre de maille
β	paramètre de maille
γ	paramètre de maille
Γ	largeur à mi-hauteur
Y_i (calc)	intensité calculée au point i
Y_i (obs)	intensité observée au point i
δ	déplacement isomérique

$\nabla\rho^\uparrow(\mathbf{r})$	gradient de densité de spins <i>up/down</i>
Δ	éclatement quadripolaire
ΔG	énergie de Gibbs
ϵ_0	permittivité du vide
ϵ_{xc}	énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène
η	facteur de normalisation dans la fonction pseudo-Voigt
θ	demi-angle de déviation <u>ou</u> variable angulaire
φ	fonction d'onde <u>ou</u> variable angulaire
Ω	ohm
λ	longueur d'onde
μ_a	potentiel de l'électrode négative
μ_c	potentiel de l'électrode positive
μm	micromètre
μs	microseconde
ν	fréquence de vibration
$\rho_0(\mathbf{r};\mathbf{R})$	densité électronique avec spin <i>up/down</i>
χ^2	facteur d'accord en Rietveld
φ	fonction d'onde électronique

$\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ fonction d'onde électronique

ω_i poids statistique

« - *Student: Dr. Einstein, aren't these the same questions as last year's final exam?*

- *Dr. Einstein: Yes, but this year the answers are different. »*

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à mes deux directeurs de thèse Mickael Dollé et Radu Iftimie, qui ont, de par leur expérience et leur patience, su me guider et me conseiller à travers toutes les étapes de la maîtrise. Je remercie aussi, le professeur Geoffroy Hautier pour son enseignement tout au long de mon stage avec lui.

Je témoigne ma gratitude à mon incroyable groupe de recherche, le groupe LCES a été une source inestimable de motivation et de bonne humeur. Le meilleur groupe que vous ne pourrez jamais trouver. À Steeve, Philippe, Vincent, Soumia, Nina, Olivier, Duc, Marie, Laurence, Thomas, David et Mickaël, mille mercis et vive les Crazy Batteries© ! Je n'oublie pas Ugo du groupe Iftimie pour son aide au début de ma maîtrise et tout le groupe de l'IMCN à Louvain pour leur aide pendant mon séjour de recherche, particulièrement Gil, David, Geoffroy et Vinciane. Un grand merci à la famille Tebache pour m'avoir accueillie si chaleureusement en Belgique.

Merci aux personnes avec qui j'ai collaboré pendant ma maîtrise, Danielle Smiley et Gillian Goward pour leur expertise en spectroscopie RMN, Jean-François Myre à l'atelier mécanique, Bobby Prévost pour ses mesures magnétiques, Gwenaël Chamoulaud, Jean-Philippe Masse et Thierry Maris pour leur assistance à la DRX, Mathieu Duttine et Alain Wattiaux de Bordeaux pour la spectroscopie Mössbauer et enfin les coauteurs de mon article Laurent Castro, Nicolas Penin et Jacques Darriet.

Je remercie ma famille pour son support, le réconfort et les attentions de ma mère et de ma tante ne seront jamais oubliés, je leur dois une reconnaissance immense. Merci au soutien de mon père et de mon oncle.

Comment aurais-je pu surmonter toutes ces semaines de travail à s'arracher les cheveux sans les amis et les amours? Un grand merci du fond du cœur à Celia et Pierre-François (le meilleur des bibis) pour leur soutien indispensable tout au long de ce projet, ce n'est pas facile de rester concentré quand une chimiste se plaint de mécanique quantique ... Je remercie tout de suite après Djalal, Marie-Hélène pour leur soutien, Laure et son adorable dabithou Conka pour ses conseils en rédaction, Christophe, pour son oreille attentive et ses discussions un peu trop scientifiques.

Enfin, mes derniers remerciements vont à mes correcteurs, les professeurs Dominic Rochefort et Frank Schaper pour le temps qu'ils ont investi dans la correction de ce manuscrit.

CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

La problématique de l'énergie nous force à remettre en question les fondements sur lesquels notre société s'est développée depuis la révolution industrielle. Notre consommation trop importante des matières fossiles et son impact déplorable sur la planète nous poussent à reconsidérer nos sources d'énergie et notre façon de la consommer. L'établissement d'une nouvelle économie de l'énergie ne pourra se faire que si elle est basée sur des ressources durables et abordables.

Dans ce contexte, l'énergie nucléaire a été considérée comme une des solutions, seulement elle est inévitablement reliée au problème du traitement des déchets radioactifs. De nos jours, elle ne représente plus une solution durable pour l'environnement [1]. Les sources d'énergie alternatives les plus prometteuses de par leur maturité sont les énergies solaire, éolienne, hydraulique et géothermique. Si elles ont l'avantage d'être abondantes et gratuites, elles ont néanmoins le désavantage d'être inconstantes et intermittentes, diffuses ou limitées dans le temps et l'espace [1]. Pour cette raison, elles nécessitent toutes d'être couplées à une technologie de stockage d'énergie électrique endurante et efficace. Un système de stockage d'énergie est un dispositif qui permet d'emmagasiner de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique avant de la reconvertir en énergie électrique afin qu'elle puisse être utilisée [2]. Ces systèmes de stockage sont constamment optimisés par les communautés scientifique et industrielle dans l'objectif d'exploiter au mieux les énergies renouvelables disponibles.

Actuellement, les outils de stockage électrochimique tels que les batteries et les supercondensateurs sont les plus prometteurs. Ils sont développés dans l'optique d'alimenter un nombre croissant de systèmes et d'appareils notamment les téléphones intelligents, les ordinateurs portables et les véhicules électriques [3].

Principe d'une batterie

Une batterie est constituée de deux électrodes qui sont reliées par un système de conduction électrique externe et d'un conducteur ionique interne appelé électrolyte. Chaque électrode possède un potentiel chimique qui dépend de sa structure de bande et du remplissage de ses niveaux d'énergie. La différence de potentiels entre les deux électrodes définit le potentiel de la cellule. L'électrode qui possède le plus haut potentiel est nommée électrode positive et celle qui possède le potentiel le plus bas, électrode négative. Pendant la décharge, le rôle d'oxydant est assumé par l'électrode positive, de potentiel μ_c (potentiel électrochimique le plus haut donc énergie la plus basse), et le rôle de réducteur par l'électrode négative, de potentiel μ_a (potentiel le plus bas donc énergie la plus haute). L'énergie (E_g), qui sépare la plus haute orbitale moléculaire occupée HOMO et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée LUMO de l'électrolyte, définit la fenêtre de stabilité de cet électrolyte comme présenté à la **Figure 1**. Si le potentiel de l'électrode négative (μ_a) se situe au-dessus de la LUMO de l'électrolyte, c'est ce dernier qui sera réduit en premier. De la même manière, si le potentiel de l'électrode positive (μ_c) se situe en dessous de l'HOMO de l'électrolyte, c'est ce dernier qui se fera oxyder à la place du matériau d'électrode positive. D'un point de vue thermodynamique, pour que la réaction d'oxydoréduction se passe entre l'électrode négative et l'électrode positive, il faut inévitablement que leurs deux potentiels se situent dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte [1].

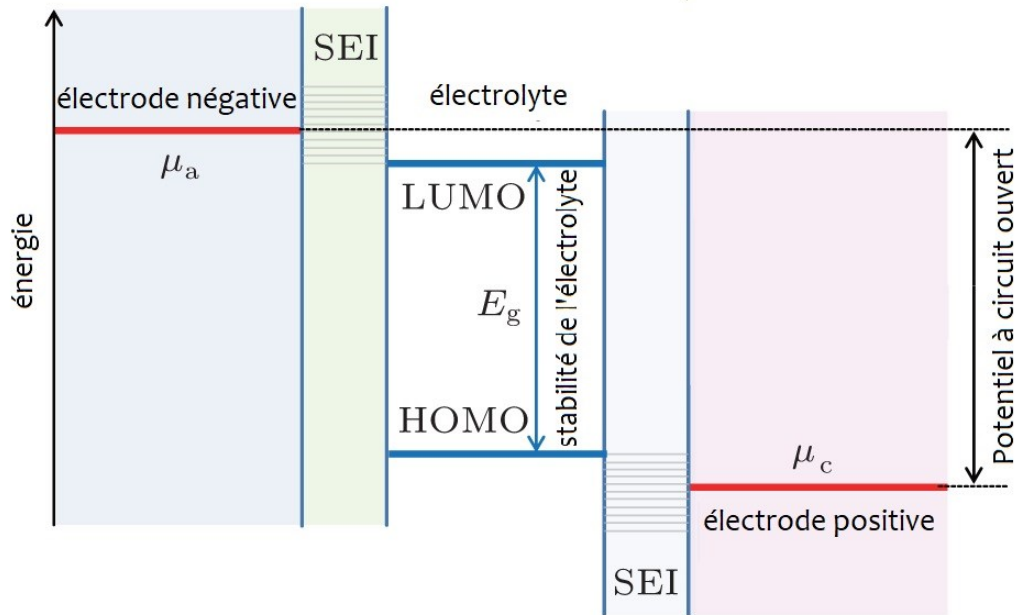


Figure 1 – Schéma du diagramme de l'énergie à circuit ouvert d'une batterie mettant en relation la fenêtre de stabilité de l'électrolyte et les potentiels des électrodes.

Pendant la décharge d'une batterie, les électrons issus des réactions d'oxydoréduction aux électrodes voyagent de l'électrode négative à l'électrode positive [3]. Afin de rétablir l'équilibre des charges, ce transfert d'électrons est accompagné d'un transfert simultané de cations à travers l'électrolyte. Cette réaction est spontanée et son énergie de Gibbs est alors négative ($\Delta G < 0$). À l'opposé, l'application d'un courant permet de faire circuler les électrons dans le sens inverse et ainsi enclencher le processus de recharge. L'application de ce courant force la réaction d'oxydoréduction à aller dans le sens inverse, son énergie de Gibbs est cette fois positive ($\Delta G > 0$). Bien que ce processus de charge soit possible dans les systèmes primaires (ex. pile), il n'est pas jugé sécuritaire. Il est retrouvé dans les systèmes secondaires dits batteries rechargeables [5].

Évolution de la batterie

Comme toute technologie, ce système de stockage réversible est le résultat de siècles de recherche sur la production d'électricité et de son fonctionnement dans un système. Les prémices de la batterie remontent à 1781 lorsque le scientifique Luigi Galvani observât une cuisse de grenouille répondre au contact d'un fil de cuivre et d'un fil de fer, il conclût qu'un muscle avait la capacité de produire de l'électricité [6]. Ce constat erroné fut corrigé en 1797 par Alessandro Volta qui expliqua que l'électricité ne provenait pas de la cuisse mais du contact entre les deux fils métalliques. En 1800, il mit en place la première pile appelée «cellule à colonne» constituée d'un empilement de disques de cuivre et de zinc à chaque fois séparés par un tissu imbibé de saumure, qui servit d'électrolyte [6]. En s'appuyant sur la cellule de Volta, Michael Faraday fit la découverte de l'électromagnétisme et de l'électrolyse en 1821, et a, de par ses travaux, érigé les bases de l'électrochimie moderne [6]. Dès lors, plusieurs prototypes de piles ont vu le jour notamment la cellule de Daniell (1836); constituée de deux compartiments de zinc et de cuivre reliés par un pont salin [7]. Elle fut suivie par la cellule de Leclanché (1858), constituée d'un compartiment de KOH dans lequel baignent des fils de zinc et de manganèse [8]. Cette cellule a été repensée pour donner la pile alcaline en 1930.

Bien que révolutionnaires, aucune de ces cellules n'avait la capacité d'être rechargée, jusqu'à l'arrivée de la batterie au plomb élaborée par le physicien Gaston Planté en 1859 [6]. Elle fonctionne grâce à l'oxydation de plomb métallique solide à l'électrode positive et à la réduction du dioxyde de plomb PbO_2 solide à l'électrode négative comme illustré à la **Figure 2**. La batterie au plomb fut commercialisée et utilisée dans plusieurs applications industrielles. Elle constitue encore aujourd'hui la meilleure solution pour le système de démarrage, éclairage et allumage (DEA) dans les véhicules à moteur thermique. La batterie au plomb fut le point de départ d'une série de batteries à ions d'insertion notamment la batterie au nickel-cadmium de

Waldemar Jungner en 1909 (**Figure 2**) [6]. La batterie originale était constituée de nickel et de cadmium mais a vite laissé place à plusieurs dérivés de couples moins toxiques comme nickel-fer, nickel-zinc ou nickel-H₂. Bien que l'espérance de vie de ce type de batterie surpasse significativement celle des batteries au plomb, son énergie spécifique se retrouvait diminuée de moitié par rapport aux batteries au plomb (50 contre 120 W.h/kg) [6].

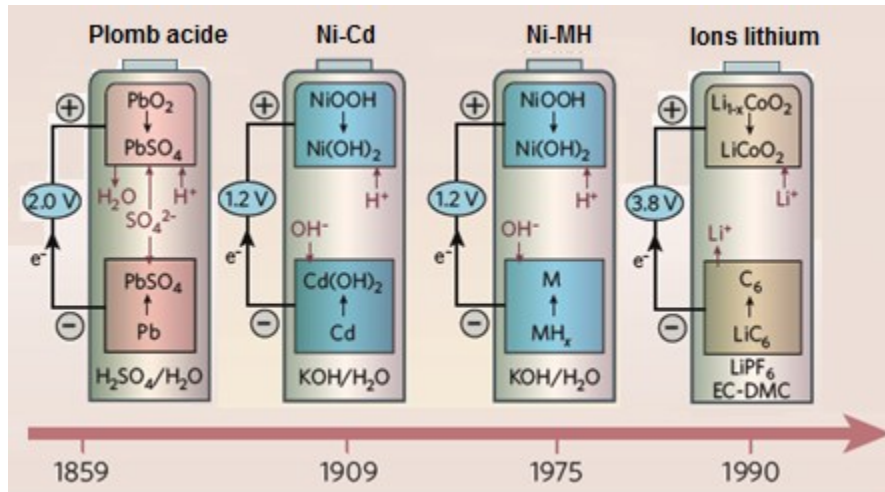


Figure 2 – L'évolution de la chimie des batteries développées au 20^{ième} siècle, de la batterie au plomb à la batterie à ions lithium [3].

L'énergie massique spécifique (donnée en W.h/kg) est la capacité massique spécifique d'une batterie (quantité d'énergie électrique stockée par kg (A.h/kg)) multipliée par son potentiel moyen. L'énergie et la capacité massique spécifique dépendent exclusivement de la nature des matériaux présents et des réactions chimiques qui ont lieu entre eux [3]. Ces paramètres, à l'instar de la durée de vie, de la cyclabilité et de la sécurité, font état de l'attribut d'une batterie et de son potentiel à être commercialisée.

C'est à cette fin que s'est imposée la nécessité d'augmenter l'énergie spécifique de la batterie de nickel au 20^{ième} siècle. Cette nécessité a poussé la communauté scientifique à développer sans relâche les batteries à insertion d'ions. La batterie à hydrure de nickel métallique (NiMH), fonctionne à l'issue de l'insertion réversible d'un ion H⁺ en milieu basique

dans le matériau d'électrode positive (oxyhydroxyde de nickel). Elle est accompagnée de l'oxydation du matériau d'électrode négative. Ce dernier est généralement constitué d'un alliage intermétallique hydrurable comme LaNi_5 ou d'un composé métallique de la forme MH_x tel qu'illustré à la **Figure 2** [9]. Malgré le concept avant-gardiste, la puissance spécifique de la batterie NiMH se limite à 80 W.h/kg. Dans le but de l'améliorer, plusieurs ions d'insertion ont été testés notamment le lithium et le proton. Ce dernier offre une haute conductivité mais, se limitant aux milieux aqueux, s'est vite effacé devant ce qui semble être le candidat le plus prometteur, l'ion lithium. Ce dernier est à l'origine du développement d'une large gamme de batteries (**Figure 3**) [1].

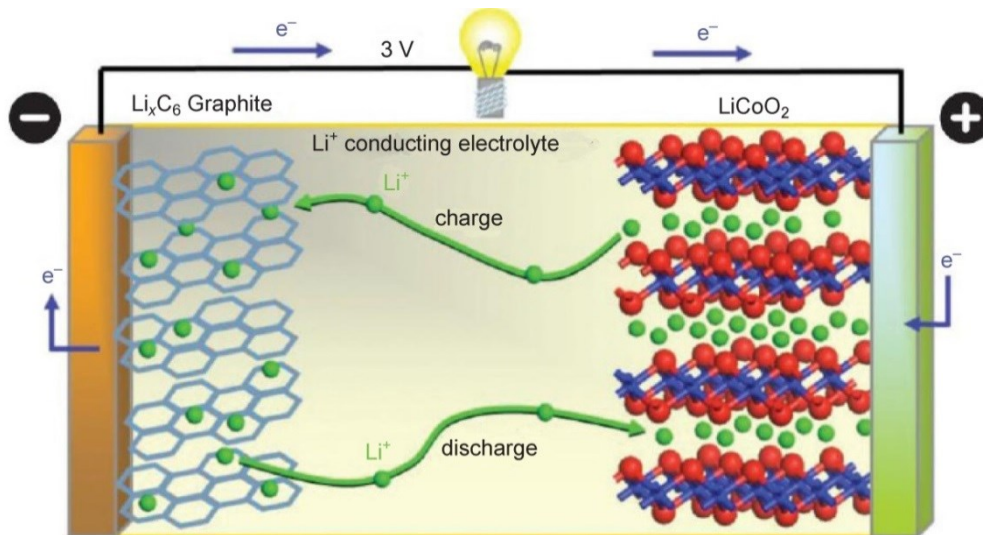


Figure 3 – Schéma représentatif de la composition et du fonctionnement d'une batterie à ions lithium [10]. L'électrode positive ici est une électrode de LiCoO_2 et l'électrode négative une électrode de graphite.

Dans une batterie à ions lithium, les matériaux d'électrode négative sont typiquement des matériaux d'insertion comme le carbone, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ou des matériaux d'alliages impliquant de l'étain ou du silicium par exemple. L'électrode positive est constituée de

matériaux de type oxyde lamellaire à base de lithium, tels que LiCoO_2 , ou des composés mixtes de nickel et de cobalt (NMC et NCA). L'électrolyte que contient la batterie doit être un bon conducteur ionique et un isolant électronique. De nos jours, ils sont essentiellement basés sur un sel de lithium inorganique (comme le LiPF_6) dissout dans un mélange de solvants organiques. Le séparateur doit être isolant pour éviter que les électrodes positive et négative n'entrent en contact et créent un court-circuit. Il se doit aussi d'être poreux et de contenir de larges voies de passage pour permettre aux ions lithium de voyager entre les deux électrodes sans difficulté [11]. Lorsque la batterie est cyclée, l'ion lithium est transféré de l'électrode négative à l'électrode positive (et vice versa) généralement via le mécanisme « *rocking chair* ». Ce dernier fait référence au balancement du lithium ionique entre les deux électrodes [12-13].

Les premières batteries à ions lithium ont été commercialisées en 1991 et occupent maintenant une place sans précédent dans le marché du stockage d'énergie. Les batteries à ions lithium actuelles possèdent une haute densité d'énergie par rapport aux batteries au plomb et au nickel. Elles fonctionnent dans une fenêtre de 2 à 4,2 V, leur énergie spécifique peut atteindre les 240 W.h/kg. Les batteries à ions lithium sont retrouvées dans une large gamme d'applications; des téléphones et ordinateurs portables actuels jusqu'aux véhicules électriques [14]. De ce fait, la sécurité et l'efficacité de ces systèmes sont constamment remises en question et la communauté scientifique travaille à optimiser chaque composante de la batterie afin de pourvoir aux besoins de la consommation de masse, toujours plus demandante en autonomie, en sécurité et en coût. Dès lors, les recherches se sont axées sur: 1) L'électrode négative, 2) L'électrode positive et 3) L'électrolyte qui constituent une batterie à ions lithium.

1) Matériaux d'électrode négative

Dans le cas de l'électrode négative, l'utilisation du lithium métallique semblait être la meilleure option étant donné sa légèreté et son grand pouvoir réducteur. En effet, les recherches se sont concentrées sur le lithium car il s'agit du métal le plus électropositif (-3,04 V vs SHE) et le plus léger (avec une masse molaire de 6,94 g/mol) menant à une haute densité d'énergie. Seulement, ce bas potentiel se situant à l'extérieur de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, son utilisation avec les électrolytes liquides conventionnels est systématiquement accompagnée de la formation d'une couche de passivation à l'interface lithium métal/électrolyte (SEI) [1]. Au fur et à mesure du cyclage, cette couche de passivation se craquèle à cause de dépôt irrégulier du lithium à la surface qui donne lieu à la formation de dendrites comme présenté à la **Figure 4**. En se développant, ces dendrites forment un pont entre les deux électrodes et causent le court-circuit de la batterie. Pour cette raison il a fallu trouver des matériaux d'électrode négative avec un potentiel réducteur avoisinant celui du lithium métallique mais permettant d'éviter la formation de dendrites. L'utilisation du lithium métallique en électrode négative a ainsi laissé place à celle du carbone notamment au graphite (C_6), appelé « *soft carbon* » [15]. En effet, le graphite présente un potentiel de réduction relativement bas (entre 0,85 V et 2,1 V vs Li^+/Li) et une capacité spécifique stable. Le mécanisme d'intercalation du lithium dans le graphite consiste en l'interposition des ions lithium entre des couches distinctes de graphite, présentées à la **Figure 5**, jusqu'à former le composé LiC_6 pour atteindre une capacité de 372 mA.h/g [16]. Néanmoins, le potentiel équivalent à ce processus, avoisinant les quelques mV au-dessus du potentiel du lithium, se situe toujours bien en dessous de la limite de stabilité de l'électrolyte. En conséquence, l'électrolyte se décompose pour former une couche de passivation protectrice qui permet à l'électrode négative de continuer de fonctionner [16]. Cette couche de passivation est formée par la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode négative (lithium métallique ou graphite). Concrètement,

à l'extérieur de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, une compétition s'installe entre le transfert du lithium dans la structure et la formation de la couche de passivation. Par exemple, le graphite possède un potentiel au-dessus de la LUMO de l'électrolyte et pendant la décharge, il est confronté à la formation d'une couche de passivation lors du premier cycle. Néanmoins, cette couche n'évolue plus au-delà, laissant place à la réaction de transfert du lithium pour le reste du cyclage.

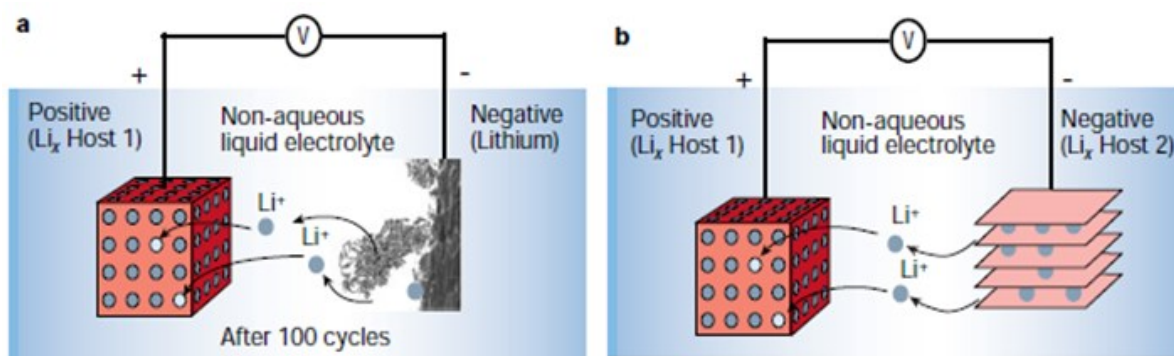


Figure 4 - Schéma du fonctionnement d'une batterie a) au lithium-métal (la photo de la formation de dendrite à la surface de l'électrode négative a été prise au microscope électronique à balayage *in situ*). b) aux ions lithium [17].

Dans ce même contexte, des composés de carbone dopés au potassium KC_8 ainsi que des nanotubes de carbone ont aussi été mis au point pour résoudre les problèmes de cyclabilité (capacité d'une batterie à effectuer un grand nombre de cycles sans perte de capacité), sans succès significatif [18-20]. Les limitations de l'électrode négative au carbone ont favorisé l'émergence des composés lithium - métaux de transition – nitrures. Le composé $Li_{3-x}Co_xN$ présentait une excellente capacité de 600 mA.h/g mais accompagnée de plusieurs limitations de performance et restrictions de production compte tenu de sa sensibilité à l'humidité [21]. En 1986, la compagnie Matsushita© introduit une batterie commercialisable d'alliages métalliques pures Li_xM faite à base de différents métaux à savoir l'aluminium, le silicium, le germanium, le

sélénium, le plomb, l'antimoine et le bismuth [22]. Le silicium présentait des résultats remarquables (**Figure 5**) avec une capacité plafonnant à 4200 mA.h/g. Seulement, la large expansion volumique (jusqu'à 300% du volume initial) mène invariablement à la destruction de l'électrode [2,16]. En 1997, la compagnie japonaise Fuji Photo Film© propose sa technologie STALION. Elle consiste à utiliser comme électrode négative un oxyde métallique plutôt qu'un métal pur, et introduit à cet effet les composés à base d'étain SnO_x et ATCO [23]. Encore une fois, la cyclabilité de ces composés souffrait de limitations significatives. L'introduction de composés intermétalliques tels que Sn_xSb ou Sn_xAg_y a eu comme avantage de mieux contrôler l'expansion volumique et de former un tampon conducteur qui permettait d'améliorer la cyclabilité, aucune application n'aura toutefois été possible compte tenu de la disponibilité restreinte et onéreuse des éléments Sn et Ag [24-25].

La recherche de matériaux d'électrode négative capables de fonctionner à bas potentiel sans sortir de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte a mené à l'introduction du composé d'intercalation $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, présenté à la **Figure 5**, dans lequel le processus d'intercalation et désintercalation n'engendre qu'une très faible déformation structurale [26]. Ce composé supporte de fortes densités de courant mais a un potentiel opérationnel de 1,5 V vs Li^+/Li , ce qui limite la densité d'énergie de la batterie. Néanmoins, il s'est avéré posséder une très bonne cyclabilité et est de nos jours commercialisé pour des applications de puissance.

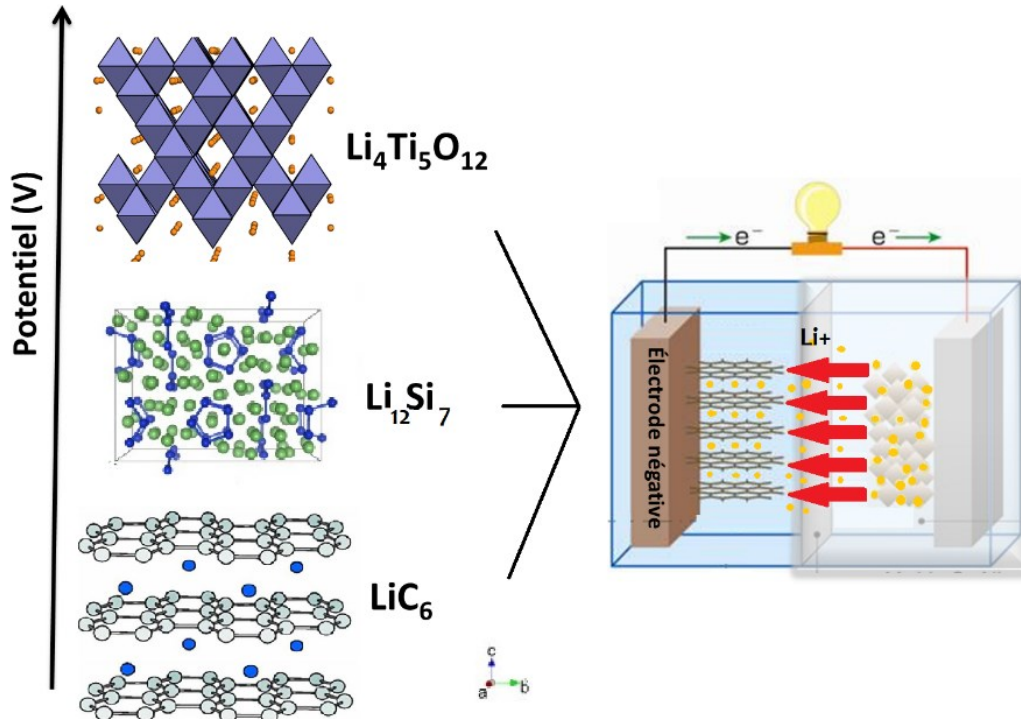


Figure 5 – Récapitulatif de certaines structures de composés d'électrode négative sous la forme déchargée.

L'exploration des matériaux d'électrode négative s'est faite conjointement avec l'exploration d'électrolytes en raison de la problématique qui les liait, à savoir la fenêtre de stabilité et la réactivité de l'électrolyte avec le matériau d'électrode négative.

2) Matériaux d'électrolytes

Le choix d'un électrolyte peut généralement paraître trivial tant il n'a pas de rapport direct avec la capacité d'une batterie. Néanmoins, il joue un rôle prépondérant dans le fonctionnement d'une batterie à ions lithium dans la mesure où il établit la conductivité des ions lithium. Comme il a été décrit précédemment, le choix de l'électrolyte détermine aussi la stabilité de la batterie aux potentiels des électrodes [16]. Au début du développement des batteries à ions lithium, les

électrolytes aqueux possédaient généralement une fenêtre de stabilité trop petite pour être d'intérêt et n'ont été développés que récemment. Les premiers électrolytes considérés ont été des sels de lithiums inorganiques dissous dans des solvants organiques particulièrement les carbonates. Leur basse viscosité permet une diffusion adéquate du lithium et leur fenêtre de stabilité s'étend généralement de 1,0 à 4,7 V vs Li^+/Li , allant généralement jusqu'à 4,3 V [27-32]. Le premier électrolyte utilisé dans une batterie consistait en un mélange du perchlorate de lithium LiClO_4 dans du carbonate de propylène (PC). Seulement, le perchlorate de lithium étant dangereux et causant des problèmes de diffusion des ions lithium, il fut vite délaissé pour l'héxafluorophosphate de lithium LiPF_6 dans des solvants à base de carbonates linéaire et cyclique comme le carbonate de propylène (PC) et le carbonate de diéthyle (DEC). Plusieurs études ont écarté l'utilisation du PC compte tenu du processus d'exfoliation qu'il engendre dans les électrodes négatives de carbone [33]. Pour cette raison, le professeur Jun-Ichi Yamaki a proposé que le sel de lithium LiPF_6 soit plutôt dissout dans un mélange d'éthylène carbonate (EC) et de diméthyle carbonate (DMC) [34]. Cet électrolyte possède d'excellentes propriétés notamment une conductivité ionique de 10 mS/cm et une fenêtre de stabilité allant de 1,1 à 5,1 V, il permet aussi de former un film de protection *ad hoc* (qui se fait directement) sur l'électrode négative de graphite afin d'empêcher les réactions secondaires [35]. Bien que très utiles, les solvants organiques carbonatés sont extrêmement inflammables avec des points éclairs à basse température ($<60^\circ\text{C}$) et causent la décomposition du sel LiPF_6 qui, au contact de l'eau, produit du LiF , POF_3 et du gaz HF [36-37]. Pour ces raisons, les recherches se sont concentrées plus récemment sur les liquides ioniques à température ambiante RTIL [38-39]. Ils présentent une meilleure stabilité thermique mais leur haute viscosité diminue significativement la conductivité des ions lithium. Les candidats les plus prometteurs sont le liquide ionique à base d'imidazole, qui n'est malheureusement pas stable à 1,0 V vs Li^+/Li [40], et le pyrrolidinium, un substitut stable électrochimiquement à 1 V, dont coût de production s'est

avéré trop élevé faute d'un marché établi. De ce fait, aucun liquide ionique n'a pu intégrer le marché. En parallèle, l'idée d'une membrane polymère, capable d'assumer les rôles d'électrolyte et de séparateur, a été introduite [17]. Il s'agissait d'une perspective intéressante qui permet de lier haute densité d'énergie et longue « espérance de vie » de la batterie. L'introduction du Bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium $\text{Li}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3)^-$ (LiTFSI) a été le point de départ des électrolytes polymères secs offrant une conductivité du lithium intéressante (10^{-4} S/cm à 80°C), notamment lorsqu'il est intégré dans une matrice d'oxyde de polyéthylène (POE) [17]. Le développement du LiTFSI a cependant été freiné par sa réactivité avec les collecteurs de courant à base d'aluminium qui limite sa fenêtre de stabilité à 4,0 V [41]. Plusieurs efforts ont été mis en œuvre afin d'améliorer la conductivité des électrolytes polymères, notamment en introduisant des additifs, dits plastifiants, pour jouer le rôle de lubrifiant, ou en ajoutant des nanoparticules de SiO_2 ou TiO_2 . Malgré ces efforts, les électrolytes polymères présentent des performances insuffisantes à température ambiante et donc non applicables aux appareils électroniques portatifs [42-44].

Une option alternative à l'utilisation de l'électrolyte polymère sec est l'élaboration d'une membrane élastique constituée du co-polymère vinylidène fluorure/hexafluoro- propylène (PVDF/HFP) imprégnée d'électrolyte liquide. Cette technologie porte le nom de PLiON et a été développée par les laboratoires Bellcore© en 1996. Elle est actuellement commercialisée sous licence dans plusieurs systèmes de stockage [45-46]. Une autre alternative a aussi été développée, la gélification de l'électrolyte conventionnel ($\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$) dans une matrice de polymère, en l'occurrence du poly(acrylonitrile) (PAN) ou du poly méthacrylate de méthyle (PMMA), qui donne lieu aux électrolytes hybrides [47]. Ces derniers demeurent toujours en développement. De ce fait, l'électrolyte liquide conventionnel $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ demeure l'option la plus répandue dans les batteries commercialisées.

3) Matériaux d'électrode positive

L'avancement important fait en matière d'électrode négative, notamment la découverte des nanocomposites à base de silicium et de carbone, a poussé au développement de matériaux d'électrode positive à haute capacité capables d'égaliser cet avancement [48]. C'est ainsi que l'exploration de matériaux pour électrodes positives a suscité la recherche la plus accrue comme le montre la **Figure 6**.

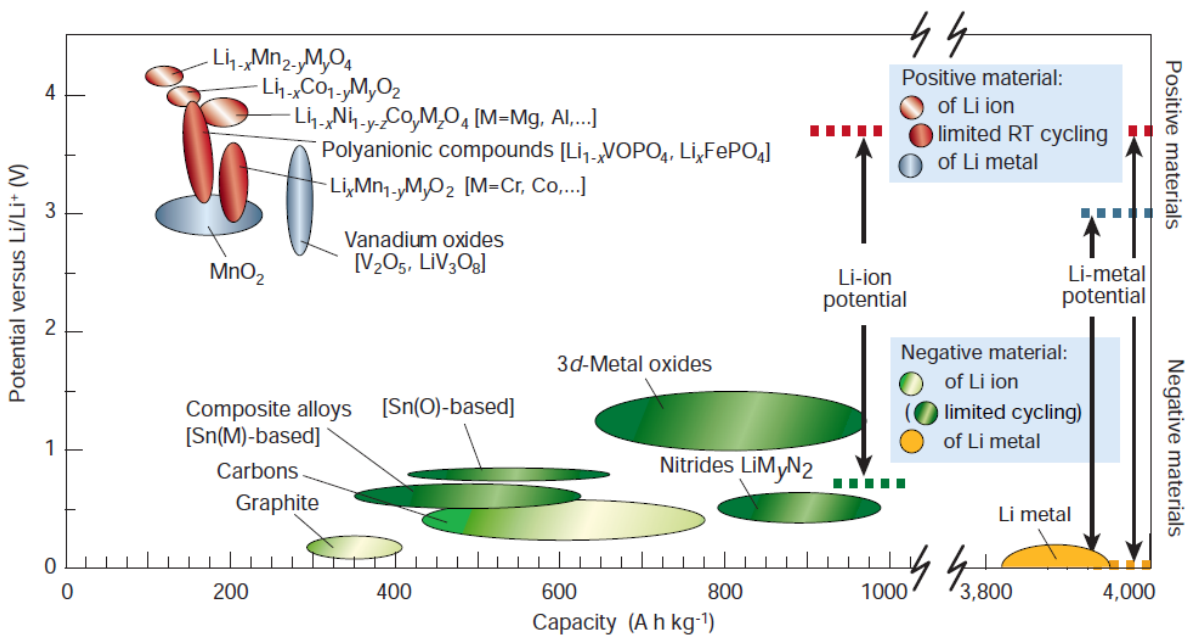


Figure 6 – Représentation des voltages en fonction de la capacité des matériaux d'électrode positive et négative commercialisés ou qui sont considérés comme les matériaux prometteurs des batteries à venir [17].

La première électrode positive appliquée aux batteries à ions lithium fut introduite par le professeur Stanley Whittingham en 1977. De tous les chalcogénures qu'il a investigués, c'est Li_xTiS_2 (LTS) avec $0 < x < 1$ qu'il sélectionne en vue de sa grande stabilité structurale [49-50]. L'insertion réversible des ions lithium dans cette structure lamellaire (**Figure 7**) a permis aux batteries LTS d'atteindre une cyclabilité de 1000 cycles avec une perte de capacité de

seulement 0,05% par cycle et ainsi d'être commercialisées par EXXON© la même année. Pour pousser l'exploration des chalcogénures, les laboratoires Bell© synthétisent une variété de trichalcogénures incluant Li_2TiS_3 et Li_3NbSe_3 [51-52]. Malgré leur grande capacité, leur cinétique électrochimique et leur conductivité demeurent trop basses [53].

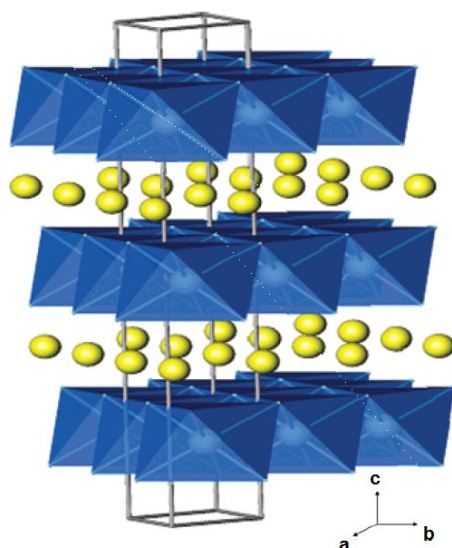


Figure 7 – Structure lamellaire des composés Li_xTiS_2 , LiCoO_2 et LiNiO_2 représentant en jaune les ions lithium entre les feuillets d'oxydes ou de sulfures métalliques en bleu. L'empilement des métaux de transition dépend du type de métal et d'anions présents [53].

Étonnamment, l'exploration des oxydes lamellaires dans ce domaine s'est faite bien plus tard que celle des chalcogénures. Les premiers oxydes lamellaires à avoir été étudiés sont V_2O_5 et MoO_3 [52,54]. Ce dernier fut écarté compte tenu de ses limitations cinétiques. Par ailleurs, le composé lamellaire V_2O_5 fut l'objet d'une multitude d'études (**Figure 8 A**). Il est connu pour son mécanisme d'intercalation qui produit différentes phases en fonction de la quantité de lithium insérée: α , ϵ , δ , γ , et ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [53]. La dernière phase, ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, possède une courbe réversible entre 1,8 et 4,0 V (**Figure 8 B**) qui sera plus tard attribuée à la stabilité de la structure à maille *rock-salt* [55]. La présence du long plateau incliné entre 4,0 et 2,0 V à

la décharge observé à la **Figure 8 B** ainsi que d'importantes limitations de cyclabilité ont suscité la déception et la perte d'intérêt de la communauté scientifique [53]. Néanmoins, la synthèse du composé V_2O_5 par voie aérogel avec séchage supercritique au CO_2 /acétone a mené à l'obtention d'une phase $H_yV_2O_5 \bullet 0.4H_2O \bullet \text{carbone}$ (3,9 wt%) avec une meilleure capacité à plus bas potentiel que la phase cristalline [56-57]. Cette amélioration est attribuée au changement de structure qui apparaît. Il s'agit de la configuration en double couche, qui a par ailleurs été observée dans plusieurs autres oxydes de vanadium par les professeurs Jean Galy et Yoshihiro Oka notamment dans le matériau d'intercalation d'intérêt $Li_xV_6O_{13}$ [58-59]. Du fait de son bas potentiel, la phase $H_yV_2O_5 \bullet 0.4H_2O \bullet \text{carbone}$ se trouvait être le candidat le plus prometteur pour les batteries polymères [60]. En parallèle, un autre matériau à base de vanadium a fait l'objet d'un intérêt prononcé, il s'agit du LiV_3O_8 . Sa capacité peut être augmentée de 3 à 4 lithiums par mole de composé s'il est synthétisé dans les bonnes conditions [61].

La recherche sur les oxydes lamellaires est la plus fructueuse dans les années 1980 avec la découverte du $LiCoO_2$. Ce composé possède le même type de structure que Li_xTiS_2 (**Figure 7**) et le professeur John Goodenough aura été le premier à voir le potentiel du $LiCoO_2$ en tant que matériau d'électrode positive. Il sera d'ailleurs commercialisé dix ans plus tard par SONY© dans les premières batteries à ions lithium [62-64]. $LiCoO_2$ est encore retrouvé dans certaines batteries commercialisées. Néanmoins, sa capacité de 130 mA.h/g et son cycle de vie, considérés comme bas, ainsi que les ressources limitées en cobalt font du $LiCoO_2$ un matériau non viable pour les futures batteries [53]. Pour cette raison, les recherches se sont tournées vers le composé $LiNiO_2$ qui possédait le même type de structure lamellaire (**Figure 7**) mais ne se seront jamais développées d'avantage compte tenu de ses problèmes de stabilité au contact de solvants organiques. S'en suivirent plusieurs substitutions du cobalt au nickel mais toutes menèrent à la diminution de la conductivité électronique du composé excepté la

composition $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) qui arbore d'excellentes propriétés. Elle est commercialisée à petite échelle par SAFT© [65-66]. Actuellement, une phase similaire de composition $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ est aussi commercialisée par Panasonic© en collaboration avec Tesla©, elle présente une capacité de 185 mA.h/g ainsi qu'une bonne stabilité thermique et cyclabilité.

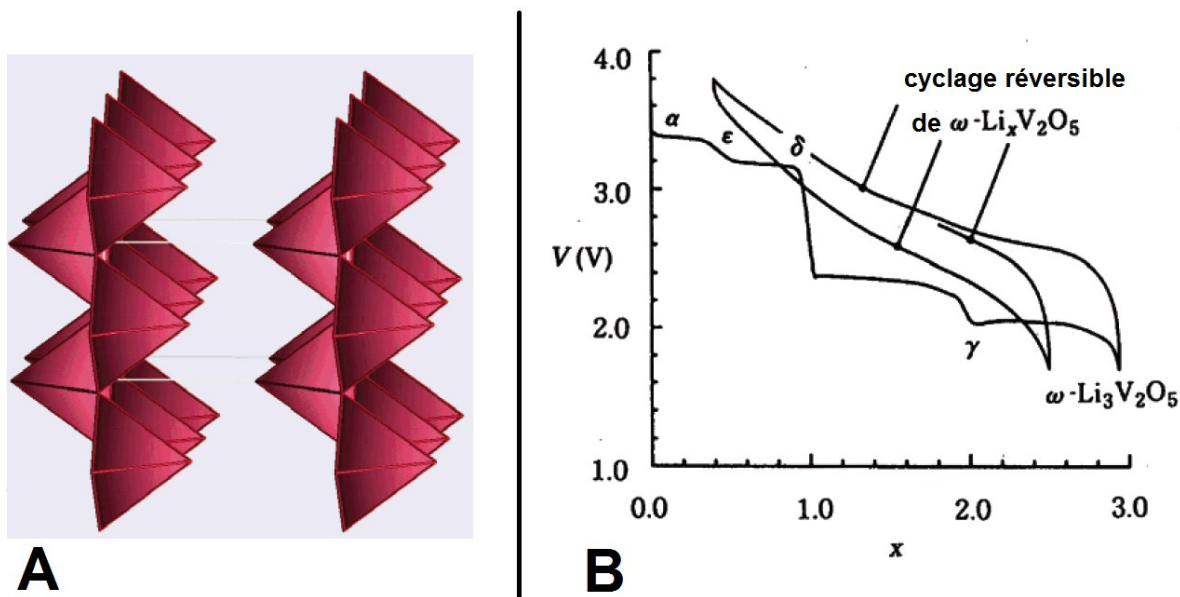


Figure 8 – Structure et décharge du composé V_2O_5 mettant en avant A) les atomes de vanadium dans des environnements pyramides à base carrée interconnectées par leurs bases et B) la courbe électrochimique de l'intercalation des ions lithium dans le composé V_2O_5 mettant en avant les différentes phases formées notamment la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [53].

Il faudra attendre les années 1990 pour voir arriver la seconde génération de batteries rechargeables avec l'introduction du composé spinelle LiMn_2O_4 , préféré au LiCoO_2 pour son impact minime sur l'environnement et son prix moindre. Ce composé se retrouve au centre du développement de batteries à haute capacité pour véhicules électriques hybrides [48, 53]. Plus tard, le composé LiMnO_2 , synthétisé par les professeurs Peter Bruce et Claude Delmas, aura

aussi fait l'objet d'un grand intérêt compte tenu de ses possibles performances. Malheureusement, en cours de cyclage, cette phase se convertit et adopte une structure spinelle MnO_2 [67, 70]. Les professeurs Masaki Yoshio et Zongwen Liu ont par la suite émis l'hypothèse que l'introduction de cobalt dans les phases $\text{LiMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ stabilisait leurs structures dans le plan bidimensionnel, il en résulte des capacités excédant les 150 mA.h/g pour $\text{LiMn}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ou $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) [71]. Ces électrodes à base de phases NMC, sont actuellement commercialisées par LG© et sont de nos jours développées pour application dans les véhicules électriques. D'autres substitutions ont été tentées comme ce fut le cas avec les composés $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ et $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [72]. Bien qu'étant très intéressantes du point de vue de leur cyclabilité et capacité, l'exploration de la plupart de ces substitutions a été délaissée en raison d'un manque de stabilité structurale pendant le cyclage [53] à l'exception de $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Ce composé de structure lamellaire possède un potentiel de 5 V et est présentement étudié avec grand intérêt pour développer les batteries de demain.

Les chercheurs Michael Thackeray, Masaki Yoshio et Jeff Dahn [73-75] ont entrepris de mélanger différents métaux de transition pour former des structures de la forme LiMn_2O_3 - LiMO_2 avec $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. Les meilleurs résultats sont attribués à certaines combinaisons de cobalt (qui permet d'augmenter la conductivité électronique), de nickel (étant l'élément électrochimiquement actif) et de manganèse (responsable de stabiliser la structure).

Dans les deux dernières décennies, les chercheurs se sont tournés vers un métal de transition plus abondant que le cobalt et le nickel et aux propriétés intéressantes, le fer. Cette initiative aura remarquablement porté ses fruits en 1997 avec la publication du LiFePO_4 par Akshaya Padhi et *al.* [76]. Ce composé, contrairement aux matériaux d'électrode positive décrits jusque-là, est de type olivine. Il possède des octaèdres FeO_6 entourés de tétraèdres PO_4 qui relie l'ensemble de la structure (**Figure 9**). LiFePO_4 présente une capacité théorique

prometteuse de 170 mA.h/g ainsi qu'une bonne cyclabilité. Seulement, sa conductivité électronique intrinsèque est très limitée à température ambiante. C'est par ailleurs grâce aux travaux de Nathalie Ravet, Michel Gauthier et Michel Armand, menés à l'Université de Montréal, que l'idée de recouvrir ce composé d'une couche de carbone est introduite [77]. Cette initiative améliora significativement la conductivité de la phase donnant lieu au matériau d'électrode positive marquant de cette seconde génération de batteries.

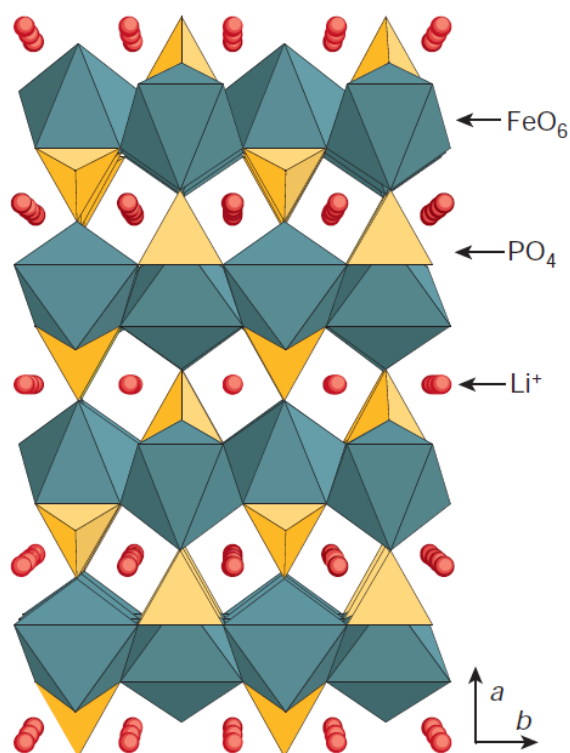


Figure 9 – La structure du composé LiFePO_4 observée dans la direction $[001]$. Les octaèdres FeO_6 , présentés en bleu, partagent un côté dans le plan (b,c) . Les tétraèdres PO_4 sont donnés en jaune et les ions lithium en rouge [17].

LiFePO_4 a ouvert la porte à plusieurs études sur les composés polyanioniques de la forme $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO})_4$ avec $X = \text{P}, \text{S}, \text{Si}, \text{Mo}, \text{As}$ et V . Par exemple, les composés VOPO_4 et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été investigués pour leur potentiel en tant qu'électrode positive et auront

d'ailleurs été brevetés par la compagnie Valence Technology© [78-79]. La phase ϵ -VOPO₄ aura été d'un intérêt marqué et, du fait de sa grande conductivité, aurait pu être introduite dans des systèmes à plus haute capacité (systèmes qui n'étaient pas accessibles au LiFePO₄). Seulement, l'électrochimie de ces composés étant complexe, plusieurs problèmes sont à surmonter avant de parvenir à un tel accomplissement.

Le diagramme de phases Li₂O-V₂O₅-Fe₂O₃

Les oxydes de métaux de transition ont suscité une attention particulière, spécialement les oxydes de manganèse, de cobalt, de fer et de vanadium. Dans le contexte de ce projet, nous nous sommes concentrés sur ces deux derniers. Les découvertes faites sur les composés précédemment cités (Li₃V₂O₅, V₆O₁₃, LiV₃O₈ ou VOPO₄) ont été significatives certes mais d'autres études sur des composés moins connus ont suscité un intérêt marqué de la communauté scientifique. Par exemple, le composé Ag₂V₄O₁₁ a été implanté dans les systèmes de cardio défibrillateurs compte tenu de ses propriétés satisfaisantes [80]. Aussi, le composé Cu_{2,33}V₄O₁₁, une fois oxydé en Cu_{1,1}V₄O₁₁, présente une capacité réversible de 200 mA.h/g [81-82]. Certaines structures LiFePO₄ dopées au vanadium, comme LiFe_{0,95}V_{0,05}PO₄ et LiFe_{1-3/2y}V_yPO₄, ont présenté d'intéressantes propriétés pour l'application aux batteries [83]. Malgré toutes les avancées en termes de cyclabilité et d'exploration de matériaux d'insertion, aucune évolution significative n'a été faite en termes de capacité. Une manière d'augmenter la capacité serait d'introduire un métal capable de changer l'état d'oxydation de 2 degrés (M^x/M^{x+2}) tout en gardant une structure stable. Ce phénomène a été observé dans certaines structures à base de vanadium comme ω -Li₃V₂O₅ et LiV₃O₈ [84-85]. Sébastien Patoux et Thomas Richardson ont mené une étude extensive des vanadates de fer [86]. Ils ont conclu que les groupements VO₄³⁻ et V₂O₇⁴⁻ étaient les plus prometteurs pour des matériaux d'électrode positive compte tenu de

leur comportement structural très similaire aux phosphates/sulfates et de l'activité électrochimique importante du vanadium, mentionnée plus haut, qui engendre une augmentation significative de la capacité.

À la lumière des comportements prometteurs observés pour les matériaux à base de fer et de vanadium, nous avons décidé de revisiter le diagramme de phases ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (**Figure 10**) à la recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batterie à ions lithium. Plusieurs produits binaires de ce diagramme ont été synthétisés par simple voie solide et ont fait l'objet d'études abouties en électrochimie, ils sont présentés au **Tableau 1**.

Par exemple, Li_3VO_4 a présenté d'excellents résultats comme matériau d'insertion pour électrode négative. Il a été prouvé que la capacité de LiVO_3 et sa bonne conductivité sont dues à sa très petite taille de particules qui résulte de sa lente cristallisation (**Tableau 1**). Le composé LiFe_5O_8 n'aura pas suscité un grand intérêt en électrochimie mais a été le sujet de plusieurs études en magnétisme et en recherche fondamentale en raison de son mécanisme particulier d'extrusion du fer et de mise en ordre de cations [91].

Tableau 1 – Récapitulatif des produits secondaires du diagramme de phases ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ et de leurs capacités pendant le cyclage.

Matériau	Type d'électrode	Capacité (mA.h/g)	Référence
Li_3VO_4	négative	323	[87]
LiVO_3	positive	305	[88]
$\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$	positive	235	[86]
Li_5FeO_4	positive	210	[89]
LiFeO_2	positive	80 - 100	[90]
$\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$	positive	257	[91]
LiV_3O_8	positive	274	[92]
FeVO_4	négative	800	[93]

Cela dit, très peu de produits ternaires de ce diagramme ont été synthétisés, seulement deux composés sont présents dans la littérature mais n'ont pas fait l'objet d'étude en électrochimie. Il s'agit de $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,7}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1,375}\text{Fe}_{0,75}\text{V}_{0,875}\text{O}_4$ [94-95]. Surprenamment, le diagramme de phases ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ demeure inexploré malgré l'utilisation extensive et l'abondance des éléments lithium, fer et vanadium. Dans l'optique de trouver des matériaux issus de ce diagramme qui soient facile à synthétiser et stables à l'air, une étude systématique du diagramme a été menée. Nous nous sommes concentrés sur l'intersection entre deux systèmes binaires très documentés du diagramme; $\text{LiVO}_3-\text{FeVO}_4$ et $\text{LiFeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$. L'étude systématique a conduit à la synthèse par voie solide d'un premier matériau, $\text{Li}_{1,5}\text{Fe}_{5,5}\text{V}_6\text{O}_{24}$ [96] puis d'un deuxième matériau LiFeV_2O_7 [97]. Concernant ce dernier, la résolution de la structure a mis en évidence des groupements $(\text{V}_4\text{O}_{14})^{8-}$ uniques, jamais documentés à ce jour, ainsi qu'une non-centrosymétrie rare dans ce type de matériaux. D'un point de vue électrochimique, le matériau présente une capacité intéressante de 97 mAh/g ainsi qu'une bonne réversibilité et cyclabilité malgré des limitations cinétiques. Pour ces raisons, ce mémoire porte sur l'étude de la structure, des propriétés électrochimiques, thermiques et magnétiques de LiFeV_2O_7 dans le but d'une potentielle application en tant que matériaux d'électrode positive pour batterie à ions lithium.

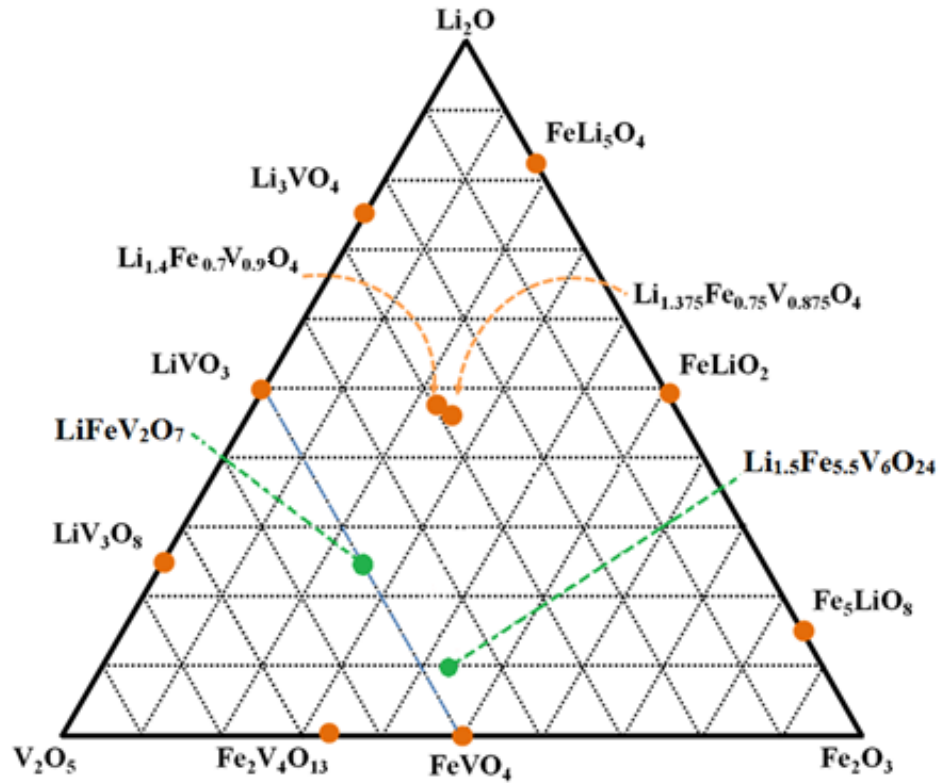


Figure 10 - Diagramme de phases ternaire (atm%) $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ et présentation des produits binaires et ternaires qui ont été synthétisés à ce jour [96]. Les phases représentées en orange sont celles précédemment découvertes. Les phases représentées en vert sont les deux nouveaux matériaux synthétisés $\text{Li}_{1,5}\text{Fe}_{5,5}\text{V}_6\text{O}_{24}$ et LiFeV_2O_7 [97].

Développement du mémoire

La première partie portera sur la synthèse, la caractérisation et l'analyse électrochimique du composé LiFeV_2O_7 . Présenté sous forme d'article, ce chapitre comportera une présentation de la synthèse par voie solide, de la caractérisation par diffraction des rayons X de la poudre puis du monocristal LiFeV_2O_7 . Suivra l'étude électrochimique d'une électrode positive de LiFeV_2O_7 pour mettre en évidence le domaine de stabilité du composé, sa tenue en capacité mais aussi les limitations cinétiques qui le caractérisent.

Compte tenu de la complexité du comportement électrochimique de LiFeV_2O_7 . Le deuxième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude de l'évolution structurale du composé pendant le cyclage. Cette étude a été menée en majorité à l'aide des techniques de diffraction des Rayons X sur poudre et de spectroscopie Mössbauer *ex situ*.

L'étude théorique complémentaire aux résultats expérimentaux est présentée dans un troisième chapitre. Il a été question de modéliser la courbe électrochimique du matériau en décharge et de suivre l'évolution de ses magnétisations afin d'apporter des éléments de réponse comparables à l'expérience.

Bibliographie

- (1) Goodenough, J. B.; Youngsik, K. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, 22(3), 587-603.
- (2) Chang, L.; Feng, L.; Lai-Peng, M.; Hui-Ming, C. Advanced Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.* **2010**, 22(8), E28-E62.
- (3) Armand, M.; Tarascon, J. M. Building Better Batteries. *Nature.* **2008**, 451(7179), 652-657.
- (4) Ramos-Sanchez, G.; Soto, F. A.; Martinez de la Hoz, J. M.; Liu, Z.; Mukherjee, P. P.; El-Mellouhi, F.; Seminario, J. M.; Balbuena, P. B. Computational Studies of Interfacial Reactions at Anode Materials: Initial Stages of the Solid-Electrolyte-Interphase Layer Formation. *J. Electrochem. En. Conv. Stor.* **2016**, 13(3), 031002-031010.
- (5) Bagotsky, V. S. Fundamentals of Electrochemistry, 2nd edition. Wiley Interscience. Moscow, Russia. **2006**.
- (6) Tarascon, J-M. Volta to Li-ion and Beyond. Conférence annuelle SMETS *Chair*, Université Catholique de Louvain, Belgique. **2016**.
- (7) Martins, G. F. Why the Daniell Cell Works. *J. Chem. Educ.* **1990**, 67(6), 482-482.
- (8) Copeland, L. C.; Griffith, F. S. The Reaction of The Leclanche Dry Cell. *Trans. Electrochem. Soc.* **1946**, 89, 495-506.
- (9) Fetcenko, M. A.; Ovshinsky, S. R.; Reichman, B.; Young K.; Fierro, C.; Koch, J.; Zallen, A.; Mays, W.; Ouchi, T. Recent Advances in NiMH Battery Technology. *J. Power Sources.* **2007**, 165(2), 544-551.

- (10) Johnson Matthey. Johnson Matthey Battery Systems: Our Guide to Batteries. 2nd edition. Dundee, UK. **2012**.
- (11) Scrosati, B.; Schalkwijk, W. Advances in Lithium-Ion Batteries. Kluwer Academic Publications. New York, USA. **2002**.
- (12) Murphy, D. W.; Disalvo, F. J.; Carides, J. N.; Waszczak, J. V. Topochemical Reactions of Rutile Related Structures with Lithium. *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13(12), 1395-1402.
- (13) Lazzari, M.; Scrosati, B. A cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 773–774.
- (14) Stormcrow, Statista Inc. Projection of Worldwide Lithium Demand for Batteries from 2017 to 2025. Site internet: <https://www.statista.com/topics/2049/lithium-ion-battery-industry/>. Consulté le 03-09-**2017**.
- (15) Armand, M. New Electrode Material et Steel, B. Chemical Diffusion in Fast Ion Transport in Solids. Edition W. van Gool. Amsterdam, North Holland. **1973**, p.665 et p.103.
- (16) Scrosati, B. Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials. *Electrochim. Acta.* **2000**, 45(15), 2461–2466.
- (17) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature.* **2001**, 414(6861), 359-367.
- (18) Tossici, R.; Berettoni, M.; Nalimova, V.; Marassi, R.; Scrosati, B. A High-Rate Carbon Electrode for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143(3), L64-L67.
- (19) Tossici, R.; Berettoni, M.; Rosolen, M.; Marassi, R.; Scrosati, B. Electrochemistry of KC_8 in Lithium-Containing Electrolytes and Its Use in Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144(1), 186-192.

- (20) Wu, G. T.; Wang, C. S.; Zhang, X. B.; Yang, H. S.; Qi, Z.F.; He, P. M.; Li, W. Z. Structure and Lithium Insertion Properties of Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146(4), 1696-1701.
- (21) Shodai, T.; Okada, S.; Tobishima, S.; Yamabi, I. Study of $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M=Co, Ni or Cu) System for Use as Anode in Lithium Rechargeable Cells. *Solid State Ionics.* **1996**, 86–88, 785–789.
- (22) Huggins, R. Lithium Alloy Negative Electrodes Formed from Convertible Oxides. *Solid State Ionics.* **1998**, 113–115, 57-67.
- (23) Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. Tin-based Amorphous Oxide: a High Capacity Lithium-ion Storage Material. *Science.* **1997**, 276, 1395–1397.
- (24) Yang, J.; Winter, M.; Besenhard, J. O. Small Particle Size Multiphase Li-alloy Anodes for Lithium-ion Batteries. *Solid State Ionics.* **1996**, 90, 281-287.
- (25) Thackeray, M. M.; Vaughey, J. Y.; Kahaian, A. J.; Kepler, K. D.; Benedek, R. Intermetallic Insertion Electrodes Derived from NiAs-, Ni_2In - and Li_2CuSn -type Structures for Lithium-ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **1999**, 1(3-4), 111-115.
- (26) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N. Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142(5), 1431- 1435.
- (27) Guyomard, D.; Tarascon, J. M. High Voltage Stable Liquid Electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /Carbon Rocking-chair Lithium Batteries. *J. Power Sources.* **1995**, 54, 92–98.
- (28) Hayashi, K.; Nemoto, Y.; Tobishima, S.; Yamaki, J. Mixed Solvent Electrolyte for High Voltage Lithium Metal Secondary Cells. *Electrochim. Acta.* **1999**, 44, 2337-2344.

- (29) Imhof, R.; Novak, P. Oxidative Electrolyte Solvent Degradation in Lithium-Ion Batteries: an In Situ Differential Electrochemical Mass Spectrometry Investigation. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146(5), 1702-1706.
- (30) Egashira, M.; Takahashi, H.; Okada, S.; Yamaki, J. Measurement of The Electrochemical Oxidation of Organic Electrolytes Used in Lithium Batteries by Microelectrode. *J. Power Sources.* **2001**, 92, 267-271.
- (31) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, 104(10), 4303-4418.
- (32) Zhang, X.; Kostecki, R.; Richardson, T. J.; Pugh, J. K.; Ross, P. N. Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148(12), A1341-1345.
- (33) Yuping, W. Lithium-Ion Batteries, Fundamentals and Applications. Taylor & Francis Group. **2015**, Chapitre 7.
- (34) Arakawa, M.; Yamaki, J. The Cathodic Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 219, 273-280.
- (35) Chu, A. C.; Josefowicz, J. Y.; Farrington, G. C. Electrochemistry of Highly Ordered Pyrolytic Graphite Surface Film Formation Observed by Atomic Force Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144(12), 4161-4169.
- (36) Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4(4), A42-A45.

- (37) Vogdanis, L.; Martens, B.; Uchtmann, H.; Hensel, F.; Heitz, W. Synthetic and Thermodynamic Investigations in The Polymerization of Ethylene Carbonate. *Makromol. Chem.* **1990**, 191(3), 465-472.
- (38) Koch, V. R.; Dominey, L. A.; Nanjundiah, C.; Onderchen, M. J. The Intrinsic Anodic Stability of Several Anions Comprising Solvent-Free Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143(3), 798-803.
- (39) Garcia, B.; Lavallee, S.; Perron, G.; Michot, C.; Armand, M. Room Temperature Molten Salts as Lithium Battery Electrolyte. *Electrochim. Acta.* **2004**, 49(26), 4583-4588.
- (40) Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144(11), 3881-3886.
- (41) Armand, M.; Gorecki, W.; Andreani, R. 2nd International Meeting on Polymer Electrolytes. London, England. **1989**.
- (42) Fauteux, D. Polymer Electrolytes Reviews II, 212. London, England. **1989**.
- (43) Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *Nature.* **1998**, 394, 456–458.
- (44) Sata, N.; Eberman, K.; Eberl, K.; Maier, J. Mesoscopic Fast Ion Conduction in Nanometre-scale Planar Heterostructures. *Nature.* **2000**, 408, 946–949.
- (45) Tarascon, J-M.; Gozdz, A. S.; Schmutz, C.; Shokoohi, F.; Warren, P. C. Performance of Bellcore's Plastic Rechargeable Li-ion Batteries. *Solid State Ionics.* **1996**, 86–88, 49–54.
- (46) Shokoohi, F.; Warren, P. C.; Grenay, S.; Tarascon, J-M.; Gozdz, A. S.; Amatucci, G. C. 35th Power Sources Conference. Cherry Hill, USA. **1996**.

- (47) Kelly, I. E.; Owen, J. R.; Steel, B. H., Poly(ethyleneoxide) Electrolytes for Operation at Near Room Temperature. *J. Power Sources*, **1985**, 14, 13–21.
- (48) Brian, E. L.; Kyu Tae L.; Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, 22(3), 691-714.
- (49) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*. **1976**, 192(4244), 1126-1127.
- (50) Holleck, G. L.; Driscoll, J. P. Transition Metal Sulfides as Cathodes for Secondary Lithium Batteries—II Titanium Sulfides. *Electrochim. Acta.* **1977**, 22, 647-655.
- (51) Murphy, D. W.; Trumbore, F. A. The Chemistry of TiS_3 and $NbSe_3$ Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123(7), 960-964.
- (52) Whittingham, M. S. The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123(3), 315-320.
- (53) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, 104(10), 4271-4302.
- (54) Murphy, D. W.; Christian, P. A. Solid State Electrodes for High Energy Batteries. *Science*. **1979**, 205, 651-656.
- (55) Delmas, C.; Cognac-Auradou, H.; Cocciantelli, J. M.; Menetrier, M.; Doumerc, J. P. The $Li_xV_2O_5$ System: an Overview of The Structure Modifications Induced by The Lithium Intercalation. *Solid State Ionics.* **1994**, 69, 257-264.
- (56) Chandrappa, G. T.; Steunou, N.; Livage, J. Materials Chemistry: Macroporous Crystalline Vanadium Oxide Foam. *Nature*. **2002**, 416(6882), 702-702.

- (57) Dong, W.; Rolison, D. R.; Dunn, B. Electrochemical Properties of High Surface Area Vanadium Oxides Aerogels. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, 3, 457–459
- (58) Galy, J. Vanadium Pentoxide and Vanadium Oxide Bronzes—Structural Chemistry of Single (S) and Double (D) Layer $M_xV_2O_5$ Phases. *J. Solid State Chem.* **1992**, 100(2), 229-245.
- (59) Oka, Y.; Yao, T.; Yamamoto, N. Crystal Structures of Hydrated Vanadium Oxides with δ -Type V_2O_5 Layers: δ - $M_{0.25}V_2O_5 \cdot H_2O$, $M=Ca, Ni$. *J. Solid State Chem.* **1997**, 132(2), 323-329.
- (60) Murphy, D. W.; Christian, P. A.; Disalvo, F. J.; Carides, J. N. Vanadium Oxide Cathode Materials for Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126(3), 497-499.
- (61) West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Skaarup, S.; Saidi, Y.; Barker, J.; Olsen, I. I.; Pynenburg, R.; Koksang, R. Comparison of LiV_3O_8 Cathode Materials Prepared by Different Methods. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143(3), 820-825.
- (62) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J.B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15(6), 783-789.
- (63) Ozawa, K. Lithium-ion Rechargeable Batteries with $LiCoO_2$ and Carbon Electrodes: the $LiCoO_2/C$ System. *Solid State Ionics.* **1994**, 69(3-4), 212-221.
- (64) Sekai, K.; Azuma, H.; Omaru, A.; Fujita, S.; Imoto, H.; Endo, T.; Yokogawa, M. Lithium-ion Rechargeable Cells with $LiCoO_2$ and Carbon electrodes. *J. Power Sources.* **1993**, 43(1), 241-244.
- (65) Madhavi, S.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R.; Li, S. F. Y. Effect of Aluminium Doping on Cathodic Behaviour of $LiNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$. *J. Power Sources.* **2001**, 93(1–2), 156-162.

- (66) Majumder, S. B; Nieto, S.; Katiyar, R. S. Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.80}(\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ ($x=0.0$ and 0.05) Cathodes for Li-ion Rechargeable Batteries. *J. Power Sources*. **2006**, 154(1), 262–267.
- (67) Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. Synthesis of Layered LiMnO_2 as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*. **1996**, 381, 499-500.
- (68) Pistoia, G.; Antonini, A.; Zane, D. Synthesis of LiMnO_2 and its Characterization as A Cathode for Rechargeable Li Cells. *Solid State Ion*. **1995**, 78(1–2), 115-122.
- (69) Chen, R.; Whittingham, M. S. Cathodic Behavior of Alkali Manganese Oxides from Permanganate. *J. Electrochem. Soc*. **1997**, 144(4), L64-L67.
- (70) Capitaine, F.; Gravereau, P.; Delmas, C. A New Variety of LiMnO_2 with a Layered Structure. *Solid State Ionics*. **1996**, 89(3-4), 197-202.
- (71) Zhaolin, L.; Aishui, Y.; Lee Jim, Y. Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as The Cathode Materials of Secondary Lithium Batteries. *J. Power Sources*. **1999**, 81, 416-419.
- (72) Ngala, J. K.; Chernova, N. A.; Ma, M.; Mamak, M.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. The synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of The Layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Compound. *J. Mater. Chem*. **2004**, 14, 214-220.
- (73) Yoshio, M.; Noguchi, H.; Itoh, J-I.; Okada, M.; Mouri, T. Preparation and Properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a Cathode for Lithium-ion Batteries. *J. Power Sources*. **2000**, 90(2), 176-181.
- (74) Thackeray, M. M.; Johnson, C. S.; Amine, K.; Kim, J. Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries. US patent US 6677082 B2. **2004**.

- (75) Lu, Z.; MacNeil, D. D.; Dahn, J. R. Layered Cathode Materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ for Lithium-ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4(11), A191-A194.
- (76) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144(4), 1188-1194.
- (77) Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J.F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M. Electroactivity of Natural and Synthetic Triphylite. *J. Power Sour.* **2001**, 97-98, 503-507.
- (78) Gaubicher, J.; Goward, G.; Wurm, C.; Masquelier, C.; Nazar, L. F. Rhombohedral Form of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a Cathode in Li-ion Batteries. *J. Chem. Mater.* **2000**, 12(11), 3240-3242.
- (79) Azmi, B. M.; Ishihara, T.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. Vanadyl Phosphates of VOPO_4 as a Cathode of Li-ion Rechargeable Batteries. *J. Power Sources.* **2003**, 119-121, 273-277.
- (80) Liang, C. C.; Bolster, M. E.; Murphy, R. M. Metal Oxide Composite Cathode Material for High Energy Density Batteries. U.S Patent US4310609. **1982**.
- (81) Rozier, P.; Satto, C.; Galy J. The Vanadium Oxide Bronze $\text{Cu}_{2.33-x}\text{V}_4\text{O}_{11}$: Solid State Chemistry, XRD. *Solid State Sci.* **2000**, 2(6), 595-605.
- (82) Morcrette, M.; Martin, P.; Rozier, P.; Vezin, H.; Che-vallier, F.; Laffont, L.; Poizot, P.; Tarascon J-M. $\text{Cu}_{1.1}\text{V}_4\text{O}_{11}$: A New Positive Electrode Material for Re-chargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2005**, 17(2), 418-426.
- (83) Yang M-R.; Ke W-H.; Wu S-H. Improving electrochemical properties of lithium iron phosphate by addition of vanadium. *J. Power Sources.* **2007**, 165(2), 646-650.
- (84) Delmas, C.; Brèthes, S.; Menetrier, M. $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - a New Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources.* **1991**, 34(2), 113-118.

- (85) Wadsley, A. D. Crystal Chemistry of Non-Stoichiometric Pentavalent Vanadium Oxides: Crystal Structure of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Acta Cryst.* **1957**, 10, 261-267.
- (86) Patoux, S.; Richardson, T. J. Lithium Insertion Chemistry of Some Iron Vanadates. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 485–491.
- (87) Li, H.; Liu, X.; Zhai, T.; Li, D.; Zhou, H. Li_3VO_4 : A Promising Insertion Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2003**, 3, 428–432.
- (88) Jian, X. M.; Tu, J. P.; Qiao, Y. Q.; Lu, Y.; Wang, X. L.; Gu, C. D. Synthesis and Electrochemical Performance of LiVO_3 Cathode Materials for Lithium-ion Batteries. *J. Power Sources.* **2013**, 236, 33-38.
- (89) Liang, L.; Luo, J.; Chen, M.; Wang, L.; Li, J.; He, X. Synthesis and Characterization of Novel Cathode Material Li_5FeO_4 for Li-ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 6393–8.
- (90) Kanno, R.; Shirane, T.; Kawamoto, Y.; Takeda, Y.; Takano, M.; Ohashi, M.; Yamaguchi, Y. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a New Lithium Iron Oxide, LiFeO_2 , with a Corrugated Layer Structure. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143(8), 2435-2442.
- (91) Zhou, W.; Wang, Y.; Zhang, L.; Song, G.; Cheng, S. Capacitive Nanosized Spinel $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ as High-Performance Cathodes for Lithium-ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10, 5061 – 5068.
- (92) Liu, G.Q.; Zeng, C.L.; Yang, K. Study on the Synthesis and Properties of LiV_3O_8 Rechargeable Lithium Batteries Cathode. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47, 3239-3243.
- (93) Denis, S.; Baudrin, E.; Touboul, M.; Tarascon, J-M. Synthesis and Electrochemical Properties of Amorphous Vanadates of General Formula RVO_4 (R = In, Cr, Fe, Al, Y) vs. Li. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144(12), 4099-4109.

- (94) Clemens, O.; Bauer, M.; Haberkon, R.; Beck, H. P. On the Existence of LiFeVO_4 – Tales and Imagination. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1036-1044.
- (95) Wickham, D. G. The Preparation and Properties of a Lithium-Iron-Vanadium Spinel. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2545-2549.
- (96) Castro, L.; Penin, N.; Wattiaux, A.; Pechev, S.; Lebraud, E.; Carlier, D.; Darriet, J.; Dollé, M. Crystal Structure of a New Lithium Iron Vanadate. Poster for the *International Union of Crystallography Conference*. **2014**.
- (97) Benabed, Y.; Castro, L.; Penin, N.; Darriet, J.; Dollé, M. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of LiFeV_2O_7 . *Chem. Mater.* **2017**, 29, 9292-9299.

CHAPITRE II – MÉTHODOLOGIE ET PRINCIPES

Ce chapitre est consacré à la description et l'explication de toutes les méthodes, techniques et appareils utilisés dans le cadre de ce projet. Les techniques sont présentées en ordre d'apparition dans le manuscrit.

Synthèse par voie solide

L'étude du diagramme de phases relève de la chimie du solide. Pour cela, les composés d'intérêt ont été synthétisés par voie solide à partir des trois précurseurs Li_2CO_3 , V_2O_5 et Fe_2O_3 . Les réactions par voie solide consistent à faire réagir chimiquement des solides à haute température. Les réactifs sont pesés et introduits dans une jarre de zirconium en présence de billes de zirconium au SPEX© pour un broyage mécanique par boulet (*ball milling*) d'une heure. À la fin du broyage, le mélange est transféré dans un creuset de platine inerte pour traitement thermique. Ces synthèses ont été conduites sous air puisque réalisées à partir d'oxydes avec des états d'oxydation stables à la température visée. Elles sont conduites dans un four à résistance thermique Thermoline©.

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation privilégiée pour l'étude des composés totalement ou partiellement cristallins. L'état cristallin est défini par un arrangement régulier de motifs (atomes, molécules, groupe de molécules...) dans l'espace sur une longue période. Chaque cristal possède une symétrie translationnelle, il est composé d'une maille élémentaire qui se répète à l'infini [1]. La maille élémentaire prend la forme d'un parallélépipède défini par un point de la maille comme origine et trois vecteurs unitaires non coplanaires \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} comme axes qui forment trois angles α , β et γ . La forme du parallélépipède dépend de l'arrangement des points dans l'espace, en 1848 le physicien Auguste Bravais prouva qu'il était possible de représenter tous les arrangements de points possibles en seulement 14 mailles (**Figure 11**) [2].

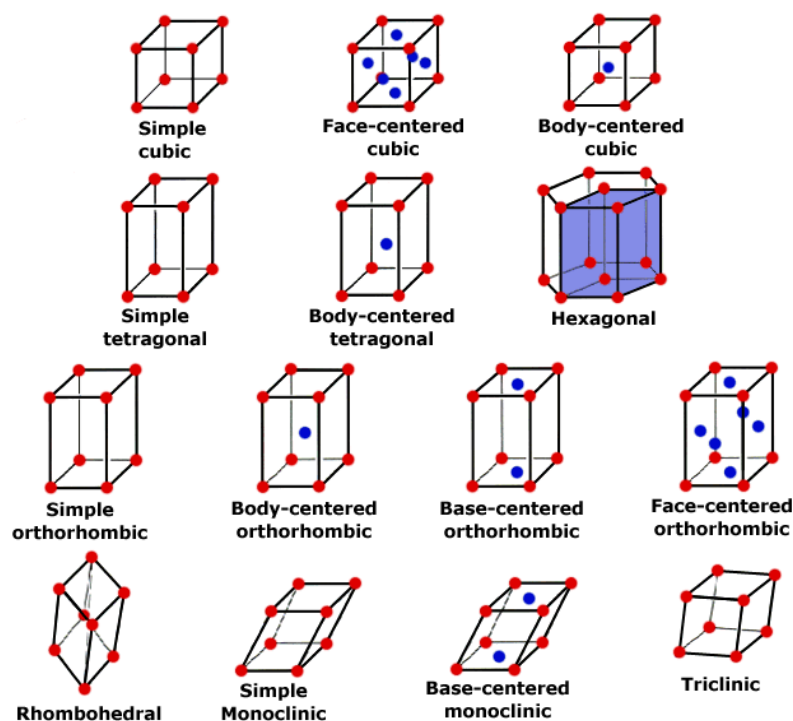


Figure 11 – Représentation schématique des 14 réseaux de Bravais. Chaque couleur est associée à des positions équivalentes [3].

Ces 14 réseaux de Bravais peuvent être catégorisés dans 7 systèmes cristallins différents présentés ci-dessous au **Tableau 2**:

Tableau 2 – Récapitulatif des 7 systèmes cristallins et de leurs paramètres de maille.

Système cristallin	Paramètres de la maille élémentaire
Triclinique	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinique	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma ; \beta \neq 90^\circ$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétragonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboédrique	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Cubique	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Dans une maille élémentaire, il est possible de décrire n'importe quel vecteur directionnel \mathbf{m} par une combinaison linéaire des vecteurs unitaires \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} de la maille selon l'équation $\mathbf{m} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, où les quantités scalaires u , v , w sont appelés indices de Miller de direction qu'on note $[uvw]$ par convention.

Par ailleurs, lorsqu'un plan coupe les axes a , b et c de la maille aux distances x , y et z respectivement, les indices de Miller de direction sont $[uvw]$ mais les indices de Miller de plan (hkl) sont utilisés pour décrire un plan et sont déterminés selon les équations:

$$h = \phi \frac{a}{x} \quad k = \phi \frac{b}{y} \quad l = \phi \frac{c}{z} \quad (2.1)$$

où le coefficient ϕ permet de faire en sorte que les nombres hkl soient des entiers relatifs qu'on note (hkl) par convention pour décrire un plan dans la maille. Les indices de Miller de direction

sont contenus dans le plan (hkl) tel que $h.u + k.v + l.w = 0$ [1]. Quelques exemples de plans (hkl) sont présentés à la **Figure 12**:

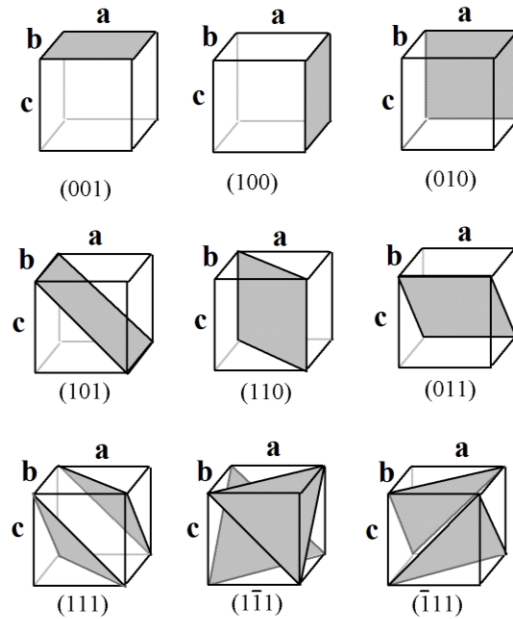


Figure 12 – Représentation de différents plans (hkl) dans une maille cubique [4].

Lorsque différents plans qui traversent une maille élémentaire sont identiques, leurs directions sont jugées équivalentes et le cristal est dit posséder une symétrie. Une opération de symétrie est une opération qui transforme un arrangement spatial initial en un autre arrangement indiscernable de l'arrangement initial. Il existe plusieurs opérations de symétrie notamment les axes de rotation, le centre de symétrie, les plans miroir, les plans de translation... etc. Certains éléments de symétrie sont caractéristiques d'un système cristallin en particulier (**Tableau 2**). Par exemple, un axe de rotation C_6 est caractéristique d'un système cristallin hexagonal. Aussi, la présence d'une combinaison précise d'éléments de symétrie dans un cristal indique le groupe d'espace dans lequel il s'inscrit. Il existe 32 groupes d'espace différents distribués dans les 7 systèmes cristallins selon leur niveau de symétrie [1].

Les mailles décrites jusque-là étaient des arrangements de points uniformes dans l'espace. En réalité, une structure cristalline est composée d'un arrangement de différents atomes associés à ces points. Un atome de fer n'est pas identique à un atome de carbone par exemple, ainsi une structure cristalline n'est pas seulement décrite par sa maille élémentaire mais aussi par le motif d'atomes qui la composent.

La diffraction des rayons X est utilisée pour décrire l'arrangement d'un motif dans une structure cristalline. Elle consiste à exposer un échantillon cristallin à un faisceau de rayons X, la diffraction repose sur la diffusion élastique des rayons X dans des directions déterminées après leur interaction avec le cristal. Selon l'arrangement des atomes dans la structure cristalline, cette diffusion élastique des rayons X donnera lieu à des interférences. Ces interférences sont régies par la loi de Bragg [5]:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.2)$$

Dans l'équation 2.2, on définit d (Å) comme la distance interréticulaire entre deux plans (hkl), θ (rad) est le demi-angle de déviation entre le faisceau incident et la direction du détecteur, λ (Å) est la longueur d'onde du rayon X, n est un nombre entier.

Pour chaque angle θ , si la loi de Bragg est respectée, l'interférence est dite constructive, comme illustré à la **Figure 13 A**. À l'inverse, si la loi de Bragg n'est pas satisfaite, l'interférence est destructive. Seules les interférences constructives apparaissent sur le patron de diffraction **Figure 13 B**.

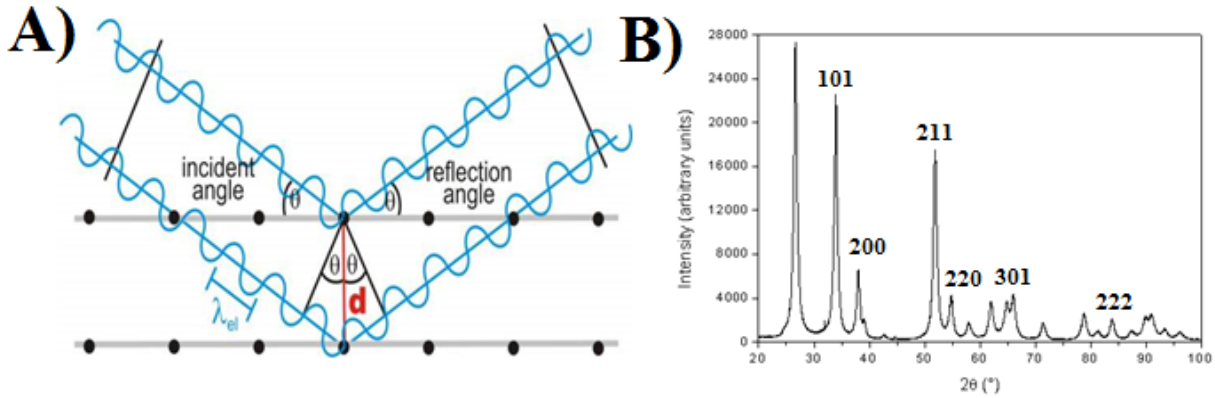


Figure 13 – A) Schéma représentatif de la loi de Bragg [6] et B) exemple du diffractogramme d'une poudre de SnO₂ pris avec une source de cuivre (CuK α $\lambda=1,54060$ Å), les familles de plans (hkl) correspondants aux pics observés sont indiqués sur le patron [7].

S'agissant d'onde, chaque interférence possède une phase et une amplitude. Ces interférences interagissent toutes entre elles en fonction de leurs phases et produisent un unique faisceau diffracté dans chaque direction de l'espace. Ce faisceau global donne lieu à un patron de diffraction défini dans l'espace réciproque. Il s'agit d'un espace dans lequel chaque maille de paramètres a , b et c dans l'espace réel est convertie en une maille réciproque de paramètres a^* , b^* et c^* (**Figure 14**). Les vecteurs unitaires a^* , b^* et c^* sont obtenus selon les équations :

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{V} \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} \quad \mathbf{b}^* = \frac{1}{V} \mathbf{c} \wedge \mathbf{a} \quad \mathbf{c}^* = \frac{1}{V} \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \quad \text{avec} \quad V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} \quad (2.3)$$

Pour résoudre la structure cristalline, il faut extraire l'information de l'espace réciproque et la convertir à l'espace réel en appliquant une transformée de Fourier [1]. Seulement, la transformée de Fourier nécessite que l'on connaisse l'amplitude et la phase du faisceau de diffraction (la combinaison des deux donne le facteur de structure F), l'amplitude est obtenue à partir des données de diffraction mais les phases ne sont pas connues, le facteur de structure ne peut donc pas être déterminé expérimentalement.

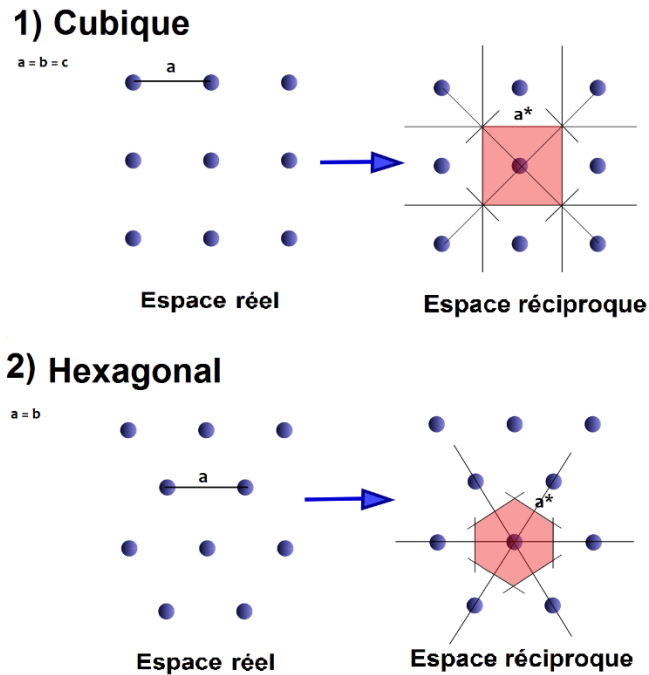


Figure 14 – Représentation schématique de la transformation d'une maille dans l'espace réel en une maille dans l'espace réciproque [8].

Plusieurs solutions ont été proposées pour déterminer le facteur de structure en contournant le problème des phases, la première a été proposée par le physicien Arthur L. Patterson [9]. La méthode de Patterson, aussi appelée méthode de l'atome lourd, repose sur le principe d'ignorer la contribution des phases et de conserver la contribution des amplitudes élevée au carré, cette méthode ne permet pas de remonter aux positions directes des atomes mais plutôt à des vecteurs interatomiques. De plus, cette méthode fonctionne sur des composés qui possèdent un atome largement plus lourd que les autres, ce qui n'est le cas que de certains composés. L'introduction de la méthode directe par Herbert Hauptman, David Sayre, Jérôme et Isabella Karle permet de remonter directement à la densité électronique de la structure cristalline en exploitant certaines corrélations statistiques de la transformée de Fourier [10]. La densité électronique, contrairement aux vecteurs atomiques, indique précisément où se trouvent les électrons dans la maille. Cette méthode nécessite néanmoins

une connaissance approximative de la composition du cristal et de son groupe d'espace. Les méthodes directes sont maintenant utilisées pour la majorité des résolutions de structure par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre.

Une fois la structure déterminée au moyen d'une des méthodes décrites, un profil de structure théorique est créé et il est affiné à l'aide de la méthode des moindres carrés afin de le rapprocher le plus possible du profil expérimental.

Diffraction des rayons X sur poudres

Il existe plusieurs modes de Diffraction des rayons X sur poudres mais la plus utilisée est la diffraction angulaire (à longueur d'onde fixe). Une poudre est un composé isotrope, elle est constituée de plusieurs cristallites à orientations aléatoires. Les rayons X ne sont plus diffractés dans la même direction, comme pour un composé anisotrope, mais dans toutes les directions autorisées par la loi de Bragg. Un cristallite induit une diffraction ponctuelle (un nœud). Un deuxième cristallite a le même réseau mais est disposé différemment dans l'espace induisant un autre nœud. La somme de tous les nœuds dans l'espace réciproque forme des disques concentriques par rapport au point $\theta = 0^\circ$. Ils sont concentriques du fait de la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident. Chaque disque correspond à une famille de plans (hkl). La maille élémentaire dans l'espace réciproque est créée par l'intersection des disques concentriques avec la sphère d'Ewald tel que présenté à la **Figure 15**. En diffraction des rayons X sur poudre, des pics sont observés plutôt que des raies. On représente les valeurs de leurs intensités en fonction de l'angle 2θ .

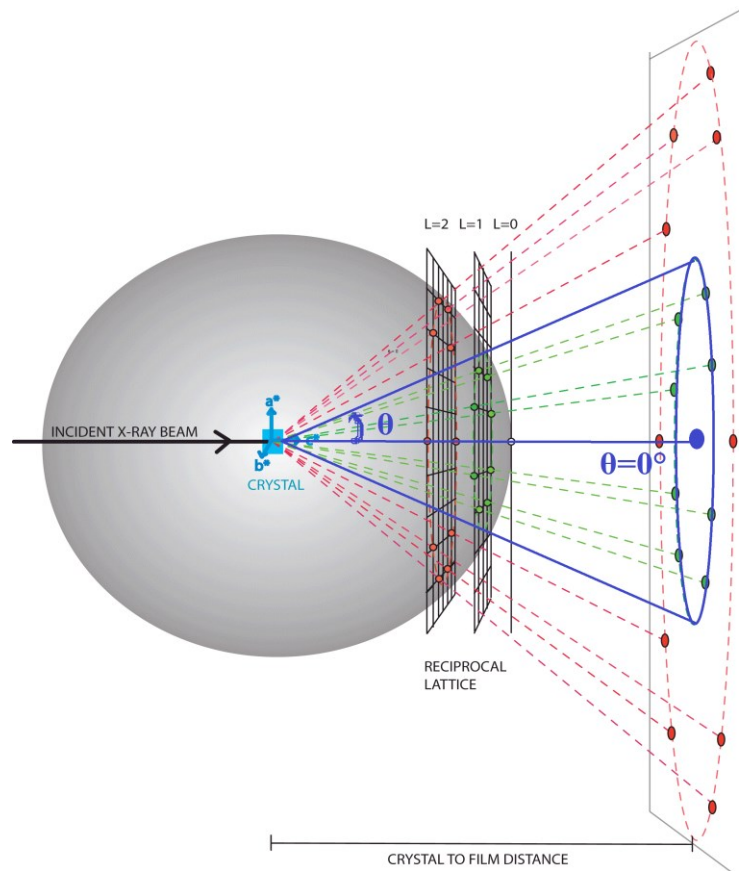


Figure 15 – Représentation schématique de la sphère d'Ewald et la formation de la maille élémentaire dans l'espace réciproque [11].

La caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée sur deux appareils selon le type d'échantillon, monocristal ou poudre:

- *Bruker Nonius KappaCCD diffractometer* équipé d'une source monochromatique de molybdène MoK_α ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) pour de la diffraction sur monocristaux.
- *Bruker D8 Advance X-ray diffractometer* équipé d'une source monochromatique de cuivre CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LYNXEYE XE-T dispersif en énergie de haute vitesse muni d'un filtre de fluorescence et de radiation K_β pour de la diffraction sur poudres.

Toutes les mesures de diffraction ont été conduites en configuration 2θ et en mode continu, à température ambiante. Pour les échantillons stables à l'air, des portes-échantillons d'aluminium ou d'acier ont été utilisés. Les électrodes issues de la décharge du composé sont sensibles à l'air. Pour être analysées par DRX, elles ont été introduites en boîte à gants dans une cellule DRX *ex situ* / *in situ* / *in operando* hermétique, portable et réutilisable développée avec l'aide de l'atelier mécanique de l'Université de Montréal. Elle est constituée d'un support en acier inoxydable qui contient un habitacle isolé hermétiquement à l'aide de joint d'étanchéité. L'électrode est maintenue entre un piston et une fenêtre en Béryllium de 250 μm d'épaisseur, à travers laquelle l'atténuation des rayons X est limitée, qui permet d'analyser l'électrode avec un signal satisfaisant, tout en la protégeant de l'air et de l'humidité (**Figure 16**). Elle possède un mécanisme similaire à la cellule de Le Riche, commercialisée par Bruker® [12]. Le support extérieur est conçu pour être fixé sur le support rotatif du diffractomètre Bruker® *Advance* D8 mais peut s'adapter à plusieurs types de diffractomètres. La cellule est présentement en cours de d'amélioration pour des analyses par DRX *in situ*.

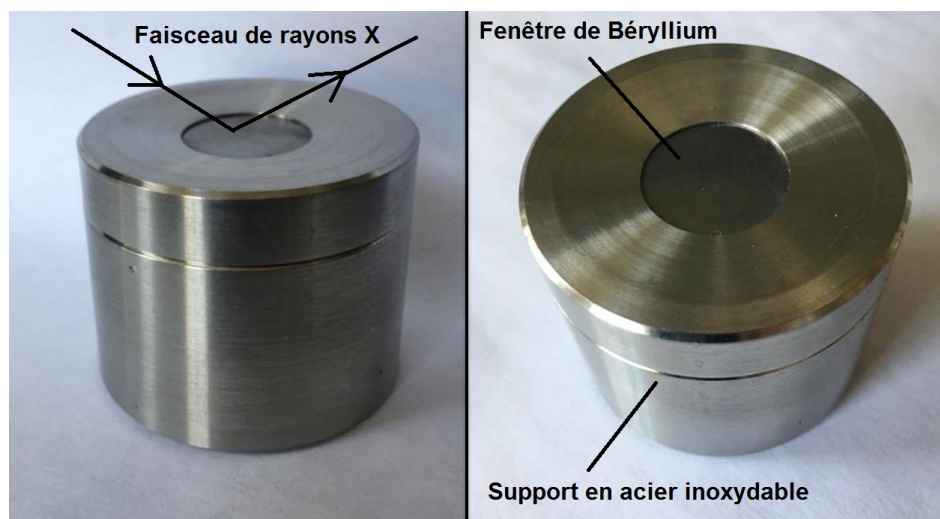


Figure 16 - Photos de la cellule pour l'analyse par DRX *ex situ* sous atmosphère inerte des électrodes pendant la décharge.

Les structures cristallines ont été résolues en utilisant la méthode de minimisation à moindres carrés de SHELXS97 [13] puis affinées avec le logiciel OLEX2© [14] en utilisant les packages Jana2006© [15] et XL© [16] à partir des données collectées sur monocristal. Les données de diffraction ont été traitées avec le logiciel EVA© [17].

Affinement Rietveld

L'affinement structural par la méthode Rietveld [18] est une méthode d'analyse quantitative de phase. Elle utilise les données fournies par une mesure DRX; comme la position, l'intensité et la largeur des pics, pour calculer un profil théorique de diffraction. Ce profil est ensuite utilisé comme point de départ pour un ajustement itératif du diffractogramme expérimental. L'ajustement consiste en la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de la différence entre les intensités théoriques calculées et observées par DRX [18].

La première étape de l'affinement Rietveld est un affinement structural sans contrainte de maille [19] dite méthode de Le Bail (*Full pattern matching*) qui consiste à affiner le profil des raies (position et largeur) et les paramètres de maille sans considérer les intensités des pics (une valeur arbitraire de 1 000 ua est attribuée à toutes les intensités). La forme des pics est décrite par la fonction pseudo-Voigt (pV) qui est définie par une somme de fonctions Gaussienne (G) et Lorentzienne (L) selon l'équation :

$$pV = (1 - \eta)L + \eta G \quad (2.4)$$

η est un facteur de normalisation entre 0 et 1. La fonction Gaussienne est modulables à partir des paramètres U, V, W, Z et la fonction Lorentzienne à partir des paramètres X et Y. Selon les équations [20]:

$$HG = \frac{(U \tan 2\theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos 2\theta})}{2} \quad (2.5)$$

$$HL = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.6)$$

HG représente la largeur à mi-hauteur de la composante Gaussienne du pic et HL celle de la composante Lorentzienne en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Les paramètres U et X sont associés aux défauts, Y et Z à la taille et les paramètres V et W à l'instrument.

Ces paramètres sont modulés jusqu'à obtenir le diffractogramme théorique le plus proche du diffractogramme expérimental. Pour mesurer le processus de convergence entre les deux, plusieurs facteurs d'accord cristallographiques peuvent être utilisés notamment le χ^2 qui est calculé selon l'équation:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.7)$$

Il s'agit d'un rapport de carrés entre les deux facteurs R. Le facteur R_{wp} est associé au profil du poids statistique (*weight profile factor*) et il est défini comme :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2}} \times 100\% \quad (2.8)$$

Le facteur R_{exp} représente le facteur attendu (*expected factor*), il est associé à la qualité de la mesure et est défini dans l'équation:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2}} \times 100\% \quad (2.9)$$

$y_{i(obs)}$ et $y_{i(calc)}$ sont les intensités observées et calculées en tout point i du diffractogramme, w_i représente le poids statistique au point i . N est le nombre total des observations i , P est le nombre de paramètres à ajuster et C est le nombre de contraintes appliquées lors de l'ajustement. Généralement, le terme $N-P+C$ est dominé par N .

La première étape permet de déterminer les paramètres de maille a , b , c , α , β et γ . La deuxième étape permet de déterminer les positions atomiques et de remonter à la structure de l'échantillon en intégrant les intensités de pics observées. Elle consiste à placer les atomes dans la maille préalablement déterminée par affinement structural sans contrainte de maille. Le facteur d'échelle, la position des atomes, le taux d'occupation des atomes à chaque position, le déplacement thermique isotropique et anisotropique des atomes sont les paramètres à moduler lors de l'affinement Rietveld pour ajuster le modèle théorique au modèle expérimental et remonter à la structure.

L'affinement structural sans contrainte de maille et l'affinement Rietveld sont effectués avec le programme WinplotR© [21] du logiciel FullProfSuite© [22].

Pycnométrie hélium

La pycnométrie hélium est une technique qui mesure le volume d'hélium déplacé par la masse connue d'un échantillon solide, pour nous permettre de remonter à sa masse volumique. Il s'agit d'introduire de l'hélium pur à une pression donnée dans une enceinte de référence. La

mesure de la pression dans l'enceinte contenant l'échantillon lorsque le gaz est détendu nous permet de déterminer le volume de l'échantillon en utilisant la relation de Mariotte [23]:

$$V_E = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (2.10)$$

V_1 est le volume de l'enceinte de référence, V_0 est le volume de l'enceinte de mesure, V_E est le volume de l'échantillon, P_1 est la pression du gaz dans l'enceinte de référence, P_2 la pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure.

Calorimétrie Différentielle à Balayage

Une analyse thermique par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) a été conduite afin d'étudier le comportement de nos composés en fonction de la température. Un appareil DSC mesure la différence d'échange de chaleur entre un composé et une référence. La technique est fondée sur le principe que chaque transition physique est accompagnée d'une consommation de chaleur si elle est endothermique ou d'une production de chaleur si elle est exothermique.

Quelques milligrammes du composé sont introduits dans une nacelle alors qu'une nacelle vide fait office de référence. Les deux nacelles perçoivent un même flux de chaleur. Lorsque l'échantillon fait l'objet d'une transition, il produit ou consomme de la chaleur, et l'appareil va devoir fournir une quantité différente de chaleur pour maintenir la température du composé au même niveau que celle de la référence. Cette différence d'échange de chaleur est enregistrée sur un thermogramme (**Figure 17**) qui présente la capacité calorifique en fonction

du temps ou de la température. Cette technique permet d'observer les transitions de phases telles que la fusion, la recristallisation ou la transition vitreuse.

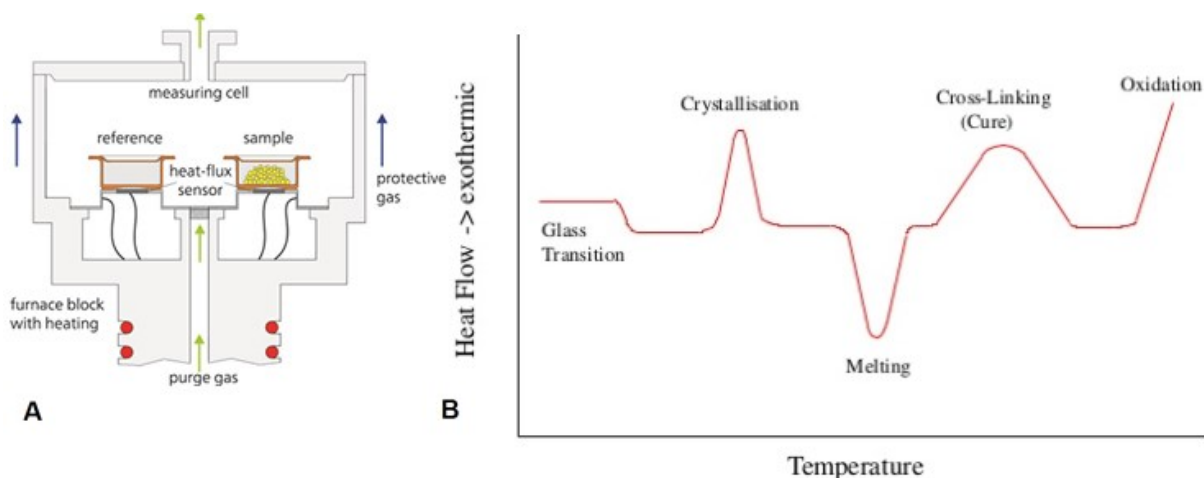


Figure 17 - A) Schéma explicatif d'un appareil DSC [24] B) Exemples de transitions visibles sur un thermogramme DSC [25].

L'appareil utilisé est un *Qseries Simultaneous DSC-TGA calorimeter (SDTQ600©)*. Les échantillons ont tous été introduits dans une nacelle de platine et analysés à l'air et sous atmosphère inerte d'azote. Les données ont été collectées et traitées avec l'interface *TA Universal Analysis©*.

Assemblage de batteries

Notre composé est mis en forme d'électrode puis intégré dans une pile bouton en tant qu'électrode positive afin d'en explorer le comportement électrochimique. Le montage de la pile bouton joue un rôle important dans la capacité et la durée de vie d'une batterie. Un mauvais montage peut engendrer un court-circuit et une exposition à l'air/H₂O menant inévitablement à un mauvais comportement de la batterie. Pour cela il est nécessaire de s'assurer d'un montage

précis et minutieux des cellules. Pour mettre en forme le matériau en électrode, il est question de mélanger une masse donnée de poudre du matériau, dite matière active, 11 wt% de carbone et 8 wt% d'une solution de polyvinylidènefluorure (PVDF) à 2,5% dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Le carbone est un bon conducteur et permet de réduire la résistivité de l'électrode. Le PVDF joue le rôle de liant, il permet de faire adhérer la poudre à la surface du collecteur de courant et d'assurer un contact permanent entre le collecteur, le carbone et la matière active. Le NMP quant à lui assume le rôle de solvant, il permet de solubiliser le PVDF dans lequel on disperse le carbone et la matière active pour une enduction homogène [26].

Après un mélange rigoureux à l'aide de rouleaux mélangeurs, le mélange obtenu est déposé sur le collecteur de courant; un film d'aluminium recouvert de carbone, en utilisant la technique *Doctor Blade* de manière à contrôler l'épaisseur de la couche. Le film est ensuite séché dans une étuve sous vide à 80 °C pour en extraire le NMP. Une fois sec, le film est découpé en disques de 14 mm de diamètre. Chaque disque constitue une électrode à assembler dans une pile bouton.

L'assemblage d'une pile bouton se fait en boîte à gants, sous atmosphère inerte et est présenté à la **Figure 18**. L'électrode négative utilisée est une électrode de lithium métallique. Quant à l'électrolyte, il s'agit du sel de lithium inorganique LiPF_6 à une concentration de 1 M dans un mélange de solvants organiques carbonate d'éthylène et carbonate de diéthyle (EC/DEC) avec un rapport volumique de 1:2. Le séparateur, qui empêche les deux électrodes d'entrer en contact, est un disque Celgard 2400 de 25 μm d'épaisseur et de 18 mm de diamètre. La pile bouton est finalement scellée sous pression pour être fonctionnelle.

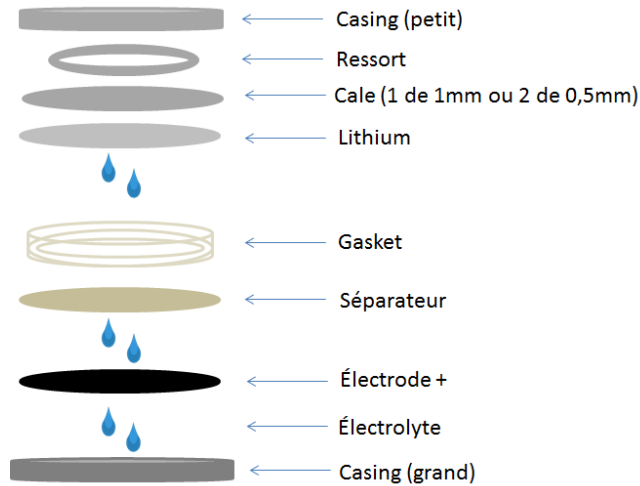


Figure 18 - Schéma de l'assemblage d'une pile bouton [27].

Tests électrochimiques

Les batteries à ions lithium sont des systèmes de stockage faradique. Le courant généré dans ces systèmes est dit faradique, il est associé au transfert de charge entre les électrodes qui accompagne une réaction d'oxydoréduction. L'évolution du système obéit à la loi de Faraday tel que :

$$Q = \frac{It}{m} \quad (2.11)$$

Q étant la capacité (mA.h/g), I l'intensité de courant (mA), t le temps (h) et m la masse de la matière active (g). De laquelle on peut extraire la quantité d'ions n^{z+} insérée selon l'équation:

$$\frac{x}{z} = \frac{Q \cdot 3600 \cdot M}{F} \quad (2.12)$$

x étant le nombre d'électrons transférés par mole de matériau, z la charge de l'ion, dans notre cas il s'agit de Li^+ donc $z = 1$, Q la capacité du matériau (A.h/g), F la constante de Faraday (96 485,33 C/mol) et M la masse molaire du matériau (g/mol).

Le courant faradique pouvant être généré dépend de la différence de potentiel électrochimique définie par la nature des couples d'oxydoréduction présents dans la cellule selon la loi d'Ohm:

$$\text{ddp} = I.Z \quad (2.13)$$

ddp est la différence de potentiel (V), I est le courant faradique (A) et Z l'impédance (Ω ou V/A).

Le potentiel de chaque matériau est associé à sa structure de bandes. L'application d'un courant implique le transfert d'électrons qui peut modifier la structure de bande et son remplissage et, par conséquent, le potentiel du matériau.

Le potentiel et le courant sont ainsi les deux grandeurs généralement utilisées pour la caractérisation des systèmes électrochimiques. Pour observer ces grandeurs, on utilise dans le cadre de ce projet la méthode de cyclage galvanostatique et la méthode PITT (*Potentiostatic Intermittent Titration Technique*). Le cyclage galvanostatique consiste en l'application d'un courant constant pendant le cyclage et d'observer la réponse du système en termes de potentiel. Pendant la décharge, le courant est appliqué dans le sens inverse du courant appliqué pendant la charge. La valeur absolue du courant appliqué, divisé par son unité de masse (i.e. A/g), définit la vitesse de cyclage de la batterie. Cette vitesse est notée C/n (pour la charge) et D/n (pour la décharge) où n renvoie au nombre d'heures nécessaire pour insérer/désinsérer un lithium. Par exemple: un régime D/100 consiste à insérer un lithium en

100 heures. La valeur du courant à appliquer est déterminée en fonction de la vitesse de cyclage désirée.

La loi de Faraday (2.11) permet d'observer la réponse en potentiel en fonction du temps qu'on appelle chronopotentiométrie, ou en fonction du nombre d'ions lithium insérés (2.12). Il est ainsi possible de tracer les courbes de charge/décharge de la cellule électrochimique comme illustré dans la **Figure 19**.

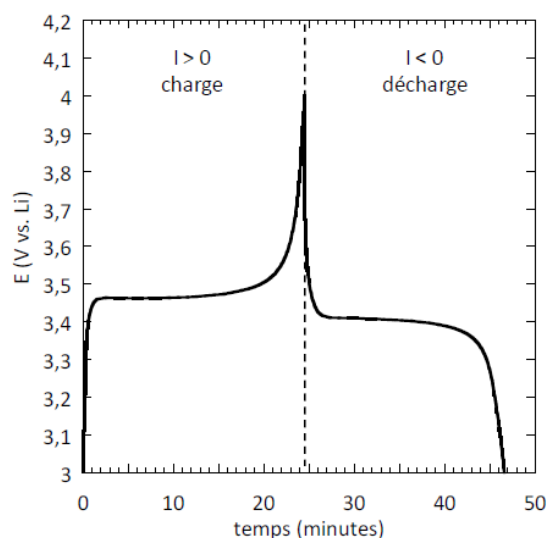


Figure 19 - Exemple d'une chronopotentiométrie (cyclage galvanostatique) présentant la charge et la décharge d'une pile bouton entre 4,0 et 3,0 V à une vitesse de 2,4C (un lithium désinséré en 25 minutes) pour la charge et 2,4D pour la décharge [28].

La méthode PITT a été introduite il y a 40 ans pour réaliser une caractérisation thermodynamique et cinétique d'alliages métalliques comme LiAl [29], elle a ensuite été utilisée pour étudier l'insertion du lithium dans les électrodes positives et négatives des batteries à ions lithium [30]. Elle repose sur le principe d'imposer un faible saut de potentiel ΔE à la cellule pendant un laps de temps et d'observer la réponse du système en terme de courant (**Figure 20**). Le passage au saut de potentiel suivant se fait lorsque la réponse en courant atteint une valeur limite préalablement désignée. Cette valeur détermine la vitesse du cyclage en PITT.

Cette méthode laisse le temps à la cellule de s'équilibrer à chaque saut de potentiel et lui permet d'être constamment proche de l'équilibre thermodynamique.

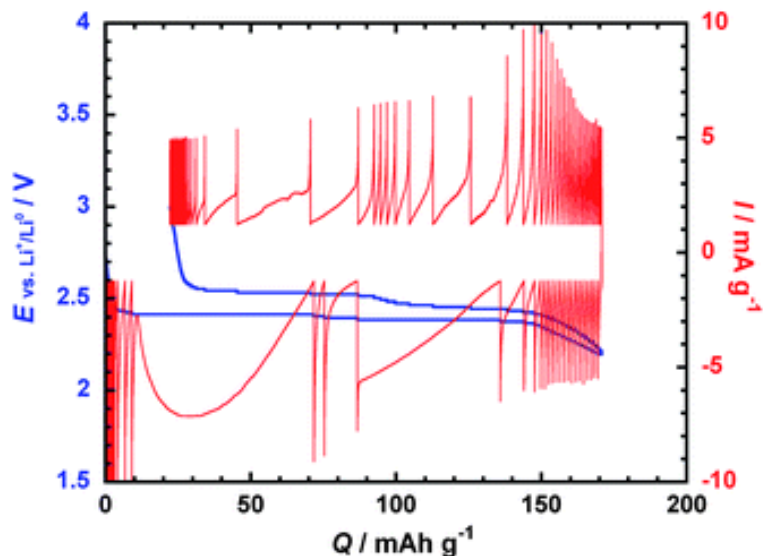


Figure 20 - Courbe électrochimique de l'oligomère N,N'-diallyl-2,3,5,6-tetraketopiperazine (o-AP) cyclée avec la méthode PITT entre 3,0 V et 2,2 V. Un saut de potentiel de 10 mV est appliqué avec un courant limite correspondant à $C/200$. Les sauts de potentiel et la réponse en courant sont présentés en fonction de la capacité [31].

Tous les tests électrochimiques ont été conduits à une température de 30 °C au moyen d'un potentiostat VMP *multichannel* de Bio-Logic Science Instruments©. Le potentiostat permet de programmer les séquences de charges/décharges des batteries, de contrôler les conditions de cyclage et d'observer le comportement électrochimique des batteries en temps réel [32].

Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet de déterminer l'état d'oxydation de certains métaux de transition dans un cristal. Elle utilise l'absorption des rayons gamma par les noyaux

atomiques. Lorsqu'un noyau atomique libre absorbe un photon gamma, il émet à son tour un photon gamma mais cette fois avec moins d'énergie (la perte d'énergie est issue du mouvement de recul de ce noyau). Par conséquent, la différence d'énergie entre absorption et émission devient si grande que les raies d'absorption et d'émission ne se recouvrent plus. La caractérisation par Mössbauer est impossible dans ces conditions. Par contre, dans un réseau cristallin les atomes ne sont pas libres et leur mouvement de recul est restreint par certaines conditions. Pour que la perte d'énergie par recul soit autorisée dans un cristal, elle doit être un multiple de l'énergie d'un mode de vibration de ce cristal (qu'on appelle phonon). Ainsi, cette perte d'énergie n'a d'autre choix que de prendre la forme d'un phonon. À l'échelle du cristal, l'énergie du phonon s'additionne à l'énergie d'émission gamma et la perte d'énergie devient donc négligeable. En fin de compte, l'énergie émise redevient égale à l'énergie absorbée. On peut grâce à cela caractériser un noyau à partir des raies d'émission gamma que l'on observe puisqu'elles sont identiques à ses raies d'absorption [33].

Pour observer un atome dans une structure par Mössbauer, il faut absolument que la source utilisée soit identique à l'isotope de cet atome. Si la source et l'atome analysé sont dans l'exact même environnement, l'absorption des rayons gamma se fera et une raie sera observée. Par contre, si l'environnement de l'atome que l'on analyse est dans un environnement différent, alors ses vibrations vont légèrement changer et il devient nécessaire de moduler le rayon gamma afin d'obtenir l'exacte même énergie de vibration et pouvoir observer une raie. La modulation des rayons gamma se fait avec précision en utilisant l'effet Doppler. C'est cette différence d'énergie entre la source et l'atome analysé qui permet de déterminer l'environnement et l'état d'oxydation de ce dernier. Il est alors possible d'établir un spectre des raies d'émission de l'atome en fonction d'une fenêtre de fréquences gamma produites par la source (**Figure 21**). Des emplacements différents des raies d'un même élément renvoient à la présence de cet élément dans plusieurs environnements différents [32].

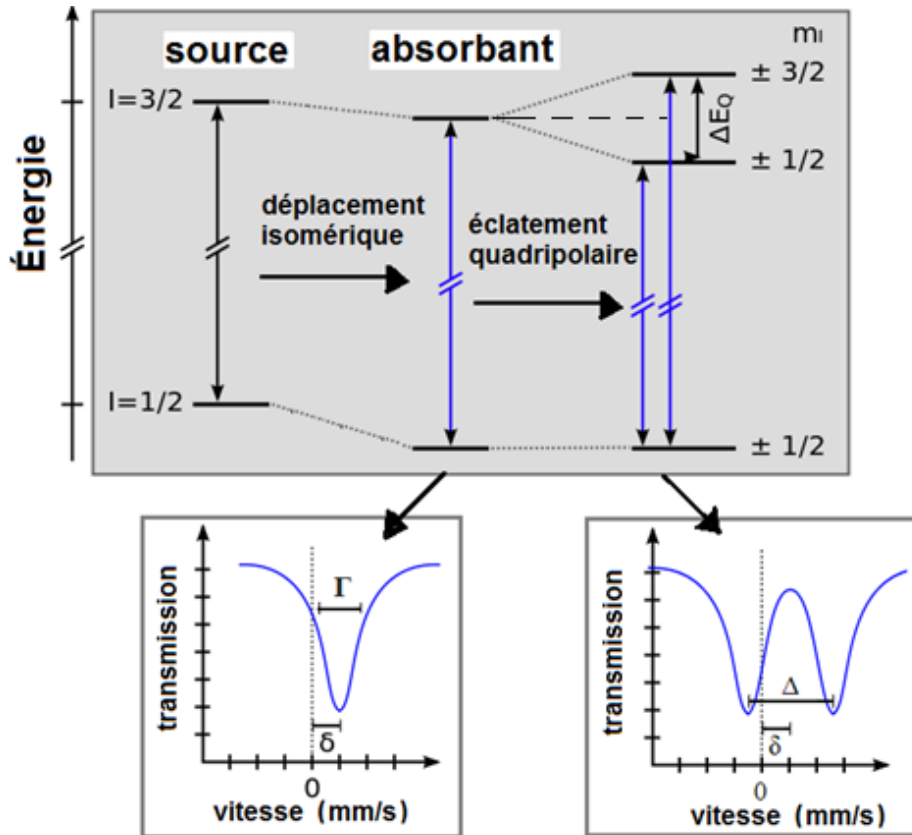


Figure 21 – Représentation schématique de la largeur à mi-hauteur, du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire sur le spectre Mössbauer d'un échantillon de ^{57}Fe [34].

La spectroscopie Mössbauer nécessite comme source un élément radioactif qui peut se désintégrer pour produire l'isotope voulu avec une durée de vie suffisante pour effectuer la mesure. Seize éléments du tableau périodique peuvent servir de source de rayons gamma incluant le Cobalt 57, l'Étain 121, l'Antimoine 119 et l'Iode 129. Ces éléments permettent d'analyser d'autres éléments actifs au Mössbauer, comme une source de Cobalt 57 donne l'isotope Fer 57, il s'agit en grande partie des métaux de transition et des lanthanides. Leur présence très fréquente dans les cristaux en général fait de la spectroscopie Mössbauer une technique très répandue.

Les mesures Mössbauer ont été conduites à l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux du CNRS en France par les docteurs Alain Wattiaux et Mathieu Duttine. Un spectromètre en transmission HALDER© à accélération constante a été utilisé, mettant en œuvre une source de Cobalt (^{57}Co) sur une matrice de Rhodium. Les échantillons de poudres et d'électrodes sont placés dans un porte-échantillon étanche en laiton, entre deux fenêtres de mylar. Les spectres sont enregistrés à température ambiante. La concentration de fer dans les électrodes étant faible (moins de 10 mg de fer par cm^2 d'électrode), les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés. Cette approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des divers sites du fer (**Figure 21**):

- Le déplacement isomérique (δ): nous renseigne sur la structure électronique de l'élément actif notamment son spin et sa coordinence. Ils sont rapportés au fer α à 293 K.
- L'éclatement quadripolaire (Δ): renvoie à la déformation de la configuration de l'élément actif et de ses voisins immédiats. Par exemple, la déformation d'un octaèdre de fer.
- La largeur à mi-hauteur (Γ): renseigne sur la distribution de l'éclatement quadripolaire.
- Le pourcentage d'occupation ($\%$) du site par l'atome actif.

Les spectres sont déconvolués et traités en combinant la méthode non-linéaire des moindres carrés et la technique de la transformée de Fourier rapide [35]. Les calculs des spectres sont réalisés en deux étapes à l'aide de deux programmes de calcul. La première méthode permet d'ajuster les spectres à base de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont affinées pour déduire les paramètres hyperfins δ , Δ , Γ et $\%$. La seconde méthode permet de décomposer les spectres en termes de distribution de paramètres

hyperfins $P(\Delta)$ et $P(B)$ par la méthode Hesse-Rubartsch [36] en utilisant le logiciel WinNormos® [37] (Wissenschaftliche Elektronik GmbH) ainsi que des programmes développés au sein du CNRS. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés désordonnés pour lesquels il existe une large distribution d'environnements possibles. Ceci traduit par des raies de largeur importante s'écartant d'un profil lorentzien sur le spectre. Lors de cette méthode, la largeur de raie à mi-hauteur (Γ) est fixée entre 0,40 et 0,25 mm/s. Les déplacements isomériques (δ) sont déduits de la première méthode de calcul. À partir du spectre expérimental, la distribution d'éclatements quadripolaires $P(\Delta)$ et de champs hyperfins $P(B)$ est extraite pour chaque espèce de fer. Enfin, les pourcentages relatifs sont affinés pour chaque distribution.

Bibliographie

- (1) Borhardt-Ott, W. Crystallography, an Introduction. Springer. New York, USA. **2008**.
- (2) Bravais, A. Mémoire sur Les Systèmes Formés par Les Points Distribués Régulièrement sur un Plan ou Dans L'espace. *J. Ecole Polytech.* **1850**, 19, 1–128.
- (3) Pietrovito, A.; Davies, P. University of Pennsylvania, Chemistry Dept. CHEM 101 (SEAS) General Chemistry for Engineers. Site Internet: <http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem.html>. Consulté le 17-09-**2017**.
- (4) Wikimedia Foundation. Indices de Miller et Indices de Direction. Site Internet: <http://fr.academic.ru/dic.nsf/frwiki/817538>. Consulté le 17-09-**2017**.
- (5) Eberhart, J.P. Méthodes Physiques D'étude des Minéraux et Des Matériaux Solides: Diffraction des Rayons X des Électrons, des Neutrons, Microscopie Électronique à Transmission, à Balayage, Spectrométrie des Rayons X, des Électrons, des Ions. Édition Doin. Paris, France. **1976**.
- (6) Krumeich, F. ETH Zürich. Bragg's Law of Diffraction. Site Internet: <http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>, Consulté le 17-09-**2017**.
- (7) Wang, H.; Li, Bo.; Gao, J.; Tang, M.; Feng, H.; Li, J.; Guo, L. SnO₂ Hollow Nanospheres Enclosed by Single Crystalline Nanoparticles for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, 14(16), 5177-5181.
- (8) Howling Pixel. Sound Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Site Internet: https://howlingpixel.com/wiki/Sound_amplification_by_stimulated_emission_of_radiation. Consulté le 17-09-**2017**.

- (9) Paterson, A. L. A Fourier Series Method for The Determination of The Components of Interatomic Distances in Crystals. *Phys. Rev.* **1934**, 46(5), 372-376.
- (10) Sayre, D. The Squaring Method: a New Method for Phase Determination. *Acta Cryst.* **1952**, 5(1), 60-65.
- (11) Cascio, D.; Sawaya, M.R. University of California in Los Angeles. Structural Molecular Biology Laboratory, ChemM230D. Cryo-crystallography and Data Collection. Site Internet: <http://people.mbi.ucla.edu/sawaya/m230d/Data/data.html>. Consulté le 02-09-**2017**.
- (12) Leriche, J. B.; Hamelet, S.; Shu, J.; Morcrette, M.; Masquelier, C.; Ouvrard, G.; Zerrouki, M.; Soudan, P.; Belin, S.; Elkaïm, E.; Baudalet, F. An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157(5), A606-10.
- (13) Sheldrick G. M., SHELXS97. University of Gottingen, Gottingen, Germany. **1997**.
- (14) Dolomanov O.V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K. and Puschmann H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339-341.
- (15) Petricek V. and Ducek M., JANA2000. Institute of Physics, Prague, Czech Republic. **2000**.
- (16) Sheldrick G. M., A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
- (17) Bruker®. EVA Software- The Next Era in Phase Analysis. Site Internet: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/overview.html>. Consulté le 29-09-**2017**.
- (18) Rietveld, H. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2(2), 65-71.

- (19) Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. Ab-initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-ray Powder Diffraction. *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23(3), 447-452.
- (20) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hasting, J. M. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-Ray Data of Al₂O₃. *J. Appl. Cryst.* **1987**, 20, 79-83.
- (21) Roisne, T.; Rodriguez-Carvajal, I. J. A Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis. Materials Science Forum, 7th European Powder Diffraction Conference, 118-123. **2000**.
- (22) Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Proceedings of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography. Toulouse, France. **1990**, 127.
- (23) Shea, J. Apparatus for Measuring Volumes of Solid Materials. US patent US 2667782A. **1954**.
- (24) Netzsch®. DSC 214 Polyma - La solution système pour la caractérisation efficace des polymères. Site Internet: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/produits-solutions/calorimetrie-differentielle-a-balayage/dsc-214-polyma/>. Consulté le 20-08-**2017**.
- (25) Hohne, G.; Hemminger, W.; Flammersheim H. Differential Scanning Calorimetry. 2nd Edition, Springer, New York. **2003**.
- (26) Talebi-Esfandarani, M.; Rousselot, S.; Gauthier, M.; Sauriol, P.; Duttine, M.; Wattiaux, A.; Liu, Y.; Sun, A. X.; Liang, G.; Dollé, M. Control of The LiFePO₄ Electrochemical Properties Using Low-Cost Iron Precursor in a Melt Process. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, 20(12), 3481-3490.

- (27) Rousselot, S. Schéma de L'assemblage D'une Pile Bouton, LCES, Université de Montréal. Montréal, Canada. **2016**.
- (28) Come, J. Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d'énergie. Thèse de Ph.D. en Sciences et Génie des Matériaux. Paul Sabatier - Université Toulouse III, France. **2012**.
- (29) Wen, J. C.; Boukamp, B. A.; Huggins, R. A.; Weppner, W. Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl". *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126(12), 2258-2266.
- (30) Aurbach, D. Potentiostatic and Galvanostatic Intermittent Titration Techniques. Édition Levi and Doron. **2012**.
- (31) Geng, J.; Bonnet, J-P.; Renault, S.; Dolhem, F.; Poizot, P. Evaluation of Polyketones with N-Cyclic Structure as Electrode Material for Electrochemical Energy Storage: Case of Tetraketopiperazine Unit. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3(12), 1929-1933.
- (32) EC-Lab, EC-Lab Software: Techniques and Applications. Version 10.1. **2011**.
- (33) Evans, D. Royal Society of Chemistry. Mössbauer Spectroscopy Group. Mössbauer Spectroscopy. Site Internet: <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/intro.asp>. Consulté le 23-08-**2017**.
- (34) Gubler, J. Isomer Shift and Quadrupole Splitting with iron 57. Energy Levels and Schematic Spectra. **2012**.
- (35) Tomas, Z. CONFIT2000 version 4.12.2: Mössbauer spectra fitting. Site internet: <http://www.ipm.cz/group/emp/confita.html>. Consulté le 11-02-2018.
- (36) Hesse, J.; Rübartsch, A. Model Independent Evaluation of Overlapped Mössbauer Spectra. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1974**, 7, 526-532.

(37) WissEI - Wissenschaftliche Elektronik GmbH. WinNormos®. Site internet: http://www.wissel-gmbh.de/index.php?option=com_content&task=view&id=55&Itemid=116. Consulté le 11-02-2018.

CHAPITRE III – EXPLORATION DE LA STRUCTURE ET DES
PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DE LiFeV_2O_7

Résumé

La structure du composé nouvellement synthétisé LiFeV_2O_7 a été résolue et affinée à partir des données collectées sur monocristal et poudre par diffraction des rayons X. La phase cristallise dans le groupe monoclinique et non centrosymétrique Cc ($n^\circ 9$). La structure est décrite comme étant à couche alternant des feuillets $(\text{Li,Fe})\text{-O}$ et des chaînes V-O perpendiculaires à la direction $[101]$. Des cavités hexagonales sont formées par les feuillets menant à la création de tunnels, parallèles à la direction $[201]$, dans lesquels sont retrouvés les atomes de vanadium. La formation de groupements originaux $(\text{V}_4\text{O}_{14})^{8-}$ est observée en association avec des groupements pyrovanadates $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$ plus communs. Ces deux groupements s'alternent parallèlement à la direction $[-101]$. LiFeV_2O_7 présente une insertion/désinsertion réversible des ions lithium. La capacité théorique du composé pour l'insertion du lithium est de $97 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. Lorsque le composé est cyclé entre $3,50 \text{ V}$ et $2,35 \text{ V}$ versus Li^+/Li , la courbe électrochimique présente une capacité initiale de $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ avec une rétention de 85% de cette capacité après 60 cycles. Aucune preuve de la formation de Fe^{4+} à haut potentiel n'a été observée. Ce composé, tel que préparé, est la première phase issue du diagramme ternaire $\text{Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ à présenter une activité électrochimique.

Les résultats présentés dans cet article ont été obtenus avec la participation de Laurent Castro, qui a synthétisé le monocristal, Nicolas Penin et Jacques Darriet, qui ont caractérisé le monocristal par DRX ainsi que Mickael Dollé, qui a supervisé le travail en laboratoire et la rédaction de l'article.

L'article est présentement publié dans le journal *Chemistry of Materials* (*Chem. Mater.* **2017**, *29*, 9292-9299, DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03271).

Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of LiFeV_2O_7

Y. Benabed[†], L. Castro[‡], N. Penin[‡], J. Darriet[‡], M. Dollé^{**‡}

[†] Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Solids, Département de Chimie, Université de Montréal, Montreal, Québec, Canada H3C 3J7.

[‡] CNRS, Université Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, 33600 Pessac, France.

Corresponding author email: mickael.dolle@umontreal.ca

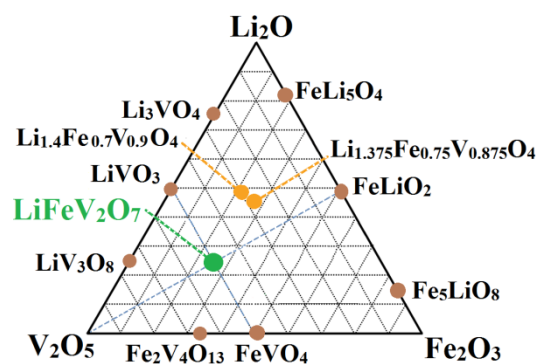


Figure 22 – Table of contents.

Abstract

The structure of a novel compound, LiFeV_2O_7 , has been determined from single-crystal X-ray diffraction data. The phase crystallizes in the non-centrosymmetric monoclinic Cc space group. The structure can be described as a layered type compound alternating (Li,Fe)-O sheets and V-O chains that are perpendicular to the [101] direction. Within the (Li, Fe)-O sheets, “hexagonal” holes are formed and assembled into tunnels running parallel to the [201] direction and hosting the vanadium atoms. Original $(\text{V}_4\text{O}_{14})^{8-}$ strings are observed within the structure in association with well-known $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$ pyrovanadate units. Both units alternate parallel to the [-101] direction. LiFeV_2O_7 displays a reversible insertion-deinsertion mechanism for Li^+ ions. The theoretical capacity for the insertion of one Li^+ into LiFeV_2O_7 reaches 97 mA.h/g. When the compound is cycled between 3.50 V and 2.35 V versus Li^+/Li , the electrochemical curve displays an initial capacity of 100 mA.h/g with 85% of this capacity retained after 60 cycles. No evidence for the formation of Fe^{4+} upon oxidation to a high voltage was observed. LiFeV_2O_7 represents the first reported phase in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ ternary diagram with electrochemical activities.

Introduction

With the ongoing fossil fuel crisis, renewable energies are considered to be the best candidates for meeting the global energy demand. Nevertheless, abundant yet nonconstant and intermittent power sources like solar energy have to be coupled to efficient and reliable energy storage technologies to be implemented at a global scale. With regard to portable electronic devices and electric vehicles, lithium ion batteries are the most promising energy storage option on the market. The performance of these batteries is particularly related to the positive electrode materials constituting them. In solid state chemistry, scientists came up with candidates that can meet the expectations, such as metal oxides (LiCoO_2 [1], LiMnO_2 [2-3], $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ [4-5], $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ [6-8] and Li_2MnO_3 [9-10] lithium- rich phases), phosphates (LiFePO_4 [11-13], $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [14-15] and VOPO_4 [16]), sulfates ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [17]), silicates ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [18] and $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ [19]), fluorophosphates (LiVPO_4F [20] and $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [21]), borates (LiFeBO_3 [22] and LiMnBO_3 [23]). All these discoveries are attributed to important prospective research in finding new materials and exploring their properties. Assuming most of today's positive electrodes used in commercial Li ion cells contain cobalt, there is a risk of speculation about its price, which has already increased from 15 USD/lb to 27.5 USD/lb during 2017. Our strategy is then to perform prospective research to find new materials, based on abundant and local resources that are available at relatively low production costs, like lithium, iron and vanadium in Quebec, Canada.

Vanadium oxides show rich redox chemistry and magnetic behavior by being involved in the transfer of a large amount of lithium at a low potential [24-25] and improving conductivity and thermal stability. Forty years of research have proven the structural benefits of vanadium oxides when they are used in lithium batteries. One technological success involves with the commercialization of $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ as a cathode material in the medical field [26-28].

Similar compounds were investigated with great interest like $\text{Cu}_{2.33}\text{V}_4\text{O}_{11}$ [29-30]. This compound was later electro-oxidized into $\text{Cu}_{1.1}\text{V}_4\text{O}_{11}$, showing a reversible capacity of 200 mA.h/g within the first 20 cycles [31]. $\text{Cu}_{2.33}\text{V}_4\text{O}_{11}$ continues to attract scientists to this day because of its reversible copper extrusion–insertion process [30,32]. This rich electrochemistry was correlated to the flexibility of the stacked $(\text{V}_4\text{O}_{11})_n$ layers in the crystal structure. This lattice flexibility was later extended to explain the reactivity of other (Cu, Ag)-vanadates with lithium [33]. The interesting electrochemical properties of vanadium-based oxides were first demonstrated with V_2O_5 [34-35], which undergoes several structural evolutions upon the first lithiation to reach the well-known $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ phase [36]. Subsequent research on vanadium oxides led to the exploration of electrochemically active materials like LiV_3O_8 [37], LiVO_3 [38] and V_6O_{13} [39]. The latter displayed an excellent electrochemical behavior because of its particular alternating double/single sheets structure, and it was considered at the time to be the leading phase for polymer electrolyte batteries [39]. Patoux and Richardson [25] re-investigated the insertion of lithium in FeVO_4 , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ and $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and found their experimental capacities to be 160 mA.h/g, 205 mA.h/g and 193 mA.h/g respectively when discharging these materials to 2 V. FeVO_4 showed a low and poorly reversible capacity (~40%) but $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ and $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ displayed a higher capacity and significantly better retention. Furthermore, the hydrated phase $\text{FeVO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ was investigated by Poizot and *al.* [40] along with other similar fervernites and displayed particular electrochemical properties, reaching a specific capacity of 1300 mA.h/g when discharged to 0.02 V but suffering from poor cyclability.

Therefore, larger systems based on the ternary phase diagram Li_2O , Fe_2O_3 and V_2O_5 should be investigated in solid state chemistry in the search for new promising cathode materials. However, only two compounds have been successfully synthesized in this ternary diagram with similar compositions, $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ [41] and more recently $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ [42] (shown in

Figure 23). Their electrochemistry has not yet been investigated. In this work, we present the synthesis and characterization of a novel phase from the ternary diagram; LiFeV_2O_7 .

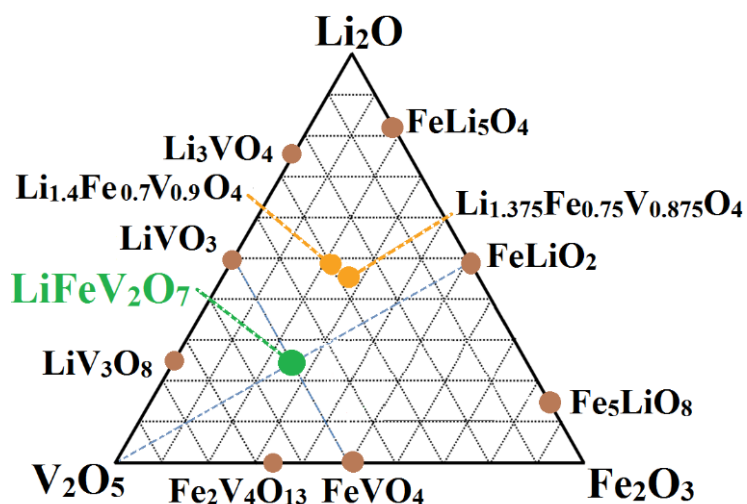


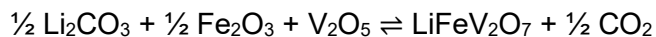
Figure 23 - Li_2O - Fe_2O_3 - V_2O_5 ternary phase diagram (atom %).

This phase is located at the intersection between two binary systems with well-known end-compounds (LiVO_3 - FeVO_4 and LiFeO_2 - V_2O_5), as shown in **Figure 23**, but surprisingly it was never reported. Its theoretical capacity is calculated to be 97 mAh/g assuming one Li^+ per formula unit. The crystal structure, determined using single crystal X-ray diffraction methods, shows that LiFeV_2O_7 crystallizes in an interesting non-centrosymmetric monoclinic Cc space group with yet unreported $(\text{V}_4\text{O}_{14})^{8-}$ polyanion groups. During electrochemical testing, this compound exhibits four different features between 2.8 and 2.35 V versus Li^+/Li . Despite a small irreversible capacity observed during the first cycle, LiFeV_2O_7 is mostly reversible when cycled at $C/15$ for more than 60 cycles with a remaining capacity of 85 mA.h/g. This paper demonstrates the first reversible electrochemical properties of a phase produced from the Li_2O - Fe_2O_3 - V_2O_5 ternary phase diagram.

Experimental section

Reagents. Li₂CO₃ (99% purity) Fe₂O₃ (99% purity) and V₂O₅ (99.99% trace metal basis) were purchased from Sigma-Aldrich. All reactants were dried overnight at 60 °C.

Powder synthesis. LiFeV₂O₇ was synthesized by solid-state reaction in air from Li₂CO₃, Fe₂O₃ and V₂O₅. The reagents were manually ground together in an agate mortar. The resulting mixture was heated in air in a platinum crucible to 580 °C with a 5 °C/min heating rate and was held at this temperature for 150 hours. The reaction is as follows:



Attempts to synthesize the compound in a shorter period of time failed to achieve a satisfying purity and heating at higher temperatures led to a noncongruent melting.

Powder X-ray diffraction. XRD measurements were taken on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer using a monochromatic CuK α radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) source. The data were collected in a Theta-2Theta configuration and continuous scan mode using Diffract.suite software. The sample was analyzed at room temperature from 15° to 70° (2 θ) with a step of 0.5 °/min.

Helium pycnometry. Density measurements were taken on a Micromeritics Accupyc 1340 pycnometer using a 10 cm³ stainless steel sample chamber; 5N Grade Helium gas (99.99% pure) was diffused within the chamber at 20 psi to measure the sample density.

Differential Scanning Calorimetry. DSC measurements were taken on a Qseries Simultaneous DSC-TGA calorimeter (SDTQ600). The data were analyzed on the TA Universal Analysis software. A 50 mg sample of LiFeV₂O₇ was placed in a platinum cup and heated from 30 °C to 680 °C at a rate of 5 °C/min under air. After a short period of time, the sample was cooled from 680 °C to 100 °C at a rate of 5 °C/min.

Single crystal synthesis. Crystals of LiFeV_2O_7 were obtained using the LiVO_3 flux technique [43]. LiVO_3 and LiFeV_2O_7 (1:1 weight ratio) were mixed in a mortar before being heated in air in a platinum crucible to $850\text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, followed by a slow cooling at a rate of $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ to room temperature. The resulting light brown crystals could be easily separated from the LiVO_3 flux and had no particular shape.

Single crystal X-ray diffraction. A suitable crystal of LiFeV_2O_7 ($0.096\text{ mm} \times 0.035\text{ mm} \times 0.021\text{ mm}$) was selected and mounted on a Bruker Nonius Kappa CCD-based diffractometer using sealed tube graphite-monochromatized $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069\text{ \AA}$). The crystal was kept at 293.15 K while data were collected. Data were reduced using the specific software package (SupeGUI) supplied with the diffractometer. An absorption correction was applied using the Gaussian method, and the shape was determined with the video microscope of the Kappa CCD instrument. The structure was determined using least-squares minimization direct method of SHELXS97 [44] and refined using JANA2000 package [45] and XL [46] within OLEX2 [47].

Electrochemical tests. Electrodes were prepared by mixing LiFeV_2O_7 , carbon black C65, and polyvinylidene fluoride (PVDF) – at a 81:11:8 weight ratio - in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent to obtain a slurry. The resulting slurry was deposited on a sheet of carbon-coated aluminum foil current collector using the doctor blade technique. The electrode was dried overnight at $80\text{ }^\circ\text{C}$ in a vacuum oven. After disk-shaped electrodes had been cut and pressed with a $2.5 \pm 0.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ loading, coin cells (2032) were assembled in an argon-filled glovebox. A lithium metal foil was used as the negative electrode, 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate/diethyl carbonate (1:2 volume ratio) solvent as the electrolyte and a Celgard 2400 as the separator. The electrochemical tests were performed on the cells at $30\text{ }^\circ\text{C}$ on a VMP2 multichannel potentiostat (Bio-Logic Science Instruments), using different cutoff voltages versus Li/Li^+ and

different rates for galvanostatic and potentiodynamic cycling. EC-Lab was used to analyze the data.

Results and discussion

Powder X-ray diffraction. A systematic investigation of the $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ternary phase diagram led us to focus on the intersection of two binary systems: $\text{LiVO}_3 - \text{FeVO}_4$ and $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{LiFeO}_2$, both likely to give the composition LiFeV_2O_7 . Its synthesis was favored thermodynamically at a rather low temperature but with an extremely low kinetic. The resulting light brown powder was analyzed by XRD. Collected data showed a nonsignificant amount of remaining precursor V_2O_5 and Fe_2O_3 impurities.

Helium pycnometry: LiFeV_2O_7 powder (4.665 g) was introduced into the sample chamber at room temperature. Ten cycles were completed, resulting in an average density of 3.463 g/cm^3 .

Differential Scanning Calorimetry. The LiFeV_2O_7 powder was subjected to DSC analysis as shown in **Annexe 4**. An endothermic peak appears at $637 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponding to the experimental melting point of the compound. Once it is cooled, the sample behaves differently: two exothermic peaks are now observed, on sharp peak at $554 \text{ }^\circ\text{C}$ and a broad peak at $535 \text{ }^\circ\text{C}$, pointing to the noncongruent melting of our material. On the grounds of the DSC results, a synthesis of LiFeV_2O_7 single crystal by regular melting was not possible and the LiVO_3 flux technique was used to achieve it instead.

Single crystal X-ray diffraction. The data were indexed to a monoclinic unit cell with the following refined lattice parameters: $a = 13.4630(2) \text{ \AA}$, $b = 8.18820(10) \text{ \AA}$, $c = 14.3860(2) \text{ \AA}$, and $\beta = 96.5469(10) \text{ }^\circ$. Considering the reflection intensities and assuming the absence of (hkl) reflections with $h+k=2n+1$ and (h0l) with $l=2n+1$, it is possible to take into account Cc and $C2/c$

space groups. Attempts to determine the structure in the centrosymmetric $C2/c$ space group led to a higher reliability factor. LiFeV_2O_7 is thus clearly non-centrosymmetric.

All non-Li atoms positions were first identified, and Li atom site positions were then determined through the analysis of positive peaks in Fourier difference maps. In this way, it was found that our crystals have the composition of LiFeV_2O_7 with $Z = 12$. Details of the data collection procedure and structural refinement results are listed in **Tableau 3**. The atomic parameters, together with more characteristic bond distances and angles, are listed in **Annexe 1**, **Annexe 2** and **Annexe 3**.

Tableau 3 – Crystal Data and Structural Refinement of LiFeV_2O_7

Parameter	Value
Identification code	LiFeV_2O_7
Formula weight	276.67
Temperature (K)	293.0
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
a (Å)	13.4630(2)
b (Å)	8.18820(10)
c (Å)	14.3860(2)
α (°)	90
β (°)	96.5469(10)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1575.54(4)
Z	12
ρ_{calc} (g/cm ³)	3.499
μ (mm ⁻¹)	6.1500
F(000)	1572.0
Crystal size (mm ³)	0.096 × 0.035 × 0.021
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)
2 θ range dat. coll. (°)	5.834 to 64.024
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20$, $-12 \leq k \leq 12$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	30229
Independent reflections	5472($R_{\text{int}}=0.0595$ $R_{\text{sigma}}=0.0472$)
Data/restr./param.	5472/14/298
GOF on F ²	1.023
R ($\geq 2\sigma$ (I))	$R_1=0.0328$ $wR_2=0.0626$
R (all data)	$R_1=0.0462$ $wR_2=0.0668$
Larg. diff. peak/hole/e Å ⁻³	1.21/-0.78
Flack parameter	-0.014(16)

Refinement parameters such as R1 of the observed intensities and $wR2$ of all data are <5% and <12%, respectively. The goodness of fit parameter is in the range of 0.90-1.10 and the Flack parameter is close to zero indicating no twinning (**Tableau 3**). Equivalent isotropic displacement parameters of Li2 and Li3 are noticeably high, revealing large thermal displacements of lithium due to the lightness of the atom, and similar values were found in the literature [48-50]. Observed single-crystal density is in agreement with the helium pycnometry measurement showing 1% discrepancy.

The structure of LiFeV_2O_7 is shown in **Figure 24 A**. Within the structure, all the atoms are located at the general position, with a total of 33 independent positions, including three different Li and Fe sites, six V sites and 21 O atomic sites. FeO_6 octahedra display iron-oxygen bond lengths converging to a value of 2.008 Å in a range of 1.921 Å – 2.073 Å, which is in agreement with the literature [51-53]. All FeO_6 molecules are surrounded by five VO_4 tetrahedra, while Fe2 shares a last corner with the VO_5 trigonal bipyramid; corner-sharing Fe1 and Fe3 share two adjacent edges with the VO_5 trigonal bipyramid as highlighted in panels **B** and **C** of **Figure 24**, respectively.

Three different types of lithium sites are found in this structure. Li1 occupies the center of a distorted octahedron with Li–O bond distances ranging from 2.084 to 2.490 Å. Li2 sits at the bottom of a highly distorted tetrahedron with relatively equivalent bond distances in the range of 2.019 – 2.073 Å. Li3 is located in a distorted trigonal bipyramid ranging from 2.084 to 2.418 Å. While Li1 and Li3 share a common edge, Li2 is more isolated and surrounded by two Fe octahedra (sharing an edge with Fe2) and four V polyhedra.

Vanadium-oxygen bond lengths for the tetrahedra are in the range of 1.647 – 1.827 Å, which are conventional bond lengths for such a V^{5+} ion environment [53-54]. However, V2 occupies the center of a distorted trigonal bipyramid with two short V-O bond lengths of 1.615

and 1.709 Å, which can be considered as vanadyl bonds according to Schindler *et al.* [55], two medium bond lengths of 1.899 and 1.921 Å, and a longer fifth bond length (V2-O9) of 2.056 Å. Such V-O bond lengths were already observed in V₂O₅ [56] and other vanadium oxides with a trigonal bipyramid environment like LiV₃O₈ [37,57].

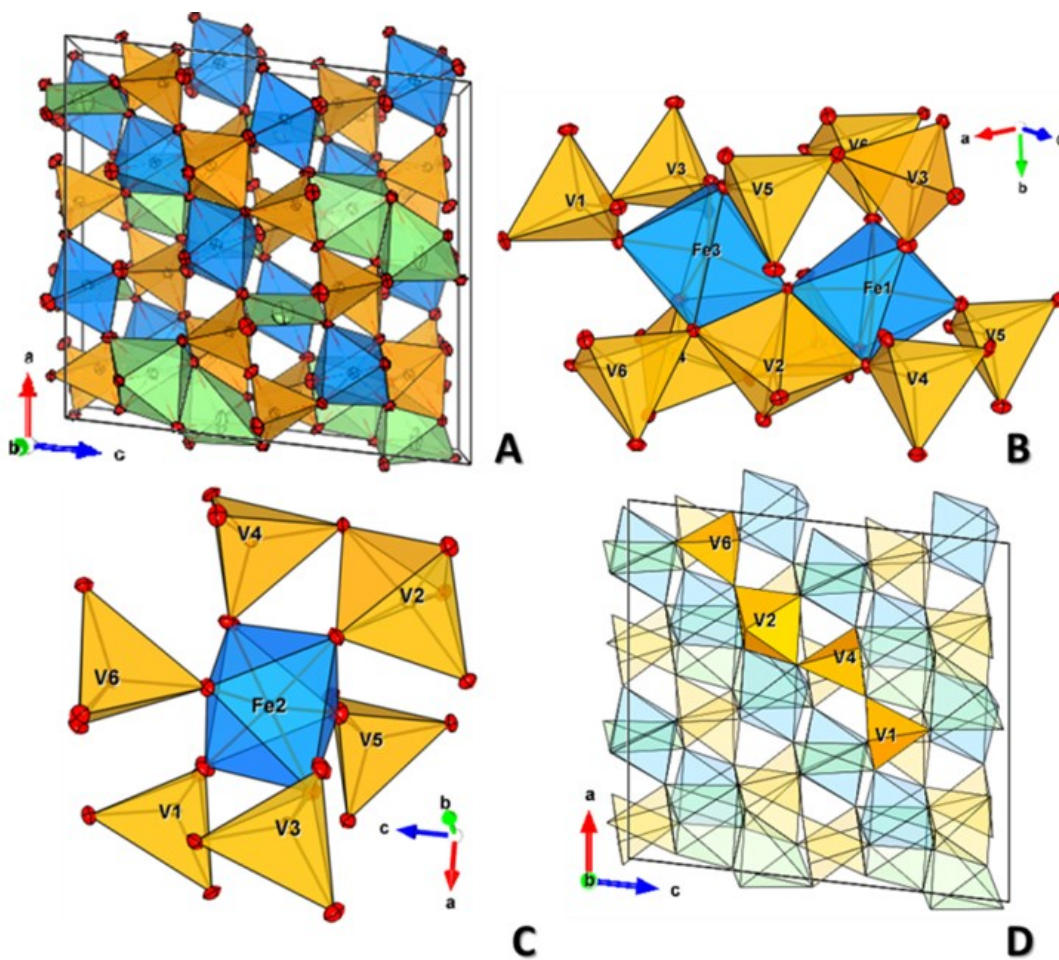


Figure 24 – Polyhedral models of (A) a Li₁₂Fe₁₂V₂₄O₈₄ structure from the [010] direction, (B) Fe1 and Fe3 corner-sharing octahedra observed from the [2-12] direction, (C) an Fe2 isolated octahedron observed from the [130] direction, and (D) a V₄O₁₄⁸⁻ moiety observed from the [010] direction displayed on Vesta. Lithium-based polyhedra are colored green. Iron is colored blue and vanadium orange. Oxygen atoms are colored red.

The observed V^{5+} -O bond lengths in [5]-coordinated polyhedra are in agreement with those identified in mineral and inorganic crystal structures [55].

Such arrangement gives rise to $(V_2O_7)^{4-}$ groups formed by VO_4 tetrahedra sharing a corner. More surprisingly, unconventional $(V_4O_{14})^{8-}$ groups are also formed and consist of three tetrahedra and one trigonal bipyramid sharing a corner following the sequence V1-V4-V2-V6 as reported in **Figure 24 D**. $(V_4O_{14})^{8-}$ anions were previously reported in only three known vanadates crystallizing in the triclinic P-1 space group. In these compounds, all $(V_4O_{14})^{8-}$ anions were made of a pair of edge-sharing VO_5 (square pyramid [58] or trigonal bipyramid [59-60]). The reported $(V_4O_{14})^{8-}$ unit differs from what was already known. To the best of our knowledge, it is then unique regarding the known crystalline vanadates.

On the basis of the classification of Li-based electrode materials [61], which considers the ion diffusion pathways and activation energy that govern Li ion transport, $LiFeV_2O_7$ displays a complex three-dimensional network. However, by considering the vanadium ions, the $LiFeV_2O_7$ structure can be seen as a layered compound alternating (Li, Fe) and V sheets perpendicular to the [101] direction as shown in **Figure 25 A**. In the (Li, Fe) sheets, FeO_6 octahedra and three different Li polyhedra form an opened array, leading to the formation of “hexagonal” tunnels parallel to the [201] direction (**Figure 25 B**) in which $(V_2O_7)^{4-}$ and $(V_4O_{14})^{8-}$ groups alternatively run along directions parallel to [-101] as highlighted in **Figure 25 C**.

The data collected from X-Ray diffraction on the powdered sample are refined by the Rietveld method [62] using the Fullprof suite [63]. Atomic positions were kept equivalent to those reported in **Annexe 1**, and only the background, the scale factor, the zero-shift and the cell parameters were refined using a pseudo-Voigt shape function. The results are reported in **Figure 26**, and the difference in intensity between the observed and calculated diffraction

patterns confirm that the obtained powder is mainly LiFeV_2O_7 in the presence of a small amount of unidentified impurities.

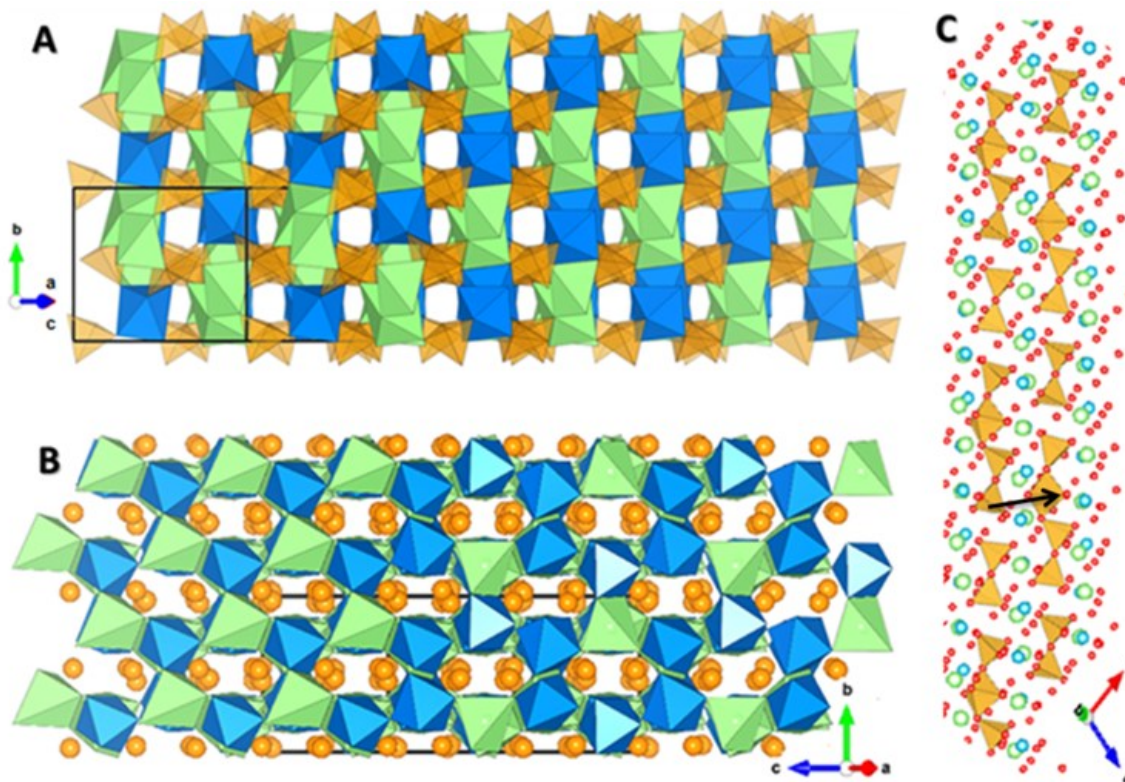


Figure 25 – Polyhedral models of (A) layered lithium and iron polyhedra viewed along the $[-101]$ direction, (B) tunnels of vanadium polyhedra observed along the $[201]$ direction, and (C) $[\text{V}_4\text{O}_{14}]^{8-}$ and $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ arrangements viewed along the $[010]$ direction in $\text{Li}_{12}\text{Fe}_{12}\text{V}_{24}\text{O}_{84}$ displayed on Vesta. The arrow indicates the $[201]$ direction.

Electrochemical tests. To determine the best cycling potential window, different cells were assembled and cycled at $C/50$ (e.g., one Li^+ intercalated in 50 h) to different low cut-off voltage (2.40, 2.35, 2.30 and 2.25 V) and then charged to 3.8 V. The three voltage-composition curves are displayed in **Figure 27 A**. Attempts to cycle at voltages of <2.35 V led to less reversibility as highlighted in the two curves discharged to 2.30 and 2.25 V. When the cells were cycled at $C/15$, the measured discharge capacity at the first cycle reaches 100 mA.h/g, which is slightly

higher than the theoretical capacity of 97 mA.h/g, but decreases to 92 mA.h/g after two cycles. The Coulombic efficiency reaches 85% after 60 cycles as reported in **Figure 27 B**. In the same manner, the rate performance of LiFeV_2O_7 was investigated by cycling different cells in the potential window of 2.35 – 3.50 V at different C/n rates, where n corresponds to the time (in hours) required to intercalate one Li^+ per unit formula of the compound. The results are reported in **Annexe 5** and clearly show that LiFeV_2O_7 presents important kinetic limitations, even at C/100. The slight increase of 0.08 Li^+ by discharging at C/100 instead of C/15 clearly demonstrates these limitations, which could be minimized by adding more carbon in our electrode.

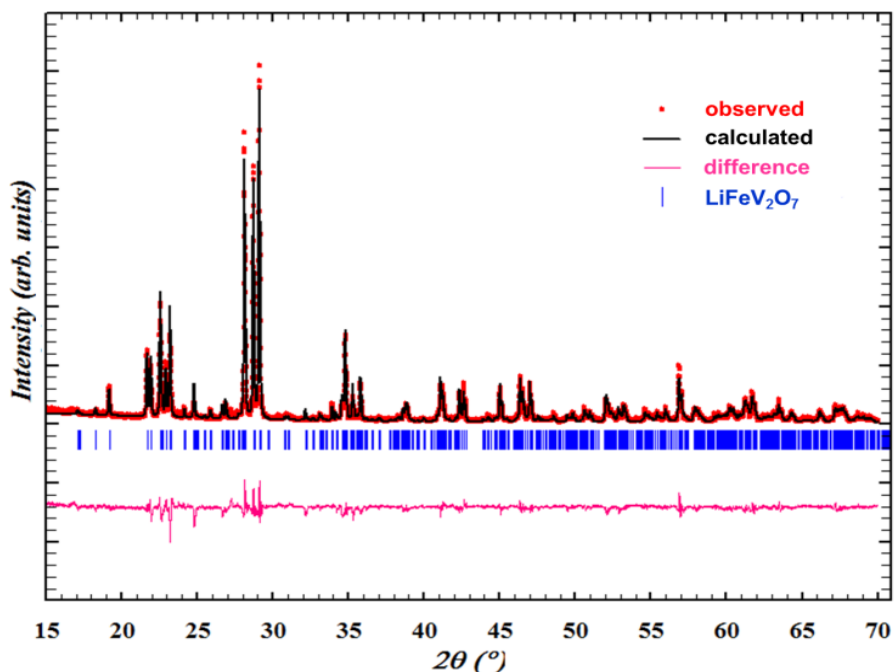


Figure 26 – Rietveld refinement of LiFeV_2O_7 powder data observed with a single-crystal calculated pattern from 15° to 70°.

Considering the observed kinetic limitations and to gain insight into the phase transformations that LiFeV_2O_7 undergoes, the material was discharged using the potential intermittent titration technique (PITT), which provides important thermodynamic information.

The resulting electrochemical curve is reported in **Figure 28 A**. A small voltage increment of 5 mV was applied to cycle the material from OCV down to 2.35 V and then to 3.50 V. The next 5 mV increment was applied each time the current dropped below $C/100$.

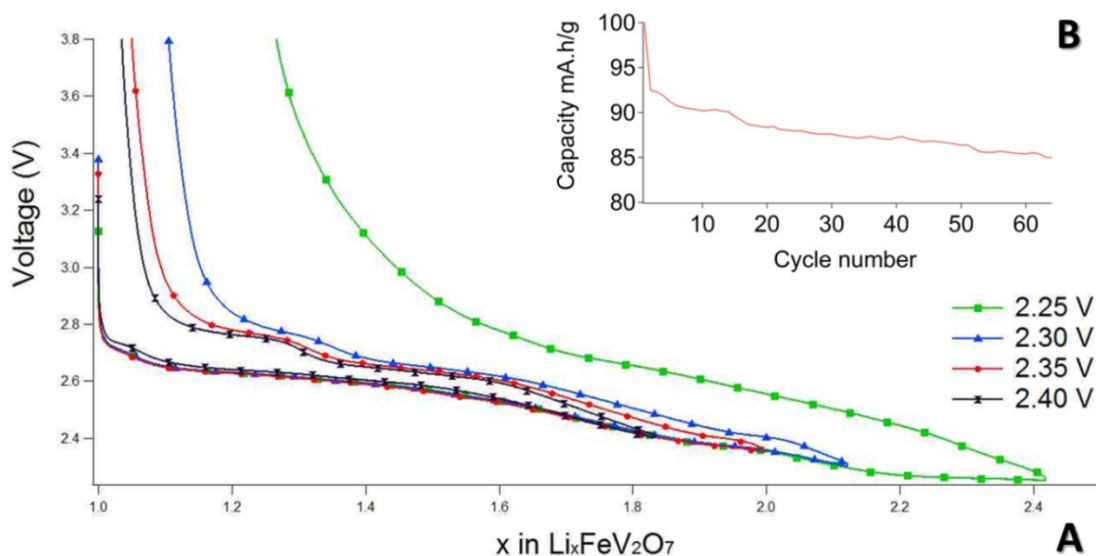


Figure 27 - (A) Electrochemical behavior of LiFeV_2O_7 at a $C/50$ rate using different minimum cutoffs. (B) Discharge capacity as a function of cycle number for LiFeV_2O_7 cycled at a rate of $D/15$.

PITT measurements were performed to identify the nature of the different intercalation-deintercalation processes. Upon discharge, successive sloping profiles and potential plateaus are observed, suggesting sequential biphasic and solid-solution transformations. While several exponential current decays (**Figure 28 A**) are observed and reflect solid-solution processes, four different “pseudo” plateaus, associated with non-exponential current decays and sharp peaks on the derivative curve at 2.74, 2.64, 2.60 and 2.38 V (**Figure 28 B**), suggest the existence of biphasic domains. Such monotonous current decay was also observed for the biphasic transformation of $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$ [64].

Upon charge, the peaks on the derivative curve tend to be broadened but relatively similar in term of potentials. The main difference between the discharge and charge resides in the composition hysteresis observed on the PITT curve at 2.7 V, which appears solely upon the first oxidation. Considering the current response in charge, successive solid solutions and biphasic domains are still observed but may not correspond to the ones observed upon discharge. This is particularly true at the end of the charge if we consider the observed composition hysteresis. On the basis of this PITT voltage-composition curve, it is found that the amount of inserted lithium reaches a maximum value of 1.04 at the first discharge, suggesting that vanadium might be involved in the reduction process along with iron. Upon charge, one Li^+ is deinserted confirming the existence of an irreversible capacity, which seems to be associated with an irreversible phase transition. The presence of the hysteresis could indicate that the initial material is not exactly recovered after a first discharge to 2.35 V.

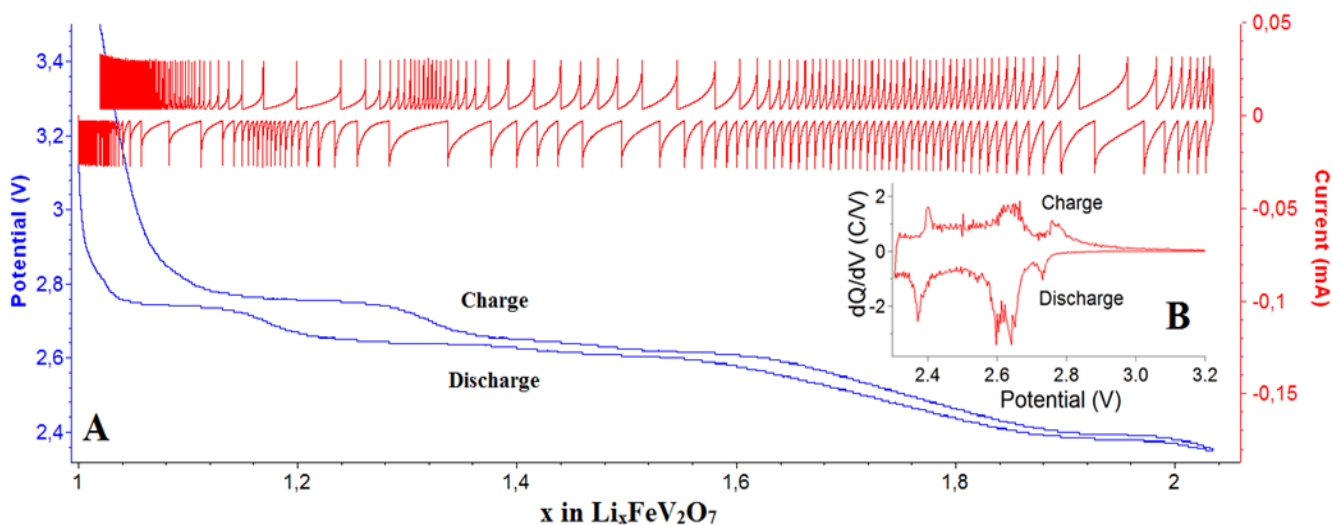


Figure 28 – (A) Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) electrochemical curve of LiFeV_2O_7 from 3.5 to 2.35 V with 5 mV potential steps and a current limit corresponding to a rate of C/100. (B) Derivative dQ/dV of a galvanostatic curve cycled between 3.5 and 2.35 V at a rate of C/100.

Despite the same working potential window, other iron vanadates investigated by Patoux and Richardson [25] ($\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$, FeVO_4 and $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) do not display any reversible electrochemical profile upon the first charge in comparison to LiFeV_2O_7 . With regard to FeVO_4 , Hayashibara et al. [65] suggested that the material undergoes a decomposition upon discharge leading to this irreversibility. The experimental capacity of LiFeV_2O_7 remains significantly lower than those of FeVO_4 , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ and $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, but LiFeV_2O_7 displays a reversibility and cyclability that are similar to $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ (85% capacity retained after 60 cycles) [25]. The amount of lithium inserted into $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$, FeVO_4 and $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ corresponds predominantly to the reduction of vanadium V to vanadium IV followed by an irreversible transformation as confirmed by *ex situ* XRD analysis. Because LiFeV_2O_7 cannot reversibly host two lithium ions as seen on the discharge below 2.35 V (**Figure 27 A**), it is possible to consider that such an irreversible reaction also occurs if the reduction goes too far. It is assumed that the reversibility of LiFeV_2O_7 is related to the partial electro-activity of both vanadium and iron down to 2.35 V. Further experiments are in progress to confirm this assumption.

Finally, as it is considered for LiFeSiO_4 [66], removing Li^+ from the structure to form $\text{Li}_{1-x}\text{FeV}_2\text{O}_7$ was considered with the possible formation of Fe^{4+} . A $\text{LiFeV}_2\text{O}_7|\text{Li}$ coin cell was then charged up to 4.8 V and discharged to 2.35 V at a rate of $C/100$. As observed in **Annexe 6**, the appearance of an undefined plateau appears at 4.8 V. However, upon discharge, no new electrochemical process was observed, and the discharge curve remains unchanged. The plateau at 4.8 V is essentially attributed to the oxidation of the liquid electrolyte.

Conclusion

We present in this work the successful synthesis of a novel LiFeV_2O_7 compound (single crystal and powder). The crystal structure was determined using X-Ray diffraction data. LiFeV_2O_7 crystallizes in the non-centrosymmetric monoclinic Cc point group with the following cell parameters: $a = 13.463 \text{ \AA}$, $b = 8.1882 \text{ \AA}$, $c = 14.386 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.547^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. The crystal structure displays interesting features with unique $(\text{V}_4\text{O}_{14})^{8-}$ units formed by the corner sharing of three tetrahedra and one triangular-based bipyramid. LiFeV_2O_7 displays a quasi-reversible electrochemical insertion-deinsertion of Li ions between 3.50 and 2.35 V with an initial capacity of 100 mA.h/g; 85% of the initial capacity is retained after 60 cycles. It was found that at least 1.04 lithiums was inserted within the first discharge and at low rate, suggesting that the vanadium is partly reduced, which might cause a small part of the curve to be irreversible. Even if the capacity and the operating potential of the pristine material cannot compete with the existing electrode materials, LiFeV_2O_7 displays an unusual and original structure to explore. Different possible substitutions are being considered to optimize the electrochemical properties of LiFeV_2O_7 . It is also worth mentioning that the entire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ diagram remains unexplored to this day despite the extensive use and prominence of lithium, iron and vanadium in electrode materials for lithium ion batteries. Several related materials could be of great interest for the inorganic community. Further electrochemical tests are also performed to evaluate the physical properties of the formed $\text{Li}_{1+x}\text{FeV}_2\text{O}_7$ assuming the non-centrosymmetry is maintained upon reduction.

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the [ACS Publications website](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03271) at DOI: [10.1021/acs.chemmater.7b03271](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03271).

Atomic coordinates (**Annexe 1**), bond lengths (**Annexe 2**), bond angles (**Annexe 3**), a DSC thermogram (**Annexe 4**), electrochemical curves cycled at different rates (**Annexe 5**), and electrochemical curve of a charge up to 4.8 V (**Annexe 6**) (PDF). Structure resolution and refinement (PDF). Crystallographic information file of LiFeV_2O_7 (PDF).

Author information

Corresponding Author

*mickael.dolle@umontreal.ca

ORCID

Mickaël Dollé: [0000-0002-8887-6730](https://orcid.org/0000-0002-8887-6730)

Funding

Y.B. and M.D. acknowledge the financial support from *Natural Sciences and Engineering Research Council* of Canada (NSERC) for their Discovery grant.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgment

The authors thank Dr. Thierry Maris of the Université de Montréal for his help in finalizing crystallographic data. Dr. Steeve Rousselot and Dr. David Lepage are acknowledged for their valuable comments, which helped us to improve the manuscript.

Bibliographie

- (1) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 783-789.
- (2) Capitaine, F.; Gravereau, P.; Delmas, C. A New Variety of LiMnO_2 with a Layered Structure. *Solid State Ionics.* **1996**, 89, 197-202.
- (3) Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. Synthesis of Layered LiMnO_2 as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Nature.* **1996**, 381, 499-500.
- (4) Madhavi, S.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R.; Li, S. F. Y. Effect of Aluminium Doping on Cathodic Behaviour of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$. *J. Power Sources.* **2001**, 93, 156-162.
- (5) Majumder, S. B; Nieto, S.; Katiyar, R. S. Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.80}(\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ ($x=0.0$ and 0.05) Cathodes for Li-ion Rechargeable Batteries. *J. Power Sources.* **2006**, 154, 262–267.
- (6) Zhaolin, L.; Aishui, Y.; Lee Jim, Y. Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as The Cathode Materials of Secondary Lithium Batteries. *J. Power Sources.* **1999**, 81-82, 416-419.
- (7) Lu, Z.; Macneil, D. D.; Dahn, J. R. Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-ion Batteries. *Electrochem. Solid State Lett.* **2001**, 4, A200-A203.
- (8) Ngala, J. K.; Chernova, N. A.; Ma, M.; Mamak, M.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. The Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of The Layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Compound. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 214-220.
- (9) Robertson, A. D.; Bruce, P. G. The Origin of Electrochemical Activity in Li_2MnO_3 . *Chem. Commun.* **2002**, 2790-2791.

- (10) Robertson, A. D.; Bruce, P. G. Mechanism of Electrochemical Activity in Li_2MnO_3 . *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1984-1992.
- (11) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188-1194.
- (12) Ravet, N.; Goodenough, J. B.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M. *Proceedings from the Electrochemical Society Meeting*; Honolulu, HI, 1999; Abstract 127.
- (13) Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. Lithium Deintercalation in LiFePO_4 Nanoparticles via a Domino-Cascade Model. *Nature Mater.* **2008**, 7, 665-671.
- (14) Gaubicher, J.; Goward, G.; Wurm, C.; Masquelier, C.; Nazar, L. F. Rhombohedral Form of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a Cathode in Li-ion Batteries. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3240-3242.
- (15) Barker, J.; Saidi, M. Y. Lithium-Containing Phosphates, Method of Preparation, and Use Thereof. US Patent US5871866 A, 1999.
- (16) Azmi, B. M.; Ishihara, T.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. Vanadyl Phosphates of VOPO_4 as a Cathode of Li-ion Rechargeable Batteries. *J. Power Sources.* **2003**, 119-121, 273-277.
- (17) Manthiram, A.; Goodenough, J. B. Lithium Insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Frameworks. *J. Power Sources.* **1989**, 26, 403-408.
- (18) Armand, M.; Michot, C.; Ravet, N.; Simoneau, M.; Hovington, P. New Lithium Insertion Electrode Materials Based on Orthosilicate Derivatives. European patent EP1134 826 A1. 2001.
- (19) Gong, Z. L.; Li, X. Y.; Yang, Y. Synthesis and Characterization of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A542-A544.

- (20) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. A Comparative investigation of the Li insertion properties of the novel fluorophosphate phases, NaVPO_4F and LiVPO_4F . *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1670–A1677.
- (21) Ellis, B. L.; Makahnouk, W. R. M; Makimura, Y.; Toghill, K.; Nazar, L. F. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries materials. *Nature Mater.* **2007**, 6, 749–753.
- (22) Yamada, A.; Iwane, N.; Harada, Y.; Nishimura, S.; Koyama, Y.; Tanaka, O. Lithium Iron Borates as High-Capacity Battery Electrodes. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3583–3587.
- (23) Kim J. C.; Moore, C. J.; Kang, B.; Hautier, G.; Jain, A.; Ceder, G. Synthesis and Electrochemical Properties of Monoclinic LiMnBO_3 as a Li Intercalation Material. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A309-A315.
- (24) Patoux, S. Matériaux D'électrode Positive à Charpente Polyanionique pour Batteries au Lithium : Approches Cristallographiques et Electrochimiques. Ph.D. Thesis, Université De Picardie Jules Verne, Amiens, France, 2003.
- (25) Patoux, S.; Richardson, T. J. Lithium Insertion Chemistry of Some Iron Vanadates. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 485–491.
- (26) Liang, C. C.; Bolster, M. E.; Murphy, R. M. Metal Oxide Composite Cathode Material for High Energy Density Batteries. U.S Patent US4310609, 1982.
- (27) Takeuchi, ES.; Piliero, P. Lithium/Silver Vanadium Oxide Batteries with Various Silver to Vanadium Ratios. *J. Power Sources.* **1987**, 21, 133-141.
- (28) Crespi, A.; Schmidt, C.; Norton, J.; Chen, K.; Skarstad, P. Modeling and Characterization of The Resistance of Lithium/SVO Batteries for Implantable Cardioverter Defibrillators. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A30-A37.

- (29) Rozier, P.; Satto, C.; Galy J. The Vanadium Oxide Bronze $\text{Cu}_{2.33-x}\text{V}_4\text{O}_{11}$: Solid State Chemistry, XRD. *Solid State Sci.* **2000**, 2, 595–605.
- (30) Morcrette, M.; Rozier, P.; Dupont, L.; Mugnier, E.; Sannier, L.; Galy, J.; Tarascon, J-M. A Reversible Copper Extrusion-Insertion Electrode for Rechargeable Li Batteries. *Nature Mater.* **2003**, 2, 755-761.
- (31) Morcrette, M.; Martin, P.; Rozier, P.; Vezin, H.; Chevallier, F.; Laffont, L.; Poizot, P.; Tarascon J-M. $\text{Cu}_{1.1}\text{V}_4\text{O}_{11}$: A New Positive Electrode Material for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 418-426.
- (32) Poizot, P.; Chevallier, F.; Laffont, L.; Morcrette, M.; Rozier, P.; Tarascon, J-M. Evidence of an Electrochemically Assisted Ion Exchange Reaction in $\text{Cu}_{2.33}\text{V}_4\text{O}_{11}$ Electrode Material vs. Li. *Electrochem. Solid State Lett.* **2005**, 8, A184-A187.
- (33) Rozier, P.; Morcrette, M.; Swajzaj, O.; Bodenez, V.; Dollé, M.; Surcin, C.; Dupont, L.; Tarascon, J-M. Li-Driven Copper Extrusion/Re-injection in Various Cu-based Oxides and Sulfides. *Isr. J. Chem.* **2008**, 48, 235-249.
- (34) Whittingham, M. S. The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 315-320.
- (35) Dickens, P. G.; French, S. J.; Hight, A. T.; Pye, M. F. Phase Relationships in The Ambient Temperature $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ System ($0.1 < x < 1.0$). *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14(10), 1295-1299.
- (36) Delmas, C.; Brèthes, S.; Menetrier, M. $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - a New Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources.* **1991**, 34, 113-118.
- (37) Wadsley, A. D. Crystal Chemistry of Non-Stoichiometric Pentavalent Vanadium Oxides: Crystal Structure of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Acta Cryst.* **1957**, 10, 261-267.

- (38) Pralong, V.; Gopal, V.; Caignaert, V.; Duffort, V.; Raveau, B. Lithium-Rich Rock-Salt-Type Vanadate as Energy Storage Cathode: $\text{Li}_{2-x}\text{VO}_3$. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 12–14.
- (39) Murphy, D. W.; Christian, P. A.; Disalvo, F. J.; Carides, J. N. Vanadium Oxide Cathode Materials for Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 497-499.
- (40) Poizot, P.; Baudrin, E.; Laruelle, S.; Dupont, L.; Touboul, M.; Tarascon J-M. Low Temperature Synthesis and Electrochemical Performance of Crystallized $\text{FeVO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Ion.* **2000**, 138, 31–40.
- (41) Wickham, D. G. The Preparation and Properties of a Lithium-Iron-Vanadium Spinel. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2545-2549.
- (42) Clemens, O.; Bauer, M.; Haberkorn, R.; Beck, H-P. On The Existence of LiFeVO_4 – Tales and Imagination. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1036-1044.
- (43) Smith, S. H.; Wanklyn, B. M. Flux Growth of Rare Earth Vanadates and Phosphates. *J. Cryst. Growth.* **1974**, 21, 23-28.
- (44) Sheldrick, G. M. SHELXS97. University of Gottingen: Gottingen, Germany, 1997.
- (45) Petricek, V.; Ducek, M. JANA2000. Institute of Physics: Prague, Czech Republic, 2000.
- (46) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, 64, 112-122.
- (47) Dolomanov, O.V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339-341.
- (48) Yaghoobnejad, Asl H.; Stanley, P.; Ghosh, K.; Choudhury, A. Iron Borophosphate as a Potential Cathode for Lithium and Sodium-ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 7058–7069.

- (49) Ben-Chaabane, T.; Smiri-Dogguy, L.; Lalignat, Y.; Le Bail, A. $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$: X-Ray Powder Structure Determination of Lithium Cyclo-Hexaphosphate. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, 255-264.
- (50) Villafuerte-Castrejon, M.-E.; Dago, A.; Pomes, R. Crystal Structure Determination of $\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$. *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 438-440.
- (51) Gerald, G.; Manfred, W. Crystal Structures of The New Isotypic Compounds $\text{Rb}_4(\text{M}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_8[\text{SeO}_3]_{14}[\text{SeO}_2(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Cu) With a Short Review on Iron(III) Selenites. *Z. Kristall – Cryst. Mater.* **2006**, 221, 722-731.
- (52) Chmaissem, O.; Kreuk, R.; Dabrowski, B.; Brown, D. E.; Xiong, X.; Kolesnik, S.; Kimball, C. W. Structural Phase Transition and The Electronic and Magnetic Properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. B.* **2000**, 62, 14197-14206.
- (53) Shannon, I. D.; Brown, R. D. Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides. *Acta Cryst.* **1973**, 29, 266-282.
- (54) Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. Determination of Vanadium-Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5031-5041.
- (55) Schindler, M.; Hawthorne, F. C.; Baur, W. H. Crystal Chemical Aspects of Vanadium: Polyhedral Geometries, Characteristic Bond Valences, and Polymerization of (VO_n) Polyhedra. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1248-1259.
- (56) Enjalbert, R.; Galy, J. A Refinement of The Structure of V_2O_5 . *Acta Cryst. C.* **1986**, 42, 1467-1469.
- (57) Whittingham, M. S.; Zavalij, P. Y. Structural Chemistry of Vanadium Oxides with Open Frameworks. *Acta Cryst B.* **1999**, 55, 627-663.

- (58) Radosavljevic, I.; Howard, J.; Sleight, A.; Evans, J. Synthesis and Structure of $\text{Bi}_3\text{Ca}_9\text{V}_{11}\text{O}_{41}$. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2091–2095.
- (59) Tong, Y.; Luo, G.; Jin, Z.; Lin, Y. Synthesis, Structure, and Theoretical Investigations of an Alkaline Earth Vanadate Oxide Compound ($\text{Ca}_4\text{V}_4\text{O}_{14}$): Electronic, Optical, and Chemical Bond Properties. *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 973–977.
- (60) Ould Saleck, A.; Assani, A.; Saadi, M.; El Ammari, L. A Triclinic Polymorph of Dicalcium Divanadate(V). *Acta Cryst E.* **2013**, 69, i79-i79.
- (61) Goodenough, J.B. Design Considerations. *Solid State Ionics.* **1994**, 69, 184-198.
- (62) Rietveld, H. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65-71.
- (63) Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Proceedings of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990; Abstract 127.
- (64) Delacourt, C.; Ati, M.; Tarascon, J-M. Measurement of Lithium Diffusion Coefficient in $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A741-A749.
- (65) Hayashibara, M.; Eguchi, M.; Miura T.; Kishi, T. Lithiation characteristics of FeVO_4 . *Solid State Ionics.* **1997**, 98, 119-125.
- (66) Zhou, F.; Cococcioni, M.; Kang, K.; Ceder, G. The Li Intercalation Potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 Olivines with $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1144-1148.

CHAPITRE IV – COMPORTEMENT STRUCTURAL ET
ÉLECTROCHIMIQUE DE LiFeV_2O_7 PENDANT LE CYCLAGE

Introduction

La synthèse, la caractérisation et les tests électrochimiques préliminaires du composé LiFeV_2O_7 ont été présentés dans le précédent chapitre. La courbe électrochimique est réversible entre 3,5 V et 2,35 V avec une capacité initiale de 100 mA.h/g. À la **Figure 29 A**, on observe sur la courbe cyclée en PITT quatre « plateaux »: le premier à $1,05 < x < 1,15$, un deuxième plateau à $1,25 < x < 1,4$ séparé par un léger point d'inflexion du troisième plateau à $1,45 < x < 1,6$ et enfin le quatrième à $1,85 < x < 2,0$. La présence de plusieurs pseudo-plateaux indiquerait l'alternance de solutions solides et de systèmes biphasés.

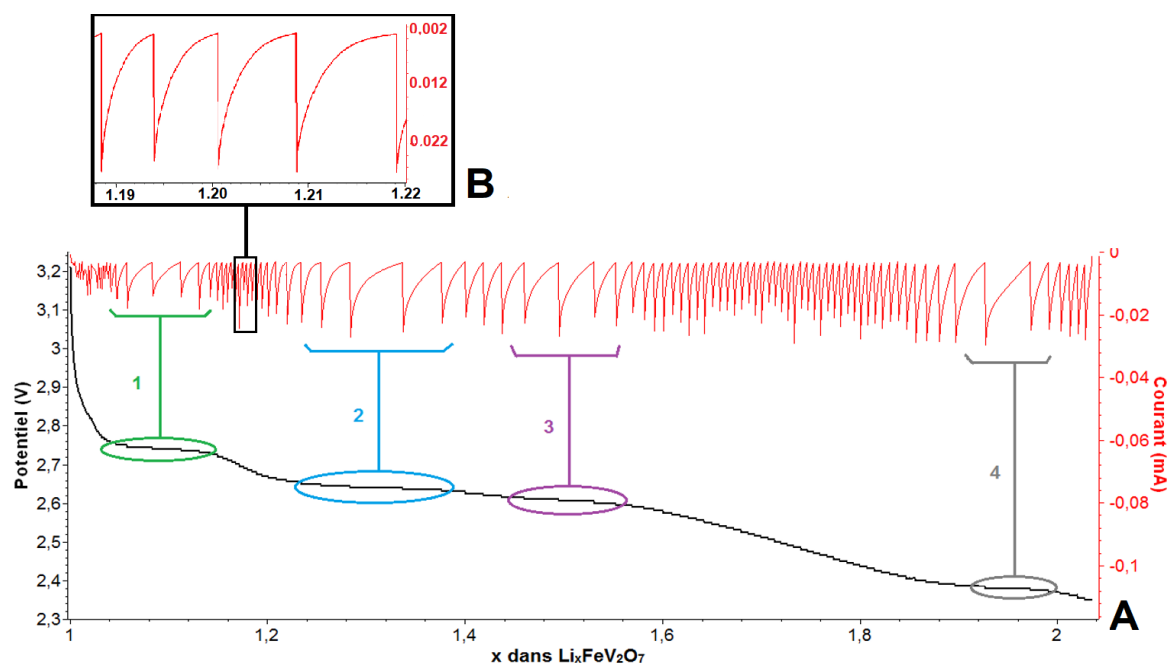


Figure 29 – A) courbe de décharge de LiFeV_2O_7 en PITT entre 3,5 et 2,35 V. Un saut de potentiel de 5 mV est appliqué avec un courant limite correspondant à $D/100$. B) agrandissement de la réponse en courant autour de $x = 1,2$.

Une solution solide est associée à la coexistence de deux phases cristallines distinctes à l'échelle microscopique qui forment un solide homogène à l'échelle macroscopique. Elle est comparable à un soluté dissout de manière homogène dans un solvant. L'insertion d'ions lithium dans un composé forme une continuité de solutions solides [1]. D'un autre côté les électrons remplissent la bande de valence du composé. Au fur et à mesure de l'insertion de lithium, la répulsion entre les ions lithium et entre les électrons augmente continuellement, par conséquent le potentiel chimique augmente de la même manière [1]. Ceci se traduit par la diminution continue du potentiel électrochimique/voltage. On observe la présence d'une pente en potentiel sur la courbe électrochimique. La DRX *in situ* d'un matériau en solution solide simple comme TiS_2 est présentée à la **Figure 30 A**. On observe sur les patrons de diffraction un décalage des mêmes pics (001), (002), (003) et (004) vers les bas angles à la décharge, les intensités relatives demeurent inchangées. En électrochimie, on voit la **Figure 30 B** que ce phénomène est associé à la présence d'une longue pente en potentiel entre 2,5 et 1,5 V à la décharge comme à la charge. Le diffractogramme initial est retrouvé à la fin de la charge, preuve d'une courbe électrochimique réversible. En PITT, la solution solide est associée à une décroissance exponentielle de la réponse en courant [2].

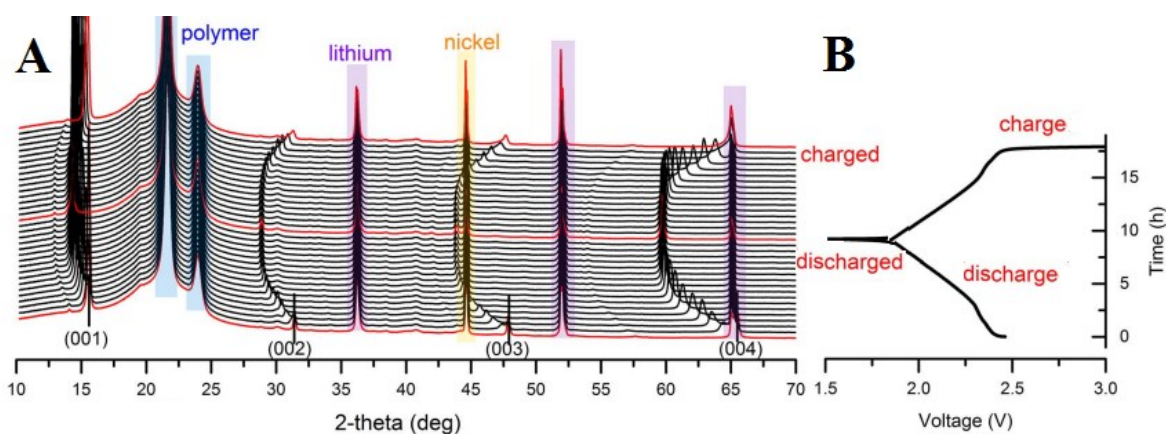


Figure 30 – A) DRX *in situ* du premier cycle d'une cellule $\text{Li}||\text{TiS}_2$ B) la courbe électrochimique du premier cycle d'une cellule $\text{Li}||\text{TiS}_2$ cyclée à une vitesse de $C/8$ entre 2,5 et 1,5 V [3].

Un système biphasé implique la présence de deux phases cristallines indépendantes. C'est le cas lorsque l'intercalation de lithium est accompagnée par la conversion de la phase initiale en une nouvelle phase [1]. Le changement de potentiel chimique est constant induisant un voltage constant en fonction du degré d'intercalation (état de charge) [1]. On observe alors la présence d'un plateau en potentiel. En PITT, le courant ne suit plus de décroissance exponentielle, on observe généralement une réponse en courant sous forme de cloche (*bell shape*) sur la courbe électrochimique lorsque la réaction se fait de manière relativement lente. La DRX *ex situ* d'un matériau avec un système biphasé simple comme LiFePO_4 est présentée à la **Figure 31 A**. On observe sur les patrons de diffraction deux phases cristallines. Au début de la charge, seule une première phase est présente. Pendant la charge, l'intensité des pics de cette première phase diminue et de nouveaux pics apparaissent qui sont caractéristiques de l'apparition d'une deuxième phase cristalline à partir de $\text{Li}_{0,83}\text{FePO}_4$. En électrochimie, on voit à la **Figure 31 B** que ce phénomène est associé à la présence d'un plateau continu entre $x = 1,0$ et $x = 0,2$. La réponse en courant du LFP cyclé en PITT est présentée à la **Figure 31 C**, la *bell shape* apparait entre 0 et 40 puis entre 40 et 50 heures.

En se basant sur ces modèles de solution solide et système biphasé extensivement documentés dans la littérature (LFP et TiS_2), nous avons tenté de déterminer quels types de systèmes sont observés sur la courbe électrochimique de LiFeV_2O_7 pendant la décharge. En observant la courbe de plus près (**Figure 29**), on remarque que les profils inclinés du potentiel sont corrélés à une décroissance exponentielle du courant, comme c'est le cas d'une solution solide classique observée dans TiS_2 (**Figure 30**). Par contre, les pseudo-plateaux en potentiel sont corrélés certes à une réponse en courant monotone qui n'évolue plus de manière exponentielle mais ne correspond pas à une réponse en courant sous forme de cloche (**Figure 29 B**), comme c'est le cas d'une transformation biphasique classique observée dans LFP (**Figure 31**). Le même phénomène est observé avec le composé $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$ par Delacourt et

a/. [2]. Ils ont conclu que l'observation d'une décroissance sous forme de cloche est caractéristique d'une transformation lente. La transformation biphasique (conversion de phases) dans $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$ et LiFeV_2O_7 est plus rapide que celle qui a lieu dans LFP.

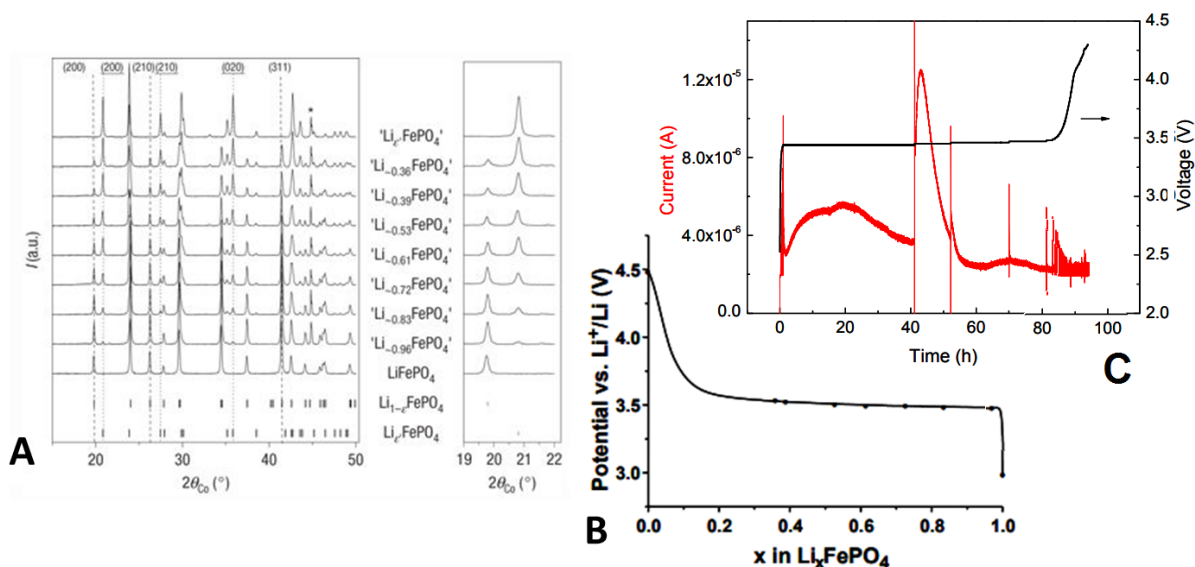


Figure 31 – A) DRX *ex situ* de la première charge d'une cellule $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ [4] B) la courbe électrochimique de la première charge d'une batterie $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ cyclée à une vitesse de $C/20$ entre 3,0 et 4,5 V [4]. C) courbe de charge d'une cellule $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ en PITT avec un courant limite correspondant à $C/100$ (taille de grain de 500 nm) [5].

La complexité apparente de la courbe électrochimique introduit la possibilité d'un comportement structural d'autant plus complexe du composé LiFeV_2O_7 pendant le cyclage. Le présent chapitre porte sur l'étude du comportement structural de LiFeV_2O_7 pendant le cyclage dans le but de mieux comprendre son comportement en électrochimie.

Une étude par diffraction des rayons X *ex situ* de LiFeV_2O_7 pendant le cyclage a été menée dans un premier temps. Contrairement à une étude par DRX *in situ/operando*, la DRX *ex situ* peut être accompagnée d'effets de relaxation ou modification de la structure pendant le

conditionnement des électrodes (ouverture des piles bouton, rinçage et séchage des électrodes...etc).

Il a été question de compléter l'étude DRX par une étude Mössbauer *ex situ* avec la collaboration de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB/ CNRS). Nous avons tenté de suivre l'évolution des états d'oxydation des atomes de fer dans LiFeV_2O_7 au fur et à mesure du cyclage et de le corrélérer aux changements structuraux observés par DRX. À la **Figure 32**, on remarque que l'unité asymétrique $\text{Li}_3\text{Fe}_3\text{V}_6\text{O}_{21}$ est composée de 3 atomes de fer (III) en coordinance 6 dans un environnement de bipyramide à base carrée, de 5 atomes de vanadium (V) en coordinance 4 dans un environnement de pyramide à base triangulaire et d'un atome de vanadium (V) en coordinance 5 dans un environnement de bipyramide à base triangulaire. À notre connaissance, l'instabilité d'un atome de vanadium (IV) dans un environnement de pyramide à base triangulaire suggère que les atomes de vanadium (V) de la structure qui sont présents dans ces environnements (5 vanadiums sur 6) ne peuvent pas se réduire pendant la décharge sans engendrer une réorganisation structurale importante. C'est le cas du composé $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ qui possède quatre tétraèdres de vanadium VO_4 assemblés autour de deux octaèdres de fer FeO_6 [6]. Les tests en électrochimie effectués par Patoux et Richardson sur $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ indiquent que la quantité de lithium insérée lors de la décharge des composés correspond à la réduction exclusive des atomes de vanadium V en vanadium IV suivie d'un changement structural irréversible [7]. Les composés $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fonctionnels dans une fenêtre de potentiel similaire à LiFeV_2O_7 , présentent de bonnes réversibilités (85% pour $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$) mais un profil de charge très différent de la décharge [7]. Patoux et Richardson ont aussi investigué le composé FeVO_4 qui possède deux octaèdres FeO_6 et une bipyramide à base triangulaire FeO_5 joints par trois tétraèdres de vanadium VO_4 [8]. Là encore, la quantité de lithium insérée lors de la décharge correspond à la réduction exclusive des atomes de vanadium. À la recharge, LiFeVO_4 n'est cependant pas

réversible, il perd 60% de sa capacité [7]. À contrario, LiFeV_2O_7 présente une courbe électrochimique quasi-réversible avec une polarisation variable suivant la composition. Le profil de charge est très similaire à la décharge, à l'exception de l'hystérèse en composition observée en recharge. Il est possible de supposer que la présence d'1/6 de vanadium en coordinence 5 dans la structure ait un effet stabilisateur et soit à l'origine de la réversibilité observée.

Les résultats de la littérature sur le cyclage du composé FeVO_4 a mis en évidence plusieurs observations contradictoires quant au comportement des atomes de fer et de vanadium pendant la décharge. Patoux et Richardson ont indiqué que la quantité de lithium insérée dans FeVO_4 (ainsi que $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) correspond à la réduction des atomes de vanadium uniquement [7]. Ceci est en accord avec une configuration électronique du fer (III) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$ qui indique que l'orbitale 3d est à moitié remplie et donc très stable. La réduction du fer (III) en fer (II) ne serait à priori pas favorisée. Seulement, l'étude menée par S. Denis et *al.* sur FeVO_4 à la spectroscopie Mössbauer et au XANES met en avant la réduction du fer et du vanadium lors de la décharge de FeVO_4 [9]. La réduction du fer est attribuée à l'atome de fer en coordinence 5 (bipyramide à base triangulaire) et elle est associée à une transformation de phase. La réduction du vanadium est attribuée aux vanadiums tétraédriques présents et est associée à une solution solide sur la courbe électrochimique [10]. La lithiation chimique du composé FeVO_4 par Hayashibara et *al.* a mis en avant une décomposition de la structure en $\text{LiFe}^{3+}\text{O}_2$ cristallin et V^{4+}O_2 amorphe après 0,3 lithium inséré [11]. L'analyse en spectroscopie Mössbauer nous permet de déterminer si les atomes de fer sont totalement, partiellement ou aucunement réduits lors de la décharge de LiFeV_2O_7 . Elle nous permettra de comparer nos résultats avec ceux obtenus pour les composés similaires $\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_z$ présentés ci-dessus.

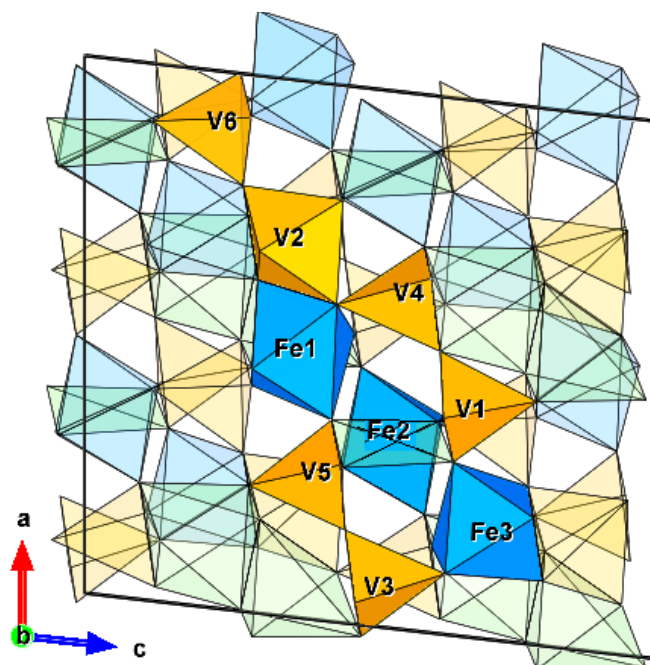


Figure 32 - Modèles en polyèdres représentés sur Vesta© des polyèdres de fer et de vanadium observés dans la direction [010]. Les polyèdres de lithium sont présentés en vert, ceux du fer en bleu et ceux du vanadium en orange. Par soucis de clarté, les atomes d'oxygène sont dissimulés et les polyèdres sont présentés dans la maille $\text{Li}_6\text{Fe}_6\text{V}_{12}\text{O}_{42}$.

Partie expérimentale

Diffraction des rayons X ex situ: plusieurs batteries avec la phase LiFeV_2O_7 ont été déchargées à une vitesse de D/100. Chacune de ces batteries est arrêtée à la quantité voulue d'ions Li^+ insérés de manière à obtenir $\text{Li}_{1,05}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,3}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,4}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,5}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,6}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,8}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{2,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (recharge) et LiFeV_2O_7 (recharge). Les batteries sont ensuite ouvertes en boîte à gants, les électrodes sont extraites, rincées dans du carbonate de diméthyle (DMC) et mises à sécher sous argon. Une fois sèches, ces électrodes sont introduites dans la cellule DRX *ex situ* (**Figure 16**) et sont transférées au

diffractomètre pour être analysées. Tous les diffractogrammes ont été mesurés à l'aide d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ et d'un détecteur LYNXEYE XE-T dispersif en énergie de haute vitesse muni d'un filtre de fluorescence. Dans le cas de notre composé, le filtre supprime le signal issu de la fluorescence du fer. Une tension de 40 kV et une intensité de courant de 40 mA ont été appliquées dans le mode 2theta, de 10° à 70° pendant 2h. Ils ont ensuite été traités avec le logiciel DIFFRACT.EVA©. L'affinement structural sans contrainte de maille de tous les patrons de diffraction a été effectué avec le programme cristallographique WinplotR© du logiciel FullProfSuite©. Compte tenu de la présence de plusieurs pics issus de la cellule *ex situ*, l'ajustement et la sélection des points de l'arrière-plan (30 points) ont été effectués entre 14° et 48° (2θ) pour de meilleurs résultats.

Spectroscopie Mössbauer ex situ : les mesures ont été effectuées par les docteurs Mathieu Duttine et Alain Wattiaux du CNRS. Pour ce faire, plusieurs batteries avec la phase LiFeV_2O_7 ont été déchargées une vitesse de D/100. Chacune de ces batteries est arrêtée à la quantité voulue d'ions Li^+ insérés de manière à obtenir $\text{Li}_{1,03}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,16}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,32}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,48}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,64}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,8}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,96}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{2,12}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{2,28}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Les batteries sont ensuite ouvertes en boîte à gants, les électrodes en sont extraites, rincées dans du DMC et mises à sécher sous argon. Une fois sèches, ces électrodes sont positionnées au centre d'un porte échantillon étanche en laiton, entre deux fenêtres de mylar. Il est noté que les électrodes contiennent moins de 10 mg de fer par cm^2 , de ce fait les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés. Les affinements des spectres ont été réalisés en deux étapes à l'aide de deux programmes de calcul. Une première méthode de calcul permet d'affiner les spectres à l'aide de raies de profil Lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés. Cette première approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des différents sites du fer. Un second mode de calcul permet d'examiner les spectres en termes de distribution de paramètres hyperfins $P(\Delta)$ et $P(B)$

par la méthode de Hesse et Rubartsch [12]. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés désordonnés pour lesquels il existe une large distribution d'environnements possibles qui se traduit sur le spectre expérimental par des raies de largeur importante et dont la forme peut s'écarter d'un profil Lorentzien. Pour ce calcul, la largeur de la raie à mi-hauteur Γ est fixée entre 0,40 et 0,25 mm/s. Les déplacements isomériques δ utilisés sont ceux déduits de la première méthode de calcul. À partir du spectre expérimental, on extrait pour chaque espèce de fer une distribution d'éclatements quadripolaires $P(\Delta)$ ou une distribution de champs hyperfins $P(B)$ qui permettent de calculer des paramètres moyens de Δ ou de B . Les pourcentages relatifs sont affinés pour chaque distribution étudiée.

Il est question de suivre l'évolution de l'état d'oxydation des atomes de fer (III) au fur et à mesure de l'insertion des ions lithium dans la structure à la spectroscopie Mössbauer. L'évolution de l'état d'oxydation des atomes de vanadium (V) pourra en être déduite par défaut.

Résultats et discussion

Diffraction des rayons X ex situ : l'analyse de LiFeV_2O_7 par DRX *ex situ* permet de voir que la structure demeure majoritairement cristalline pendant la décharge (**Figure 33**). Cependant, la présence du collecteur de courant et du support de la cellule (fenêtre de béryllium + corps en acier inoxydable) augmente le bruit et diminue de manière significative la qualité des patrons de diffraction (**Annexe 7**). Pour une électrode de LiFeV_2O_7 , on remarque une diminution conséquente de l'intensité des pics par rapport au monocristal et à la poudre. L'électrode est composée de 85% de la matière active LiFeV_2O_7 et de 15% d'un mélange PVDF/Carbone amorphe, source de bruit dans le signal. De plus, la masse de la matière active analysable sur

les électrodes est petite comparée à un échantillon de poudre standard (entre 15 et 25 mg contre 500 mg).

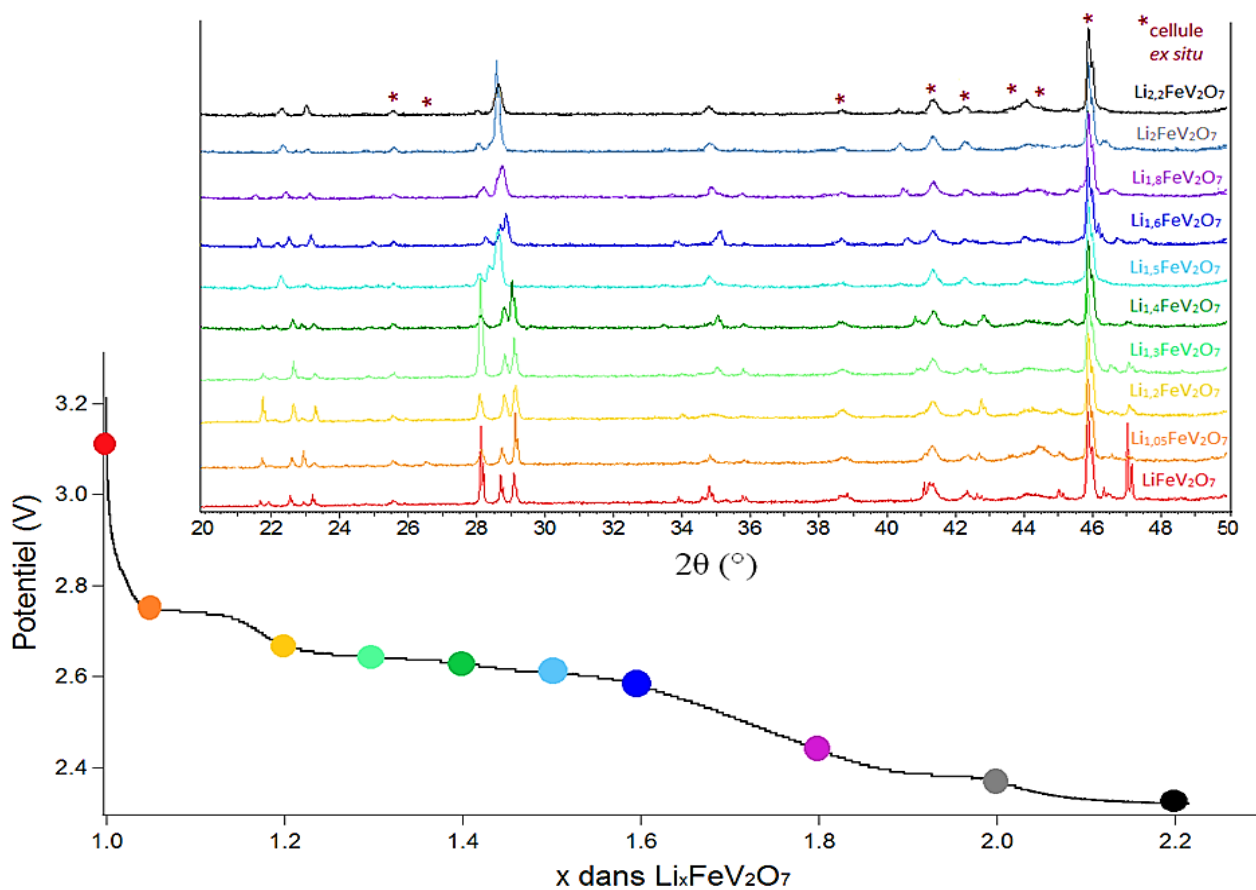


Figure 33 – Graphique récapitulatif de l'analyse par DRX *ex situ* d'une décharge de LiFeV_2O_7 . Par soucis de clarté, les diffractogrammes ont été tronqués de 20° à 50° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule *ex situ*.

Compte tenu de la faible quantité de matière active et les courts temps de comptage disponibles, la qualité des données collectées n'a pas permis d'affiner les diffractogrammes par la méthode Rietveld pour obtenir les positions atomiques des structures observées. Néanmoins, il a été possible de produire une analyse quantitative de phase avec un affinement structural sans contrainte de maille pour tous les patrons de diffractions obtenus (**Annexe 8**).

Un premier affinement structural sans contrainte de maille a été effectué sur le diffractogramme d'une électrode de LiFeV_2O_7 . La valeur obtenue du χ^2 de 3,63 indique un affinement satisfaisant. L'écart relatif entre les valeurs des paramètres de maille a, b, c et β du monocristal et ceux de l'électrode est négligeable (<0,1%).

Le deuxième affinement est effectué sur la phase intermédiaire $\text{Li}_{1,05}\text{FeV}_2\text{O}_7$, l'affinement du patron de diffraction est présenté à la **Figure 34**. Le χ^2 de 9,99 indique un affinement acceptable. On observe un déplacement des pics **1** et **3** ainsi qu'une inversion d'intensité des pics **4** et **5** puis **6** et **8** (**Figure 35**). Les pics issus du support de la cellule *ex situ* (*) jouent le rôle de référence interne et permettent de déterminer si le décalage est dû à un changement structural ou simplement aux conditions de l'expérience. Dans notre cas, les pics issus du support de la cellule sont parfaitement alignés. Le décalage des pics est alors dû à un changement structural. Une pente est observée entre $x = 1$ et $x = 1,05$ sur la courbe électrochimique (**Figure 33**) qui renvoie à une solution solide. Seulement, l'allure des diffractogrammes n'est pas comparable aux diffractogrammes observés du composé TiS_2 (**Figure 30**).

On remarque un léger dédoublement de tous les pics, le deuxième pic possède toujours une intensité égale à la moitié du pic précédent. Ce dédoublement est typique de la raie $\text{CuK}\alpha_2$ issue de la source de rayons X. Ce phénomène est inhérent à la technique de diffraction des rayons X.

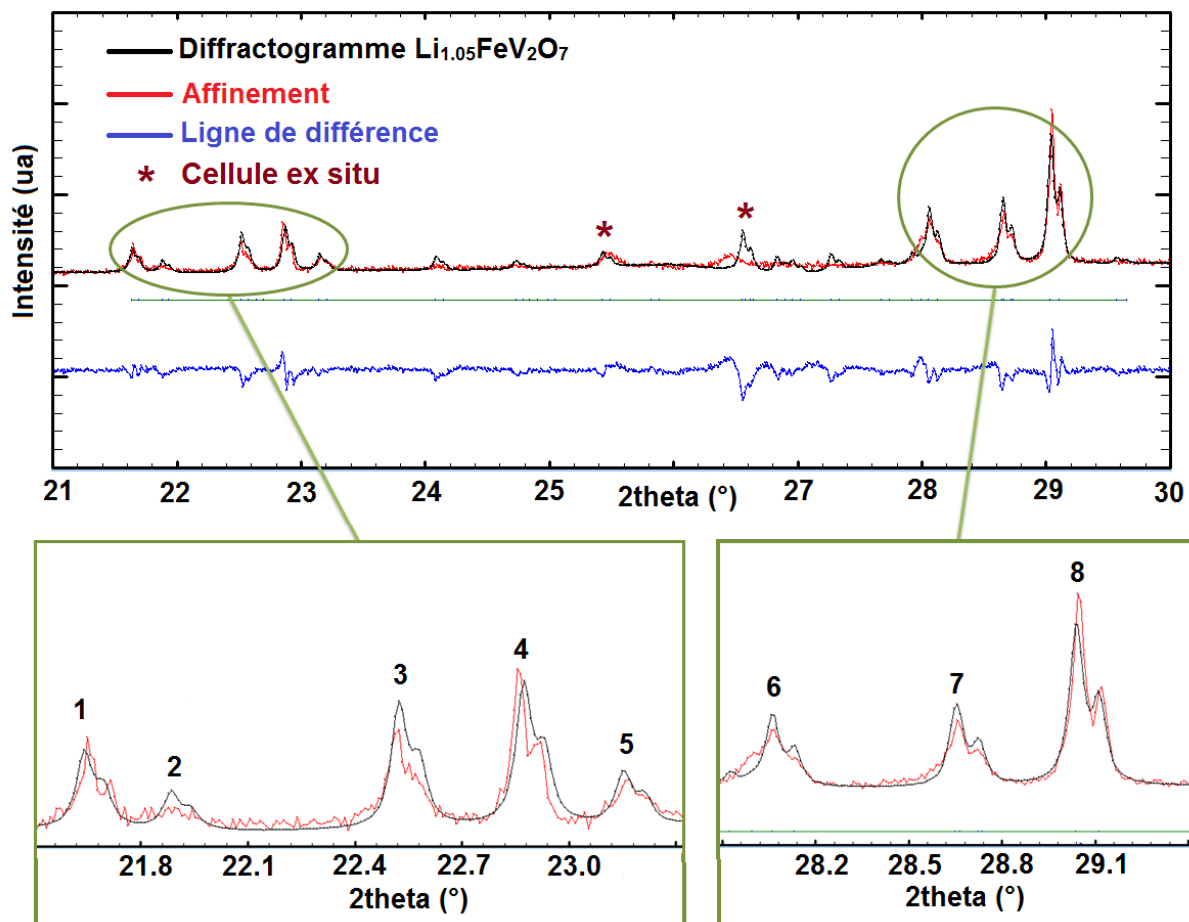


Figure 34 – Affinement structural sans contrainte de maille de $\text{Li}_{1,05}\text{FeV}_2\text{O}_7$ effectué sur WinPlotr©. 37 paramètres ont été libérés (Background points, Code, a, b, c, β , W et U). Les 8 pics d'intérêt **1-8** sont indiqués et seront utilisés pour décrire l'évolution des diffractogrammes.

Pour la phase intermédiaire $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$, l'affinement structural sans contrainte de maille présente beaucoup de disparités. Une valeur du χ^2 de 12,81 suggère que le groupe d'espace Cc ne soit plus approprié (le changement de symétrie s'assimile à un changement structural). La présence d'un pseudo-plateau entre $x = 1,05$ et $x = 1,15$ est corrélé à une transformation biphasique et suggère l'apparition d'une nouvelle phase qui peut expliquer le changement de groupe d'espace observé.

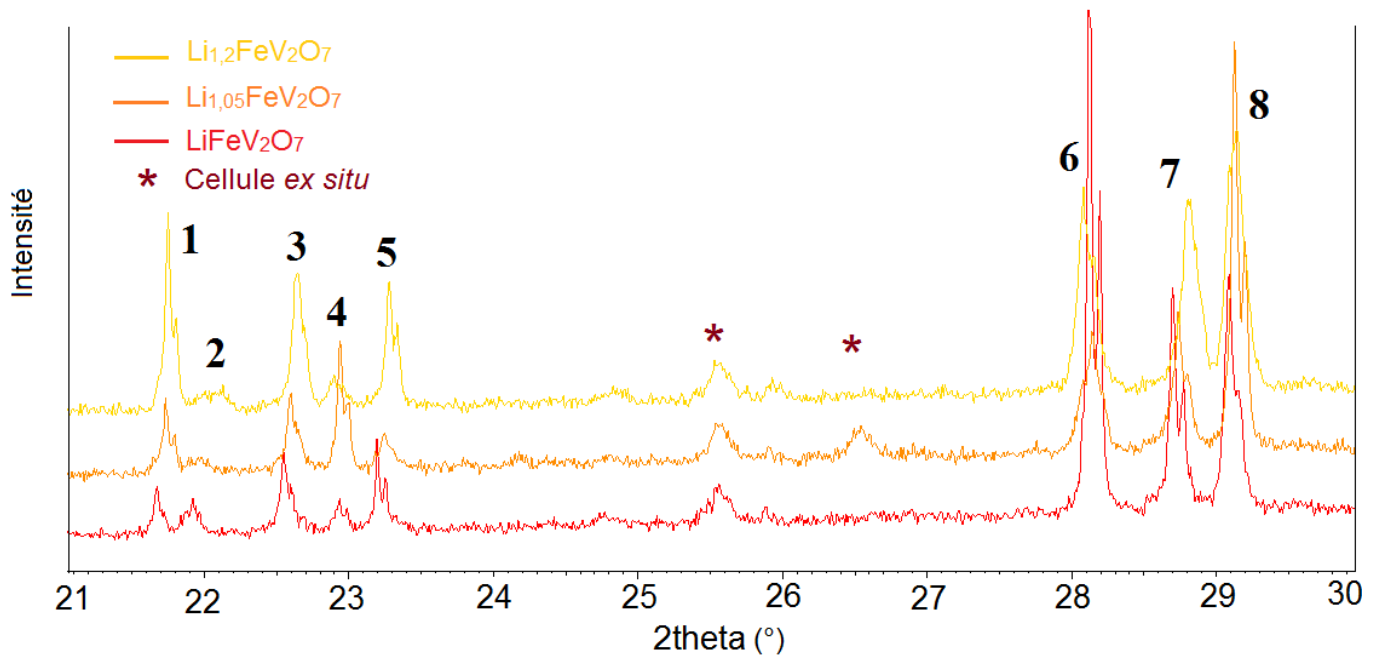


Figure 35 – Superposition des diffractogrammes des phases LiFeV_2O_7 , $\text{Li}_{1,05}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Par soucis de clarté, les patrons ont été tronqués entre 21° et 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule *ex situ*.

Compte tenu de la faible qualité des patrons de diffraction et de la complexité apparente des changements structuraux observés, il n'est pas possible de continuer l'analyse quantitative de phase avec un affinement structural sans contrainte de maille. Il sera nécessaire de se restreindre à une analyse qualitative des diffractogrammes à partir de $\text{Li}_{1,3}\text{FeV}_2\text{O}_7$.

Les phases entre $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,6}\text{FeV}_2\text{O}_7$ devraient majoritairement décrire un système biphasé suivant les pseudo-plateaux observés sur la courbe électrochimique. L'assignation des pics sur les diffractogrammes (**Figure 36**) ne met pas en évidence l'évolution de deux phases cristallines distinctes comme observé pour le LFP. On confirme que la présence de pseudo-plateaux ne correspond pas à un système biphasé. Une analyse des bases de données cristallographiques (JCPDS-ICSD) confirme que les patrons de diffraction observés ne correspondent pas à des structures répertoriées qui pourraient être issues d'une

décomposition, comme les VO_2 et LiFeO_2 observés pour FeVO_4 [11], il s'agit de structures priori inconnues.

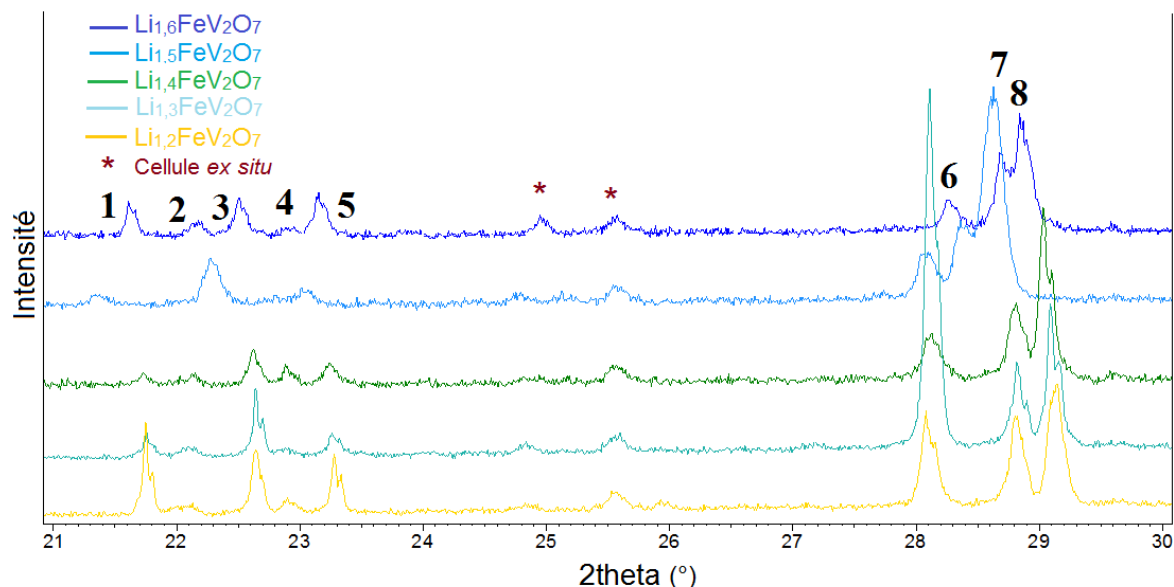


Figure 36 - Superposition des diffractogrammes des phases de $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ à $\text{Li}_{1,6}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Par soucis de clarté, les patrons ont été tronqués entre 21° et 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule *ex situ*.

À la **Figure 37**, les diffractogrammes entre $\text{Li}_{1,6}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ ne correspondent à aucun des systèmes de solution solide ou biphasé vus en introduction. Là encore, les diffractogrammes ne sont associés à aucun composé répertorié qui pourrait être issu d'une décomposition. La qualité des patrons de diffraction et la cristallinité des composés ne nous permettent pas de pousser plus loin la caractérisation des phases intermédiaires. L'analyse par DRX *ex situ* de LiFeV_2O_7 à la première décharge met en évidence le comportement structural complexe et original de LiFeV_2O_7 , loin des cas «classiques» du LFP et du TiS_2 .

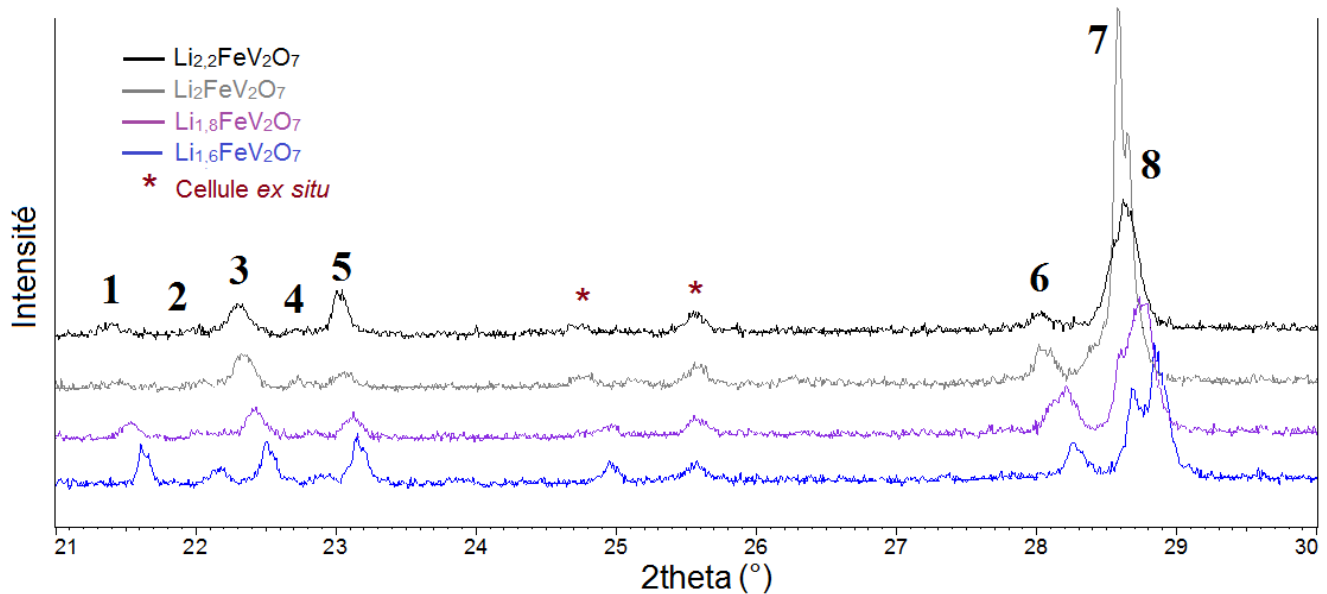


Figure 37 - Superposition des diffractogrammes des phases $\text{Li}_{1,6}\text{FeV}_2\text{O}_7$ à $\text{Li}_{2,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Par soucis de clarté, les patrons ont été tronqués entre 21° et 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule *ex situ*.

L'analyse d'un cycle de décharge puis de recharge de LiFeV_2O_7 par DRX *ex situ* met en avant la réversibilité quasi-totale de la courbe électrochimique, à l'exception de la microstructure correspondant à des pics plus larges (**Figure 38**). L'hystérèse observée entre $x = 1,15$ et $x = 1,35$ sur la courbe électrochimique est associée à un changement structural apparent. Le diffractogramme de la structure $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ à la recharge est très différent de $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ à la décharge. Ce dernier s'apparente plutôt au patron de $\text{Li}_2\text{FeV}_2\text{O}_7$. Une deuxième transition structurale est observée entre $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (recharge) et $\text{Li}_{1,1}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (recharge) pour revenir à la structure initiale de LiFeV_2O_7 . La structure réversible confirme qu'aucune décomposition n'a lieu et est associée à un profil de charge très similaire au profil de décharge contrairement à ce qui est observé pour FeVO_4 , $\text{LiFe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [7].

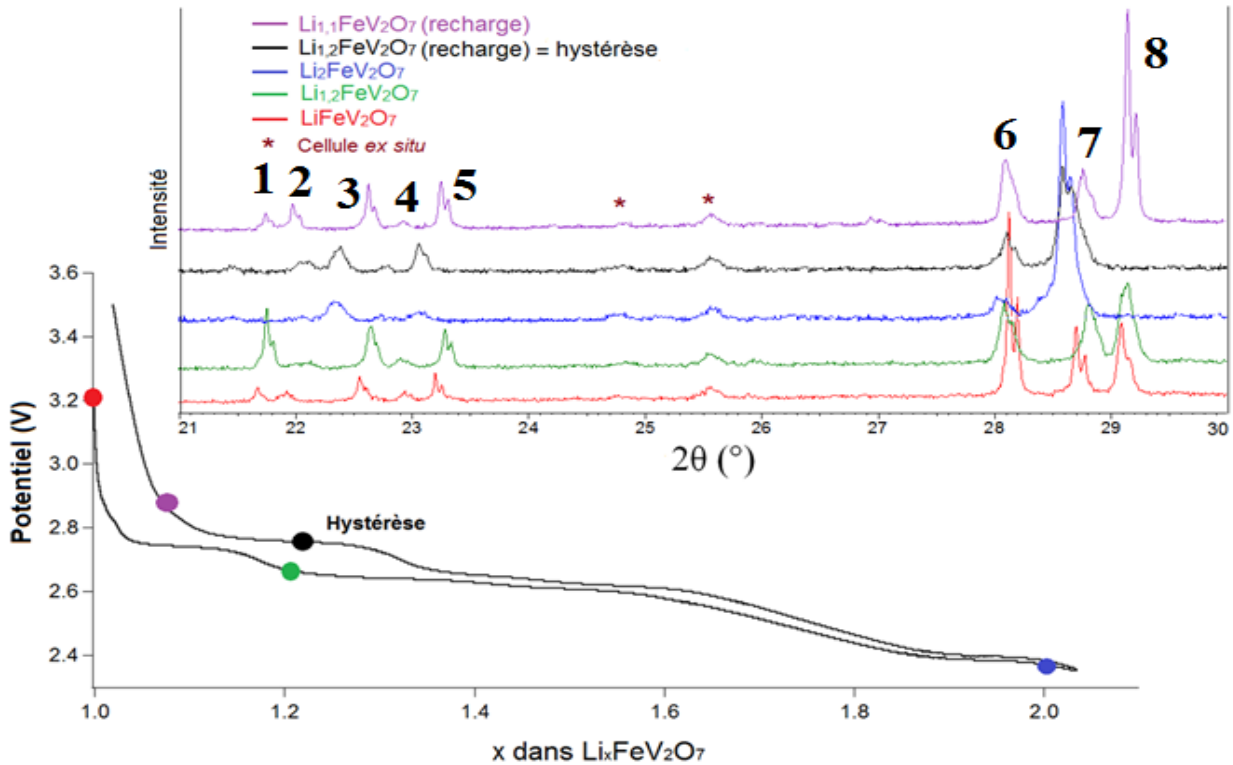


Figure 38 – Superposition des diffractogrammes d'un cycle de décharge/charge de LiFeV_2O_7 . Par soucis de clarté, les diffractogrammes ont été tronqués de 21° à 30° (2θ). Les étoiles (*) correspondent aux pics issus du support de la cellule *ex situ*. Les différentes phases sont placées sur la courbe électrochimique pour faciliter la compréhension de l'analyse.

Les changements structuraux observés par DRX sont corrélés aux résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer. L'analyse des états d'oxydation du fer est menée pour tenter de comprendre le comportement électrochimique pendant la décharge.

Spectroscopie Mössbauer ex situ: toutes les électrodes analysées au Mössbauer sont regroupées sur la courbe électrochimique présentée à la **Figure 39**. À des fins de comparaison, les valeurs attendues de déplacements isomériques, en fonction du type de fer analysé, sont regroupées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 – Valeurs du déplacement isomérique attendues pour le fer (Fe-O) en spectroscopie Mössbauer.

Type de fer	Déplacement isomérique δ (mm/s)
Fe ²⁺ octaédrique [13]	1,00 - 1,30
Fe ³⁺ tétraédrique à spin haut*	0,18 - 0,22
Fe ³⁺ penta-coordonné à spin haut*	0,27 - 0,30
Fe ³⁺ octaédrique à spin bas [14]	0,074
Fe ³⁺ octaédrique à spin haut*	0,36

*Données fournies par le docteur Alain Wattiaux du CNRS.

La mesure Mössbauer de l'électrode à l'état initial LiFeV₂O₇ nous permet d'obtenir un premier spectre présenté au **Tableau 5**.

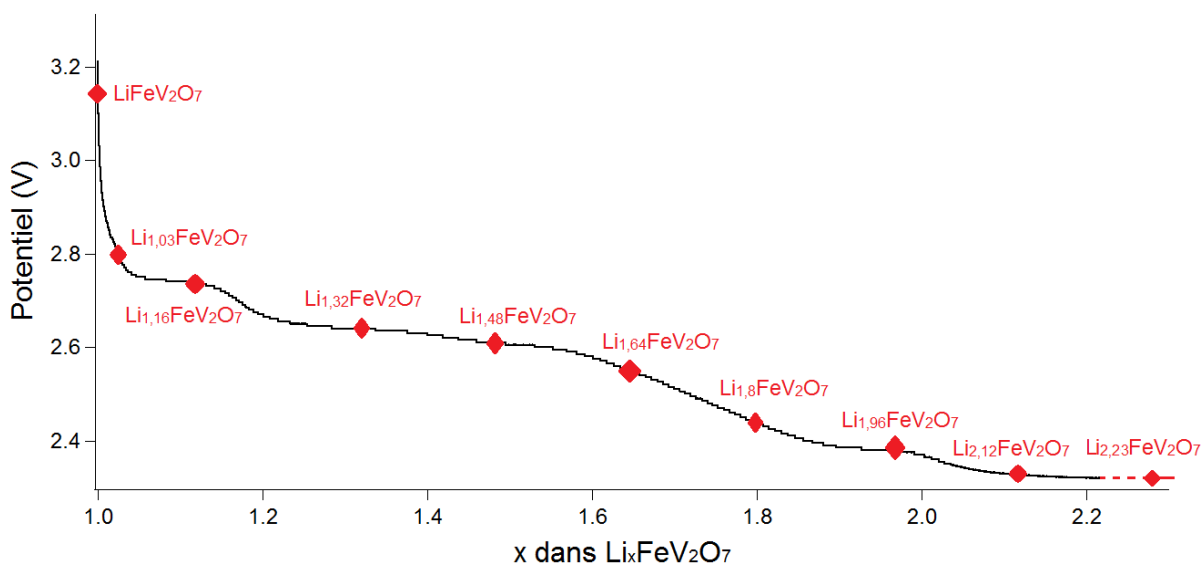
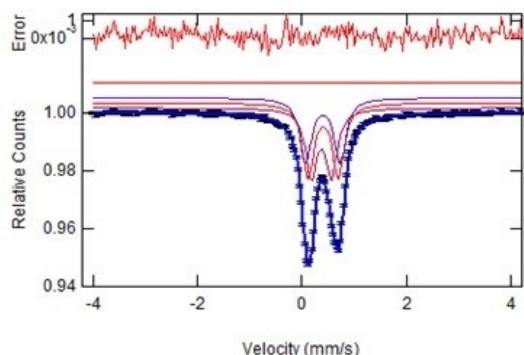


Figure 39 – Représentation de la courbe de décharge de LiFeV₂O₇ sur laquelle sont indiquées toutes les phases intermédiaires analysées par spectroscopie Mössbauer.

Après suppression de la contribution du collecteur de courant (**Annexe 9**), le calcul sur la base de raies à profil Lorentzien met en évidence trois contributions distinctes du fer présentes à proportions égales. Le déplacement isomérique observé pour les trois

contributions varie entre $\delta = 0,37$ et $0,41$ mm/s, ces valeurs se rapprochent de déplacement isomérique de $0,36$ mm/s caractéristique d'un environnement octaédrique du fer (III) (**Tableau 4**). Il s'agit de trois sites de fer trivalent haut spin en symétrie 6. Les proportions, proches de 33%|33%|33%, sont en accord avec la structure obtenue sur monocristal par DRX (**Tableau 3**) avec la présence de trois sites distincts de fer en coordinence 6 et dans un environnement octaédrique (haut spin).

Tableau 5 – Spectre Mössbauer de l'électrode LiFeV_2O_7 et paramètres hyperfins.

Électrodes $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$	Spectre expérimental	Sites de Fer	Paramètres hyperfins (mm/s)
LiFeV_2O_7		$\text{Fe}^{3+} 1$	$\delta = 0.37$
			$\Delta = 0.39$
			Occupation = 33%
		$\text{Fe}^{3+} 2$	$\delta = 0.41$
			$\Delta = 0.58$
		$\text{Fe}^{3+} 3$	$\delta = 0.40$
			$\Delta = 0.66$
			Occupation = 32%

Les trois sites ne montrent pas de désordre et peuvent être considérés comme des sites discrets. Le site Fe^{3+1} semble se distinguer des deux autres par une valeur de déplacement isomérique plus faible ($\delta < 0,40$ mm/s), caractérisant une liaison Fe-O plus covalente, ainsi qu'un éclatement quadripolaire plus faible ($0,39$ mm/s), indiquant que le site est moins distordu que les deux autres. La largeur de raie de ce premier spectre est faible ($< 0,29$ mm/s) proche de celle déterminée lors de l'étalonnage à l'aide d'un calibre de fer métallique. D'un point de vue structural, ce fer peut être associé à l'atome de fer isolé Fe_2 (**Figure 24 C**) qu'on retrouve dans un environnement octaédrique avec des paramètres de distorsion plus faibles que pour les deux autres atomes Fe_1 et Fe_3 . Par exemple, on lui attribue

une variance lien-angle de $13^{\circ 2}$ contre $49^{\circ 2}$ pour Fe1 et $87^{\circ 2}$ pour Fe3 et une élongation quadratique de 1,0042 contre 1,0151 pour Fe1 et 1,0247 pour Fe3. Les deux autres sites de fer présentent un signal Mössbauer similaire, ils correspondent aux deux atomes de fer Fe1 et Fe3 qui partagent un côté. Ils sont aussi difficilement dissociables d'un point de vue structural (**Figure 24 B**).

Concernant l'électrode $\text{Li}_{1,03}\text{FeV}_2\text{O}_7$, l'affinement du spectre diffère très peu de celui mesuré pour l'électrode initiale (**Tableau 6**). Aucun signal de fer divalent Fe^{2+} n'est observé dans la limite du seuil de détection de la technique. Le spectre décrit trois sites de fer trivalent Fe^{3+} haut spin en coordination 6 présents dans des proportions toujours en accord avec la résolution de la structure par DRX.

Tableau 6 - Spectre Mössbauer de l'électrode $\text{Li}_{1,03}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.

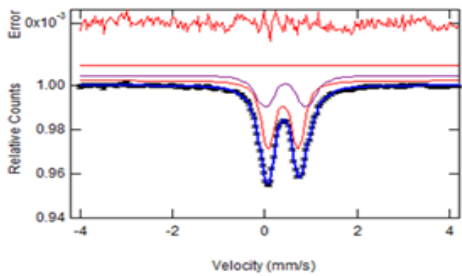
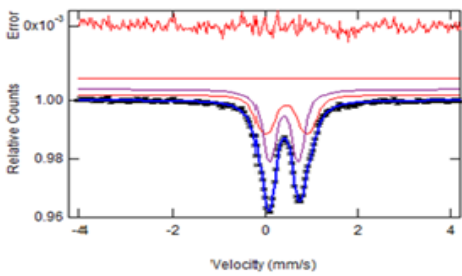
Électrodes $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$	Spectre expérimental	Sites de Fer	Paramètres hyperfins (mm/s)
$\text{Li}_{1,03}\text{FeV}_2\text{O}_7$		$\text{Fe}^{3+} 1$	$\delta = 0.37$
			$\Delta = 0.40$
			Occupation = 32%
		$\text{Fe}^{3+} 2$	$\delta = 0.43$
			$\Delta = 0.59$
			Occupation = 32%
		$\text{Fe}^{3+} 3$	$\delta = 0.39$
			$\Delta = 0.65$
			Occupation = 36%

Seuls 2 sites discrets de fer trivalent sont observés sur les spectres de $\text{Li}_{1,16}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,32}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (**Tableau 7**) avec une répartition proche de 66%|33%. Ce résultat indique un changement de la multiplicité des sites sur lesquels se trouvent les atomes de fer. Deux sites distincts du fer dans les phases $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$ précédentes présentent désormais un même environnement. Ce changement pourrait s'expliquer par l'évolution du groupe d'espace ou

l'apparition d'une nouvelle phase. Cela dit, le déplacement isomérique et l'éclatement quadripolaire ne permettent pas de caractériser la structure d'avantage. En effet, les déplacements isomériques causés par les distorsions locales de la structure sont trop faibles pour être observés lorsqu'elles n'impliquent pas un changement dans l'état d'oxydation du métal [15].

L'augmentation significative de la largeur de raie à mi-hauteur (Γ) pour les deux spectres rend compte d'un désordre autour du fer lié à l'insertion de lithium dans son environnement. L'augmentation du déplacement isomérique (δ) indique une augmentation de l'ionicité des liaisons Fe-O due à l'introduction de cations à pouvoir polarisant comme Li^+ dans l'environnement du fer.

Tableau 7 - Spectres Mössbauer des électrodes $\text{Li}_{1,16}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,32}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.

Électrodes $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$	Spectre expérimental	Sites de Fer	Paramètres hyperfins (mm/s)
$\text{Li}_{1,16}\text{FeV}_2\text{O}_7$		Fe^{3+} 1	$\delta = 0.45$
			$\Delta = 0.94$
			Occupation = 37%
		Fe^{3+} 2	$\delta = 0.39$
$\Delta = 0.66$			
Occupation = 63%			
$\text{Li}_{1,32}\text{FeV}_2\text{O}_7$		Fe^{3+} 1	$\delta = 0.44$
			$\Delta = 0.92$
			Occupation = 41%
		Fe^{3+} 2	$\delta = 0.39$
$\Delta = 0.64$			
Occupation = 59%			

Aucun site de fer divalent n'est détecté malgré l'insertion de 0,32 lithium. On conclut qu'une partie des atomes de vanadium (V) présents dans la structure soient actifs en électrochimie à ce stade et sont par conséquent réduits en vanadium (IV).

À $\text{Li}_{1,48}\text{FeV}_2\text{O}_7$, on détecte la présence d'un fer divalent Fe^{2+} (**Tableau 8**), caractérisée par un déplacement isomérique supérieur à $\delta = 1 \text{ mm/s}$. Elle est accompagnée de la disparition d'un autre site discret de fer trivalent. Le dernier site de fer trivalent demeure stable entre $\text{Li}_{1,48}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,64}\text{FeV}_2\text{O}_7$ avec des paramètres hyperfins δ et Δ inchangés. On remarque que le déplacement isomérique du nouveau fer divalent détecté est très important indiquant que les liens $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ sont beaucoup plus ioniques que les liens $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$. Cela suggère que les ions lithium sont introduits dans l'environnement proche du fer divalent (les polyèdres du Fe^{2+} partagent une arête ou un côté avec les polyèdres de lithium formés).

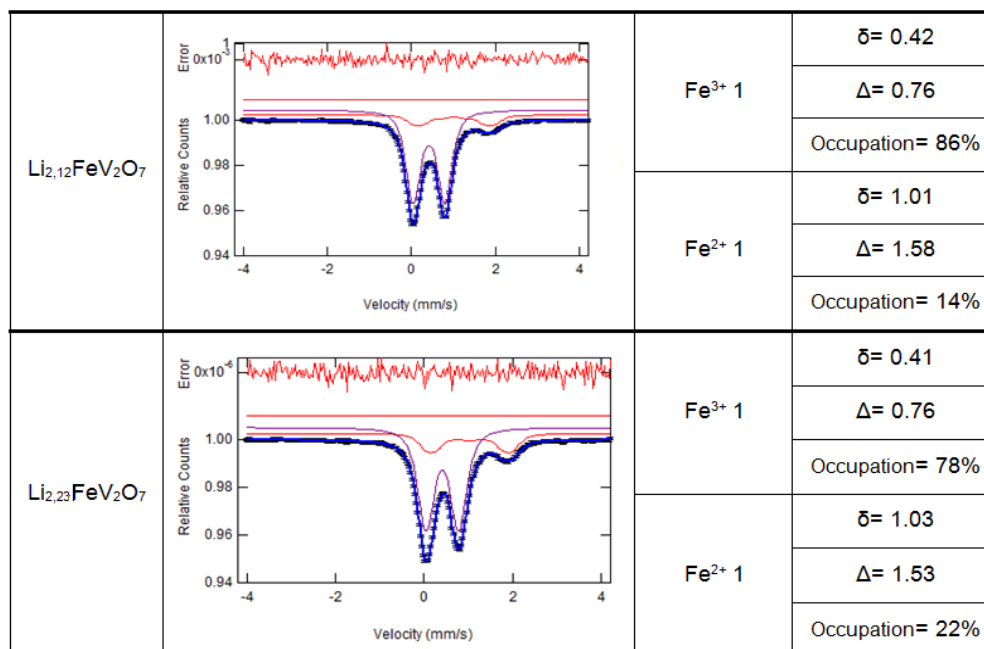
Tableau 8 - Spectres Mössbauer des électrodes $\text{Li}_{1,48}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,64}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.

Électrodes $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$	Spectre expérimental	Sites de Fer	Paramètres hyperfins (mm/s)
$\text{Li}_{1,48}\text{FeV}_2\text{O}_7$		$\text{Fe}^{3+} 1$	$\delta = 0.41$
			$\Delta = 0.72$
		$\text{Fe}^{2+} 1$	Occupation= 97%
			$\delta = 0.97$
$\text{Li}_{1,64}\text{FeV}_2\text{O}_7$		$\text{Fe}^{3+} 1$	$\delta = 0.41$
			$\Delta = 0.75$
		$\text{Fe}^{2+} 1$	Occupation= 98%
			$\delta = 0.95$
	$\Delta = 1.24$		
	Occupation= 2%		

Au **Tableau 9** sont présentés les spectres des phases entre $\text{Li}_{1,80}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{2,23}\text{FeV}_2\text{O}_7$. À $\text{Li}_{1,80}\text{FeV}_2\text{O}_7$, le taux de fer divalent devient non négligeable. Les paramètres hyperfins très stables des quatre spectres indiquent que les environnements du fer divalent et du fer trivalent détectés sont moins perturbés. On observe aussi des largeurs de raies à mi-hauteur plus proches de celles déterminées lors de la calibration du fer métallique, signalant que les sites deviennent de plus en plus discrets. On remarque que le pourcentage d'occupation du fer divalent augmente en fonction de x mettant en avant la réduction du fer au fur et à mesure de la décharge. Cela dit, le rapport % / x largement inférieur à 1 confirme la participation du vanadium dans le processus de réduction, l'existence des phases surlithiées $\text{Li}_{2,12}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{2,23}\text{FeV}_2\text{O}_7$ le confirme aussi.

Tableau 9 - Spectres Mössbauer des électrodes entre $\text{Li}_{1,8}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{2,23}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et paramètres hyperfins.

Électrodes $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$	Spectre expérimental	Sites de Fer	Paramètres hyperfins (mm/s)
$\text{Li}_{1,80}\text{FeV}_2\text{O}_7$		$\text{Fe}^{3+} 1$	$\delta = 0.41$
			$\Delta = 0.75$
		$\text{Fe}^{2+} 1$	Occupation = 91%
			$\delta = 0.99$
$\text{Li}_{1,96}\text{FeV}_2\text{O}_7$		$\text{Fe}^{3+} 1$	$\delta = 0.42$
			$\Delta = 0.79$
		$\text{Fe}^{2+} 1$	Occupation = 78%
			$\delta = 1.04$
			$\Delta = 1.61$
			Occupation = 22%



On remarque qu'à $x = 1,96$ le pourcentage d'occupation de fer divalent est de 22%, à $x = 2,12$ ce pourcentage passe à 14%. Cette diminution de fer divalent, alors que la quantité de lithium insérée augmente, suggère qu'une redistribution des électrons a lieu du fer vers le vanadium. Cette observation peut indiquer que les énergies d'activation des deux métaux sont très proches mais que le vanadium (IV) demeure plus stable que le fer (II), même en configuration tétraédrique. Il est possible qu'une redistribution de ce type se fasse pendant le conditionnement des électrodes (ouverture des piles bouton, lavage et séchage des électrodes... etc). Ce facteur est inhérent à la technique *ex situ* et l'utilisation de spectroscopie Mössbauer *in situ/operando* nous permettrait d'être plus précis de la même manière que la DRX *in situ/operando*. Néanmoins, cette observation est en accord avec les conclusions de Patoux et Richardson sur l'étude des composés $\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_z$ vue en introduction [7]. On mentionne toutefois que la déconvolution de raies en Mössbauer est accompagnée d'un intervalle d'incertitude qui peut intégrer la faible différence de pourcentages observée.

L'absence de fer divalent à 0,32 lithium ajouté prouve que le vanadium est réduit à au moins 32%, ce qui dépasse largement la proportion de vanadium en coordinence 5 (1/6 vanadium en bipyramide à base triangulaire). La réduction du vanadium tétraédrique a été possible sans engendrer de changement structural irréversible. Le comportement du vanadium dans LiFeV_2O_7 est différent de ce que Patoux et *al.* ont prédit. La stabilité du composé LiFeV_2O_7 ne semble pas être due exclusivement à la présence d'1/6 de vanadium en coordinence 5 comme supposé en introduction.

La dernière analyse Mössbauer *ex situ* est menée sur une électrode portée à haut potentiel (**Figure 40**) dans le but d'observer la possible formation de fer tétravalent (Fe^{4+}).

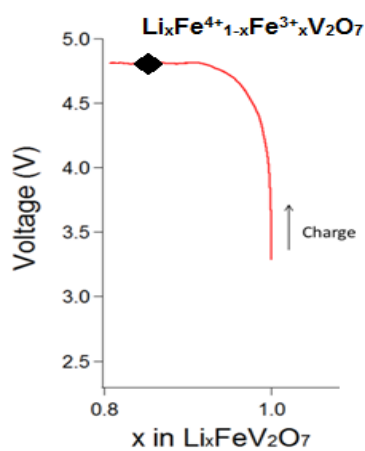


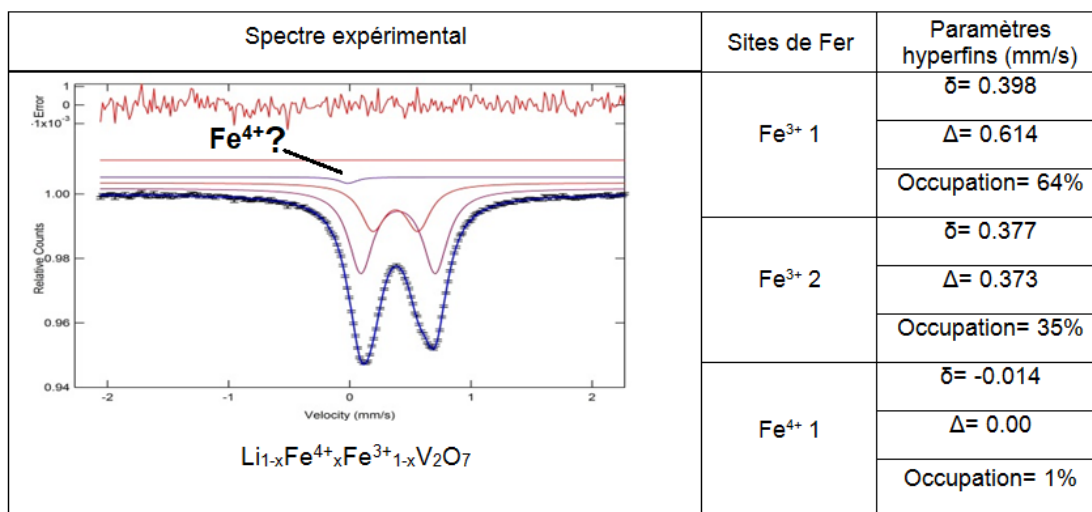
Figure 40 - Représentation de la courbe de charge de LiFeV_2O_7 sur laquelle est indiquée la phase $\text{Li}_x\text{Fe}^{4+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{V}_2\text{O}_7$ analysée à la spectroscopie Mössbauer (l'emplacement du point sur la courbe est approximatif, il est donné à titre indicatif seulement).

Lors de l'affinement du spectre, la tentative de mettre en évidence la présence de fer tétravalent n'a pas été concluante. En effet, une petite et large raie est observée sur le spectre présenté au **Tableau 10**. En supposant qu'il s'agisse d'un signal de Fe (IV) dans des quantités négligeables (<1%), il a été possible d'imposer sa présence (**Tableau 10**) lors de la

déconvolution du spectre. L'affinement produit en conséquence un singulet de Fe^{4+} avec un éclatement quadripolaire de $\Delta = 0,00$ mm/s sur le spectre. Cette composante pourrait rendre compte de la présence de Fe^{4+} mais la largeur de raie est anormalement faible ($<0,2$ mm/s). Il est raisonnable de penser qu'aucun fer tétravalent n'est observé dans cette phase portée à haut potentiel.

L'affinement décrit plutôt deux sites discrets de fer trivalent de symétrie [6] présents dans des proportions 66%|33%. L'oxydation de LiFeV_2O_7 a engendré un changement dans l'environnement de deux atomes de fer très proches maintenant décrits par un seul site discret. Ils sont attribués aux atomes Fe1 et Fe3 décrits par DRX. Le changement de multiplicité des sites indique un changement dans le composé LiFeV_2O_7 . La courbe électrochimique montre que ce changement demeure réversible car le profil de décharge après oxydation demeure similaire au premier profil de décharge sans oxydation.

Tableau 10 - Spectre Mössbauer de la phase LiFeV_2O_7 portée à 4,8 V (la quantité de lithium n'a pas été quantifiée).



Conclusion

L'étude du matériau par diffraction des rayons X *ex situ* renseigne sur un comportement structural complexe et difficilement corrélable aux observations faites en électrochimie. La courbe électrochimique cyclée en PITT présentait des pseudo-plateaux à $1,05 < x < 1,15$ et $1,2 < x < 1,4$ puis $1,45 < x < 1,6$ et $1,85 < x < 2,0$ qui à priori pouvaient s'assimiler à des systèmes biphasés. Les pentes en potentiel présentes entre les pseudo-plateaux pouvaient être associées à des solutions solides. Néanmoins, les diffractogrammes mesurés ne sont pas comparables à des systèmes de solution solide et biphasé « classiques » comme le LFP et le TiS_2 .

L'analyse DRX du composé à la recharge a permis d'analyser son comportement au niveau de l'hystérèse observée sur la courbe électrochimique entre $x = 1,15$ et $x = 1,35$. Elle est associée à une divergence structurale entre $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (recharge) mettant en avant l'irréversibilité partielle de la courbe électrochimique. Cela dit, il est aussi observé que le matériau revient en grande partie à sa phase de départ autour de $\text{Li}_{1,1}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (recharge) et peut ainsi être considéré comme quasi-réversible (à la microstructure près). Le diffractogramme de LiFeV_2O_7 à la décharge ne présente aucune décomposition en composés connus comme c'était le cas avec la décomposition de LiFeVO_4 observée par Hayashibara et *al.* en LiFeO_2 et VO_2 . Cette observation peut expliquer en partie pourquoi le profil du matériau à la recharge est réversible contrairement à LiFeVO_4 . Une partie de l'incertitude associée à l'étude par DRX repose sur des facteurs inhérents à la technique *ex situ*. Il est nécessaire d'envisager une analyse *in situ/operando*. Malgré les incertitudes, l'analyse *ex situ* permet d'avoir un premier aperçu du comportement de LiFeV_2O_7 pendant le cyclage et servira de point de départ pour les prochaines analyses.

L'analyse Mössbauer a permis de déduire que les deux métaux de transition sont actifs en électrochimie. La **Figure 41** présentée ci-dessous résume l'activité du fer et du vanadium lors de la décharge. Le vanadium est majoritairement réduit pendant la décharge sans engendrer de changement structural irréversible comme il été observé pour FeVO_4 , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La stabilité du composé LiFeV_2O_7 ne semble pas être due exclusivement à la présence d'1/6 de vanadium en coordinence 5.

La possible redistribution des électrons observée suggère que les sites Fe^{2+} et V^{5+} puissent ne pas coexister. La relaxation de la structure favoriserait ainsi un transfert d'électron pour donner Fe^{3+} et V^{4+} à la place (réaction d'oxydo-réduction interne). Il sera nécessaire de faire appel à la spectroscopie Mössbauer *in operando* afin de mieux observer le comportement du fer dans la structure et de confirmer l'hypothèse du transfert d'électron.

Enfin, la tentative d'oxydation du composé en FeV_2O_7 n'a pas mis en évidence la formation de Fe^{4+} . Cela dit, l'oxydation engendre un changement de multiplicité des sites qui suggère une modification structurale. Ce changement n'engendre cependant pas de modification de la courbe électrochimique par rapport à celle obtenue sans oxydation préalable.

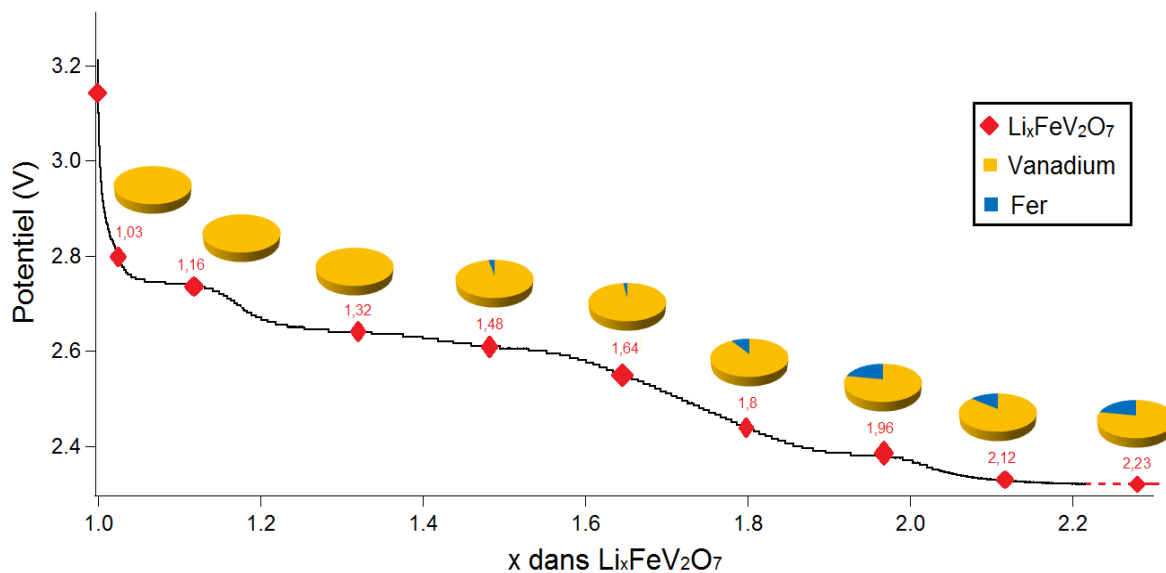


Figure 41 – Récapitulatif des atomes réduits dans LiFeV_2O_7 à la décharge. Les valeurs sont tirées des tableaux présentés dans la section Résultats et Discussion.

L'analyse de la décharge du composé LiFeV_2O_7 par DRX et spectroscopie Mössbauer *ex situ* a mis en avant la complexité du comportement structural qui accompagne l'insertion du lithium. Plusieurs modifications structurales sont observées, certaines pouvant être liées à la réduction de fer et de vanadium. LiFeV_2O_7 présente un comportement structural très original qui doit être étudié d'avantage via des techniques *in situ/operando* plus précises afin d'éliminer l'incertitude liée aux techniques *ex situ*.

Bibliographie

- (1) Bruce, P. G. Solid-state Chemistry of Lithium Power Sources. *Chem. Commun.* **1997**, 1817-1824.
- (2) Delacourt, C.; Ati, M.; Tarascon, J-M. Measurement of Lithium Diffusion Coefficient in $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158(6), A741-A749.
- (3) Zhang, Q.; Bock, D. C.; Takeuchi, K. J.; Marschilok, A. C.; Takeuchi, E. S. Probing Titanium Disulfide-Sulfur Composite Materials for Li-S Batteries via In Situ X-ray Diffraction (XRD). *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164(4), A897-A901.
- (4) Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. Lithium Deintercalation in LiFePO_4 Nanoparticles Via a Domino-cascade model. *Nat. Mater.* **2008**, 7(8), 665-671.
- (5) Zhu, C. Size Effects on Lithium Storage and Phase Transition in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ System. Marx Planck Institute, Stuttgart. **2013**.
- (6) Wang, X.; Heier, K. R.; Stern, C. L.; Poepfelmeier, K. R. Structural Comparison of Iron Tetrapolyvanadate $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ and Iron Polyvanadomolybdate $\text{Fe}_2\text{V}_{3.16}\text{Mo}_{0.84}\text{O}_{13.42}$: a New Substitution Mechanism of Molybdenum(VI) for Vanadium(V). *Inorg. Chem.* **1998**, 37(26), 6921-6927.
- (7) Patoux, S.; Richardson, T. J. Lithium Insertion Chemistry of Some Iron Vanadates. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9(3), 485-491.
- (8) Robertson, B.; Kostiner, E. Crystal Structure and Mössbauer Effect Investigation of FeVO_4 . *J. Solid State Chem.* **1972**, 4(1), 29-37.

- (9) Denis, S.; Dedryvère, R.; Baudrin, E.; Laruelle, S.; Touboul, M.; Olivier-Fourcade, J.; Jumas, J. C.; Tarascon, J-M. ^{57}Fe Mössbauer Study of the Electrochemical Reaction of Lithium with Triclinic Iron Vanadate. *Chem. Mater.* **2000**, 12(12), 3733-3739.
- (10) Denis, S.; Baudrin, E.; Orsini, F.; Ouvrard, G.; Touboul, M.; Tarascon, J. M. Synthesis and Electrochemical Properties of Numerous Classes of Vanadates. *J. Power Sources.* **1999**, 81, 79-84.
- (11) Hayashibara, M.; Eguchi, M.; Miura, T.; Kishi, T. Lithiation Characteristics of FeVO_4 . *Solid State Ionics.* **1997**, 98(1), 119-125.
- (12) Rubartsch, A.; Hesse, J. Model Independent Evaluation of Overlapped Mossbauer Spectra. *J. Phys. E: Sci. Instr.* **1974**, 7(7), 526-527.
- (13) Greenwood, N.N.; Gibb, T.C. Low-spin Iron(II) and Iron(III) Complexes in Mössbauer Spectroscopy. Springer, Dordrecht. **1971**.
- (14) Xu, W.; Greenberg, E.; Rozenberg, G.; Pasternak, M.; Bykova, E.; Boffa-Ballaran, T.; Dubrovinsky, L.; Prakapenka, V.; el Hanfland, M.; Vekilova, O.Y.; Simak, S.I.; Abrikosov, I.A. Pressure-Induced Hydrogen Bond Symmetrization in Iron Oxyhydroxide. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 111(175501), 1-10.
- (15) Fultz, B. Mossbauer Spectroscopy. Characterization of Materials. Elton Kaufmann, Edition John Wiley. New York, USA. **2011**.

CHAPITRE V – ÉTUDE THÉORIQUE DU COMPORTEMENT
STRUCTURAL ET ÉLECTROCHIMIQUE DE LiFeV_2O_7

Introduction

Durant ces deux dernières décennies, les méthodes de chimie computationnelle ont fait preuve d'un progrès sans précédent permettant aujourd'hui de prédire avec précision et exactitude plusieurs propriétés des batteries à ions lithium [1]. Les principes premiers de la mécanique quantique ont pu être utilisés pour calculer, modéliser et observer les phénomènes moléculaires impossibles à observer expérimentalement. Le point de départ de cette avancée est le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2]. À partir de cette dernière seront développées une multitude de méthodes théoriques qui sont maintenant considérées comme indispensables à la recherche dans le domaine des batteries au lithium.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de calcul qui utilise la mécanique quantique pour étudier la structure électronique d'un système. Les méthodes de DFT sont coûteuses en temps de calcul mais indispensables pour la description de réactions chimiques d'autant plus pour la description de réactions d'oxydoréduction. Les méthodes empiriques, basées sur la théorie du champ de force, traitent les liaisons comme des ressorts en mécanique classique, et ne peuvent décrire le bris/formation de liens covalents et encore moins fournir une description explicite des électrons [2]. De ce fait, seule l'étude basée sur la mécanique quantique, dite *ab initio*, permet de simuler les phénomènes redox avec exactitude.

En mécanique quantique, le mouvement des atomes et électrons d'un système quantique est décrit par la résolution d'équation de Schrödinger indépendante du temps [3]:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5.1)$$

où $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ représente la fonction d'onde électronique, dépendante du vecteur de position des électrons \mathbf{r} et des atomes \mathbf{R} du système, E l'énergie à l'état fondamental et \hat{H} l'opérateur Hamiltonien:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_I^{N_{at}} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{I \neq J}^{N_{at}} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{\hat{V}_{nn}} + \underbrace{\sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_I^{N_{at}} \sum_j^{N_e} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{en}} \quad (5.2)$$

Dans l'équation (5.2), l'Hamiltonien est composé de 5 opérateurs donnés dans l'ordre : Le terme \hat{T}_n de l'énergie cinétique des atomes, avec N_{at} le nombre d'atomes et M_I la masse d'un atome I . L'opérateur \hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons, avec N_e le nombre d'électrons et m la masse d'un électron. \hat{V}_{nn} est l'opérateur du potentiel coulombien interatomique, avec Z_I la charge d'un noyau I , \mathbf{R}_I le vecteur de position du noyau I , e la valeur absolue de la charge d'un électron et ϵ_0 la permittivité du vide. \hat{V}_{ee} est le potentiel coulombien entre les électrons avec \mathbf{r} le vecteur de position d'un électron et \hat{V}_{en} représente le potentiel coulombien entre atomes et électrons.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger est seulement possible pour des systèmes à un électron. Un problème se pose lorsqu'on veut décrire des systèmes plus complexes. La fonction d'onde étant corrélée entre les particules du système, elle ne permet pas d'être séparée en plusieurs équations indépendantes et, de ce fait, ne permet pas de trouver de solution analytique. Il est alors nécessaire d'utiliser une approche numérique. La

DFT est une approche numérique qui nous permet d'obtenir une approximation de l'équation de Schrödinger pour des systèmes multiélectroniques (entre 100 et 1000 atomes) dans un temps de calcul raisonnable [4].

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le formalisme théorique de la DFT fût établi par Pierre Hohenberg, Walter Kohn en 1964 [5] suivie de son application par Walter Kohn et Lu Sham [5-6]. Elle fût dès lors employée pour décrire les systèmes métalliques, isolants et semi-conducteurs, puis des molécules [7].

La DFT est fondée sur le théorème de Hohenberg-Kohn [5]. Ce théorème stipule que l'énergie globale E d'un système d'électrons à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique. Par extension, toutes les grandeurs physiques mesurables d'un système à l'état fondamental sont des fonctionnelles uniques de la densité électronique de ce système à l'état fondamental. Ainsi, la fonction de la probabilité de densité électronique $\rho_0(\mathbf{r};\mathbf{R})$ s'écrit de la forme :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{s=-1/2}^{1/2} \int |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, s_1, s_2, \dots, s_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (5.3)$$

où s représente la valeur du spin et \mathbf{r} le vecteur de position de l'électron, Ψ_0 la fonction d'onde à l'état fondamental. Dans l'équation (5.3) $s_1 \dots s_n$ représente les valeurs des spins des électrons 1...n et $\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n$ représente les vecteurs de position des électrons 2...n. La contribution des coordonnées nucléaires \mathbf{R} n'a pas été explicitée de manière à alléger le texte.

L'équation (5.3) met en avant la simplification du problème du système multiélectronique. En effet, la fonction d'onde du système à n corps $\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, s_1, s_2, \dots, s_n)$ dépend de $3n$ coordonnées de position spatiales et n coordonnées de spin. À l'opposé, la probabilité de densité électronique $\rho_0(\mathbf{r};\mathbf{R})$ ne dépend que de 3 coordonnées de position

spatiales. La dépendance des coordonnées nucléaires \mathbf{R} reste implicite dans l'approximation de Born-Oppenheimer [8].

Cela dit, le calcul *ab initio* nécessite absolument de déterminer cette fonctionnelle unique et universelle qui permet de transformer la densité en énergie. Pour cela, elle est approximée comme la somme de trois autres fonctionnelles [6]:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5.4)$$

Dans cette équation, la première fonctionnelle $T_s[\rho]$ présente la contribution de l'énergie cinétique, elle dépend d'orbitales à un électron. La deuxième fonctionnelle $J[\rho]$ correspond à la répulsion Coulombienne générée par la densité de charge ρ , en incluant la répulsion de l'électron par lui-même. La dernière fonctionnelle est l'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho]$, elle prend en compte les contributions énergétiques qui ne sont pas comprises dans les deux fonctionnelles précédentes, notamment l'énergie de répulsion des électrons avec eux-mêmes, et permet de corriger le fait que l'énergie cinétique soit obtenue à partir des orbitales monoélectroniques. La précision de la DFT réside ainsi dans l'exactitude de la fonctionnelle d'échange corrélation. Plusieurs approximations ont d'ailleurs été développées pour déterminer cette fonctionnelle.

Les approximations LDA et GGA

La première approximation à avoir été faite est l'approximation locale de la densité LDA [2]. Elle consiste à considérer la fonctionnelle d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité compte tenu de sa dépendance de \mathbf{r} . Tous les gradients sont alors ignorés pour exprimer le potentiel d'échange-corrélation en fonction de la densité:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (5.5)$$

où $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de la densité localisée, ϵ_{xc} est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène et \mathbf{r} la position de l'électron. Néanmoins, cette fonctionnelle ne prend pas en compte la polarisation des spins. Autrement dit, elle ne permet pas de différencier les spins *up* des spins *down*. La fonctionnelle de l'approximation de la densité de spin locale LSDA vient compléter cette lacune en introduisant une densité d'énergie d'échange-corrélation qui prend en compte le spin de l'électron:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\downarrow, \rho^\uparrow] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho^\downarrow, \rho^\uparrow) \quad (5.6)$$

Dans cette équation, la fonctionnelle d'échange corrélation de la méthode LSDA prend en compte la densité électronique pour un *spin down* de l'électron ρ^\downarrow et pour un *spin up* de l'électron ρ^\uparrow .

Parce qu'elle fait en sorte que la fonctionnelle dépende uniquement d'une densité locale, la LDA/LSDA assume que la densité est homogène en tout point. Cette approximation donne lieu à d'importants écarts. Une amélioration apportée au traitement de la densité $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ fut d'inclure un gradient local de la densité électronique jusqu'à obtenir une asymptote qui décrit mieux le comportement de la densité. Il s'agit de l'approximation de gradient généralisée GGA [9]. Cette dernière permet de prendre en compte l'hétérogénéité de la densité électronique réelle [10]. Cette méthode est connue pour donner de meilleurs résultats pour le calcul des énergies de dissociation, lorsqu'il s'agit des molécules, et des *band gaps*, dans les métaux de transition [11]. Cependant, les deux méthodes sont couramment utilisées. La fonctionnelle d'échange corrélation avec l'approximation GGA s'écrit alors sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int f(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}), \nabla\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \nabla\rho^\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.7)$$

où la fonctionnelle d'échange corrélation $E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$ est cette fois calculée en fonction de la densité électronique locale aux *spins up* $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ et *down* $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ mais aussi en fonction des gradients de densité de *spins up* $\nabla\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ et *down* $\nabla\rho^\downarrow(\mathbf{r})$.

De là, plusieurs fonctionnelles ont vu le jour en DFT pure ou hybride, chacune avec une méthode différente de traiter l'énergie d'échange-corrélation, notamment la B3LYP [12], PBE [9], PW91 [13]...etc.

On présente ci-dessous le **Tableau 11** qui compare une méthode LDA (SVWN) et une méthode GGA (B3LYP) pour le calcul de plusieurs grandeurs physiques d'une molécule de dihydrogène H₂ notamment la distance d'équilibre d (Å), la fréquence de vibration ν (cm⁻¹), l'énergie de dissociation D_0 (kJ/mol), l'énergie totale absolue E (ua) et la durée de calcul t (s) [14]. Il met en avant l'amélioration de la précision des calculs avec l'introduction de la GGA en particulier pour l'énergie de dissociation.

Tableau 11 – Comparaison des grandeurs physiques calculées pour une molécule de H₂ en GGA, LDA et expérimentalement.

Grandeurs	d (Å)	ν (cm ⁻¹)	D_0 (kJ/mol)	E (ua)	t (s)
SVWN	0,7641	4204	446	-1,1727	19
B3LYP	0,7428	4421	434	-1,1800	21
Expérience	0,7416	4395	436	-1,1762	x

Les Pseudo-Potentiels

À ce stade, les recherches se sont uniquement concentrées sur le calcul des énergies électroniques pour un système bien défini. Seulement, lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes

périodiques, l'utilisation d'une base est nécessaire. La base la plus utilisée pour ce faire est la base d'ondes planes, sinusoïdale, qui décrit bien les électrons de valence d'un système périodique. Néanmoins, la sinusoïde ne décrit pas correctement les orbitales des électrons de cœur, qui sont sujet à des changements énergétiques trop importants. Pour cela, on applique un traitement indirect des électrons de cœur, il s'agit des pseudo-potentiels. Il est question de remplacer l'effet du noyau et des électrons de cœur par un opérateur effectif \hat{V}_{pp} qui s'apparente à l'effet d'un noyau sur les électrons de valence [15]. Ce potentiel est exprimé selon l'équation :

$$\hat{V}_{pp} = V_{local}(\mathbf{r}) + \sum_{lm} |Y_{lm}(\theta, \varphi)\rangle \delta V_l(\mathbf{r}) \langle Y_{lm}(\theta, \varphi)| \quad (5.8)$$

où $V_{local}(\mathbf{r})$ est le potentiel local qui dépend de la variable radiale \mathbf{r} et $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ l'harmonique sphérique qui dépend des variables angulaires θ et φ .

Le paramètre d'Hubbard

Les méthodes LDA et GGA présentent des difficultés lorsqu'elles sont appliquées sur des oxydes de métaux de transition [16]. Par exemple, certains éléments sont prédits par GGA/LDA comme étant des conducteurs alors qu'ils sont en réalité semi-conducteurs mais qu'ils possédaient un gap électronique bien développé [17]. La manière de traiter ces électrons de la bande de conduction d et f très corrélés serait de les considérer comme soumis à une interaction supplémentaire quasi-atomique. Ce type d'interaction est bien décrit par le modèle d'Hubbard [18]. On utilise alors un terme énergétique supplémentaire pour les éléments de transition (terme U) qui rend plus difficile la délocalisation des électrons d et f. Ainsi, les métaux considérés comme conducteurs par la LDA sont, avec le paramètre d'Hubbard, réexaminés comme étant des semi-conducteurs. La LDA+U et la GGA+U donnent de bien meilleurs

résultats pour les métaux de transition que les méthodes LDA et GGA. La valeur de ce paramètre U est obtenue de manière empirique, en imposant une cohérence entre les calculs et les résultats expérimentaux.

Les points k

La description des orbitales moléculaires dans un système fini (une boîte élémentaire) se fait à l'aide de trois nombres quantiques discrets: m_s (nombre quantique de spin), m_l (nombre quantique magnétique) et l (nombre quantique orbitaire). Par contre, dans un système périodique infini les orbitales nécessitent un paramètre additionnel qui puisse décrire comment l'orbitale moléculaire du système a été obtenue en fonction des orbitales électroniques des boîtes élémentaires. Il s'agit d'un nombre continu k appelé *k-point* [19]. Autrement dit, la périodicité implique un nombre infini de boîtes élémentaires et le paramètre k permet de distinguer comment les orbitales de chaque boîte sont combinées entre elles. Dans le cas d'un solide, ce paramètre est un vecteur, il est défini dans l'espace réciproque et dépend de la forme de la boîte élémentaire dans l'espace direct. Si la boîte est un parallélépipède rectangle de dimensions l_x , l_y et l_z , alors le vecteur \mathbf{k} est aussi défini dans un parallélépipède rectangle dans l'espace réciproque (que l'on appelle la première zone de Brillouin) qui aura les dimensions $2\pi/l_x$, $2\pi/l_y$ et $2\pi/l_z$.

Pour effectuer des calculs, les orbitales dans un solide seront indexées par deux types d'indices: un indice discret (nombres quantiques l , m_l , m_s), qui va étiqueter les orbitales moléculaires à l'intérieur d'une boîte, et un indice continu, qui sera représenté par le vecteur \mathbf{k} qui prend des valeurs continues partout à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Comme il est impossible d'utiliser un nombre infini de points \mathbf{k} , on doit alors diviser cette zone de Brillouin en une grille de points de densité raisonnable. Plus la grille est dense, plus la description du système sera précise. La grille utilisée dans nos calculs est de $2 \times 2 \times 2$, elle a

été choisie en comparant des calculs préalables de géométrie et d'énergie sur les oxydes de vanadium et de fer aux résultats expérimentaux.

L'implémentation de la DFT

D'un point de vue pratique, toutes ces méthodes de DFT sont implémentées dans des logiciels de calcul tel que ABINIT [20], SIESTA [21] et VASP [22]. Le programme VASP permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système multi électronique en utilisant la méthode de DFT en LDA ou GGA à base d'ondes planes. Il est possible de modéliser des matériaux à l'échelle atomique, plusieurs types de dynamiques moléculaires, la réponse à un champ électrique, les propriétés optiques, le magnétisme d'un système...etc. Ce logiciel est très compétent lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes d'oxydoréduction et de transfert d'électrons en général, comme c'est le cas dans une batterie.

Nos calculs avec VASP

Les calculs ont été effectués en collaboration avec le professeur Geoffroy Hautier et son étudiant Gil Vandermarcken de l'Université Catholique de Louvain (UCL) en Belgique. La méthode utilisée pour tous les calculs est la DFT GGA+U. Les programmes des différents calculs ont été tirés de la librairie python Pymatgen© [23]. Il s'agit d'une librairie *open source* créée par Shyue Ping Ong *and al.* Elle fournit une multitude de codes pour l'étude de matériaux et est même utilisé par la base de données Materials Project© [24]. Plusieurs des codes tirés de Pymatgen© font appel au logiciel de calcul VASP. Tous les calculs ont été exécutés et lancés sur les *clusters* de calcul de l'UCL. Les pseudo-potentiels PP et la fonctionnelle PBE ont été utilisés car ils sont reconnus être les plus utilisés pour le traitement d'oxydes métalliques. Tous les calculs sur VASP sont effectués à 0 K. Le traitement de métaux de transition implique la présence d'électrons non-pairés et la possibilité qu'ils soient en

configuration *high spin* ou *low spin*. Pour cette raison, il est nécessaire que tous les spins soient polarisés (non restreints). La fonction non restreinte permet de placer deux électrons de spins opposés d'une même paire d'électrons dans des orbitales spatiales différentes [25].

Développement du chapitre

S'agissant d'une cotutelle en électrochimie du solide et chimie computationnelle, la partie expérimentale de ce projet de maîtrise est complétée par une étude théorique. Il s'agissait d'apporter des réponses aux questions posées sur le comportement électrochimique et l'évolution structurale de LiFeV_2O_7 pendant le cyclage.

À partir de la phase initiale, il a été possible de modéliser la courbe électrochimique notamment ce qui correspond à la décharge du composé. La courbe électrochimique théorique obtenue nous aide à comprendre le comportement électrochimique du composé pendant la décharge.

Cette même procédure nous a permis de produire des fichiers d'information cristallographique (CIF) à différentes étapes de la décharge. Ces CIFs sont superposés aux diffractogrammes collectés en DRX *ex situ* et nous permettent de valider la correspondance entre ces structures modélisées et l'évolution structurale de LiFeV_2O_7 en électrochimie.

Aussi, une étude théorique de l'évolution des magnétisations (états de spin) du fer et du vanadium a été menée au fur et à mesure du processus de décharge. Elle nous a renseignés sur le transfert d'électrons qui accompagne le transfert d'ions lithium lors de la décharge. Cette étude montre l'évolution des états d'oxydation des atomes de la structure au fur et à mesure de la décharge et vient compléter l'analyse en spectroscopie Mössbauer *ex situ* sur les états d'oxydation du fer.

Partie théorique

Modélisation de la courbe électrochimique: la décharge du composé en électrochimie correspond à l'insertion du lithium dans notre structure. La première étape de la modélisation de cette courbe est ainsi de trouver les sites interstitiels pouvant accueillir des atomes de lithium. Ces sites sont générés en utilisant le module *defect_transformations* auquel on importe la fonction *InterstitialTransformation* de la librairie Pymatgen© (**Annexe A**). Pour trouver les sites, nous utilisons une structure, préalablement relaxée sur VASP, constituée de 6 formules unitaires (66 atomes); $\text{Li}_6\text{Fe}_6\text{V}_{12}\text{O}_{42}$. Cette structure a été divisée, ou quadrillée, en zones à analyser individuellement. Chacune de ces zones peut être un potentiel site interstitiel. En utilisant le module *pymatgen.analysis.energy_models* duquel on importe la fonction *EwaldElectrostaticModel* (**Annexe A**), il nous est possible de sonder chaque domaine de la structure en termes de force électrostatique afin de déterminer les sites les plus probables d'accueillir un cation lithium.

Les 100 zones les plus propices ont été retenues. Pour chacune d'entre elles, un CIF a été généré. Ensuite, il a été question de supprimer les structures trop similaires, pour cela le module *pymatgen.analysis.structure_matcher* a été utilisé en appliquant la fonction *Matches* (**Annexe B**) avec les paramètres de tolérance suivants: tolérance de lien $l_{tol} = 0,5 \text{ \AA}$, tolérance de site $stol = 0,5 \text{ \AA}$ et tolérance d'angle $atol = 10^\circ$. Des 100 structures générées, seulement 61 ont été retenues parce qu'elles ont été jugées suffisamment différentes les unes des autres. Enfin, des 61 configurations proposées, nous avons sélectionné les 5 les plus stables, toujours en termes d'énergie électrostatique, qui nous serviront de sites de départ pour l'insertion de lithium (**Figure 42**).

De manière à simuler l'insertion de lithium dans la structure, nous introduisons 1, 2, 3, 4 puis 5 lithiums dans les 5 sites les plus stables de manière à modéliser les structures réduites

à une unité formulaireire: $\text{Li}_{1,17}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,33}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,5}\text{FeV}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{1,67}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,83}\text{FeV}_2\text{O}$. Par soucis de concision, on référera au radical LiFeV_2O_7 par **X**. Ainsi, les structures à modéliser seront : LiX_6 , Li_2X_6 , Li_3X_6 , Li_4X_6 et Li_5X_6 .

La simulation de la courbe électrochimique nécessite de trouver la position la plus stable à l'ajout de chaque lithium. Pour trouver ces positions, des combinaisons des différents sites disponibles sont formées jusqu'à trouver la combinaison la plus stable à chaque étape. Pour ce faire, l'énergie de relaxation a été calculée pour chacune des combinaisons possibles. La combinaison la plus stable pour chaque étape a été retenue et son énergie a été convertie en potentiel électrochimique. Les potentiels obtenus en fonction de la quantité de lithium insérée nous donnent une courbe électrochimique théorique.

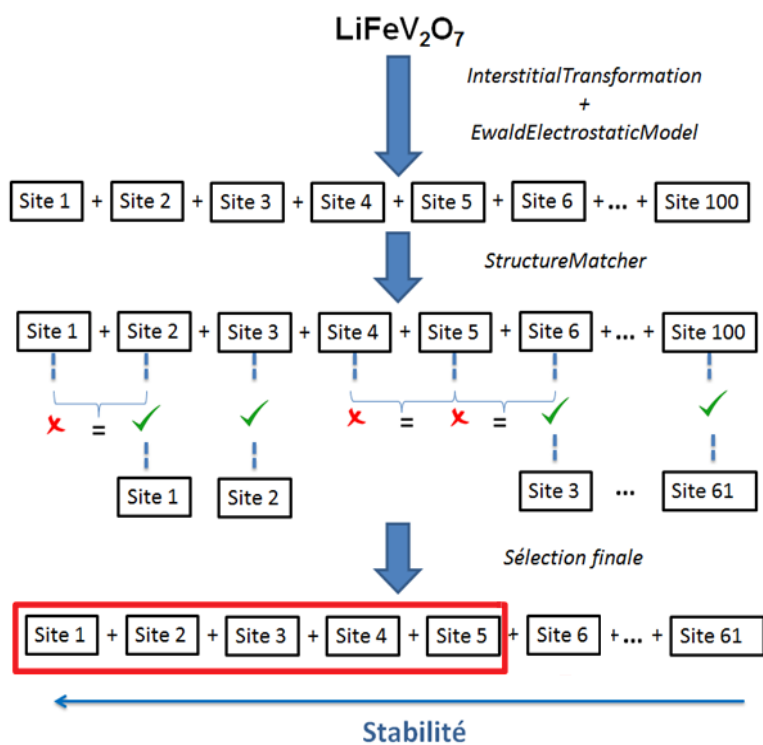


Figure 42 – Schéma récapitulatif des étapes de sélection des 5 configurations les plus stables en utilisant les modules de Pymatgen©.

Modélisation des diffractogrammes DRX: des CIFs ont été générés à partir des combinaisons les plus stables obtenues pour LiX_6 , Li_2X_6 , Li_3X_6 , Li_4X_6 et Li_5X_6 . Les patrons de diffraction calculés permettent d'évaluer la cohérence des structures générées et sont comparés à l'analyse DRX *ex situ* effectuée.

Magnétisations du fer et du vanadium: les magnétisations de chaque atome de la structure sont retrouvées dans le fichier OUTCAR généré par VASP pendant le calcul de l'énergie de relaxation. Chaque magnétisation est corrélée au nombre d'électrons non paires d'un atome. Il est possible en observant ces magnétisations de déterminer quels atomes sont réduits au fur et à mesure de la lithiation.

Résultats et discussion

Modélisation de la courbe électrochimique: dans un premier temps, il a été nécessaire de se restreindre aux 5 premiers sites les plus stables des 61 sites sélectionnés par Pymatgen afin de rester dans des temps de calculs raisonnables. En effet, pour ces différents 5 sites, le calcul du coefficient binomial nous donne un total de $2^5 = 32$ combinaisons possibles (**Annexe 10**). Avec 10 sites, le coefficient binomial s'élèverait à $2^{10} = 1024$ combinaisons, qui seraient déraisonnablement long à calculer. La **Figure 43** regroupe les 5 structures retenues pour la simulation de lithiation. Il est à noter que les calculs ont été effectués sur la structure $\text{Li}_6\text{Fe}_6\text{V}_{12}\text{O}_{42}$ mais que les sites ont été représentés dans l'unité asymétrique $\text{Li}_3\text{Fe}_3\text{V}_6\text{O}_{21}$ pour éviter la redondance engendrée par la symétrie de la structure.

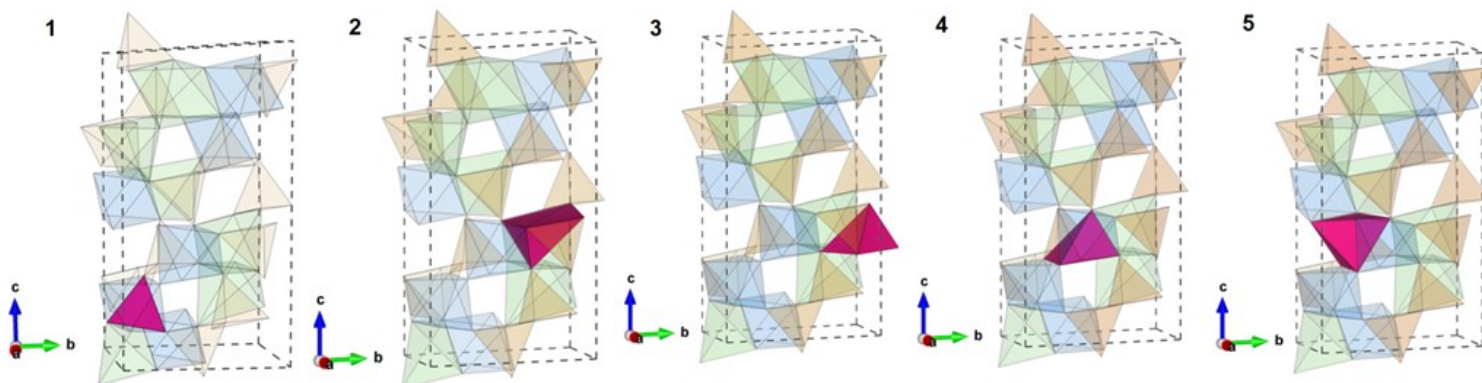


Figure 43 - Représentation en polyèdre sur VESTA© des 5 sites aux énergies électrostatiques les plus basses obtenues sur Pymatgen© représentées dans l'unité asymétrique $\text{Li}_3\text{Fe}_3\text{V}_6\text{O}_{21}$. Les polyèdres de fer sont représentés en bleu, de vanadium en jaune, de lithium en vert et le site interstitiel en violet.

Les énergies de relaxation ont été calculées pour toutes les combinaisons des sites **1**, **2**, **3**, **4** et **5**. Les valeurs présentées dans le **Tableau 12** sont les différences d'énergies ΔE (Li_nX_6) définies comme :

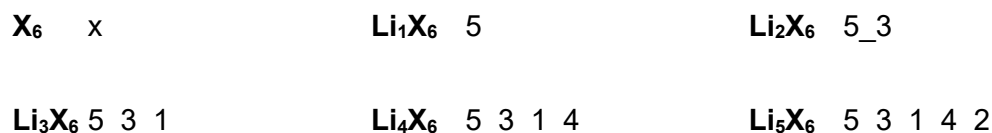
$$\Delta E(\text{Li}_n\text{X}_6) = E(\text{Li}_n\text{X}_6) - E(\text{X}_6) \quad (5.9)$$

où $E(\text{Li}_n\text{X}_6)$ représente l'énergie totale de chaque structure Li_nX_6 avec $0 \leq n \leq 5$ et $E(\text{X}_6)$ qui représente l'énergie totale de la structure initiale X_6 (LiFeV_2O_7).

Tableau 12 – Récapitulatif des différences d'énergie ΔE (J/mol) obtenues pour toutes les combinaisons traitées de X_6 à Li_5X_6 . Les valeurs surlignées en jaune correspondent aux énergies les plus basses pour chaque étape de la lithiation.

Combinaison	X ₆	LiX ₆	Li ₂ X ₆	Li ₃ X ₆	Li ₄ X ₆	Li ₅ X ₆
1	0	-414838	-810973	-1268362	-1673068	-2080736
2		-412808	-864671	-1173820	-1671934	
3		-421981	-823760	-1234319	-1641584	
4		-412599	-841571	-1266378	-1677593	
5		-428781	-848840	-1280804	-1672597	
6			instable	-1240457		
7			-828317	-1262770		
8			instable	-1267964		
9			-870152	-1233727		
10			-833154	-1272152		

Les combinaisons les plus stables présentées dans le **Tableau 12** correspondent ainsi aux sites suivants (**Annexe 10**):



D'une étape à une autre, on remarque une continuité claire et cohérente des sites les plus stables, une continuité que l'on retrouverait dans une décharge expérimentale.

Du **Tableau 12**, il est possible de tracer un graphe des différences d'énergie ΔE en fonction du nombre d'ions lithium insérés. Cela dit, la courbe de fonction $f(x)$ qui en résulte ne met pas en valeur sa convexité. Pour cela, il a été nécessaire d'y soustraire une fonction affine $g(x)$ telle que $g(x) = 2506,911x - 2506,911$. Le résultat, donné à la **Figure 44**, est une courbe convexe $h(x)$ de la forme $h(x) = f(x) + g(x)$, elle nous permet de mieux analyser les énergies obtenues et de les interpréter en conséquence.

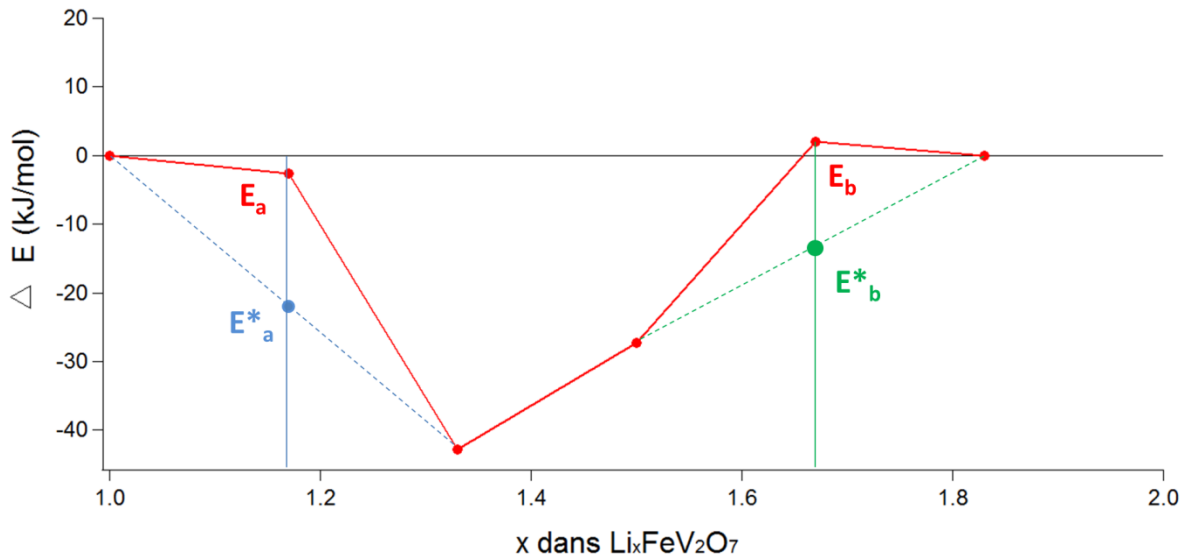


Figure 44 – Graphe des énergies corrigées en fonction du nombre d’atomes de lithium insérés dans la structure initiale.

Dans la **Figure 44**, on remarque que l’énergie au point $x = 1,17$, nommée E_a , est supérieure à E^*_a , la moyenne des énergies à $x = 1$ et $x = 1,33$. De ce fait, l’existence de la phase $\text{Li}_{1,17}\text{FeV}_2\text{O}_7$ est impossible d’un point de vue énergétique, ce qui est observé à $x = 1,17$ est en fait le mélange stœchiométrique des deux structures favorisées LiFeV_2O_7 et $\text{Li}_{1,33}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Il en est de même pour l’énergie E_b au point $x = 1,67$ qui est supérieure à E^*_b , la moyenne des énergies à $x = 1,5$ et $x = 1,83$. Les deux structures $\text{Li}_{1,17}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,67}\text{FeV}_2\text{O}_7$ n’existent donc pas.

Après avoir calculé les énergies des phases X_6 à Li_5X_6 , il est possible de les convertir en potentiels électrochimiques [1]. Ils sont calculés à partir de la formule (5.10):

$$\bar{V} = - \left(\frac{E(\text{Li}_n\text{X}_6) - E(\text{X}_6) - nE(\text{Li})}{n.F} \right) \quad (5.10)$$

où E (J/mole de fer) est l'énergie, F la constante de Faraday (96 485 C/mol) et n le nombre d'atomes de lithium insérés. L'énergie du lithium métallique est de -184 182 J/mol [26]. En utilisant les énergies trouvées pour chaque combinaison, nous pouvons reconstituer le **Tableau 12** pour cette fois donner les potentiels de chaque combinaison dans le **Tableau 13** (les énergies les plus basses correspondent aux potentiels les plus hauts).

Tableau 13 - Récapitulatif des potentiels \bar{V} (V) obtenus pour toutes les combinaisons traitées de X_6 à Li_5X_6 . Les valeurs surlignées en jaune correspondent aux potentiels les plus stables pour chaque étape de la lithiation.

Combinaison	X_6	Li_1X_6	Li_2X_6	Li_3X_6	Li_4X_6	Li_5X_6
1	x	2,3902	2,2934	2,4728	2,4260	2,4040
2		2,3691	2,5717	2,1462	2,4231	
3		2,4642	2,3597	2,3552	2,3444	
4		2,3670	2,4520	2,4656	2,4377	
5		2,5347	2,4896	2,5157	2,4247	
6			instable	2,3764		
7			2,3833	2,4535		
8			instable	2,4714		
9			2,6000	2,3531		
10			2,4083	2,4860		

Les potentiels calculés sont affichés en fonction du nombre de lithiums insérés $V = f(x)$ pour finalement donner notre courbe «électrochimique» théorique (**Figure 45**).

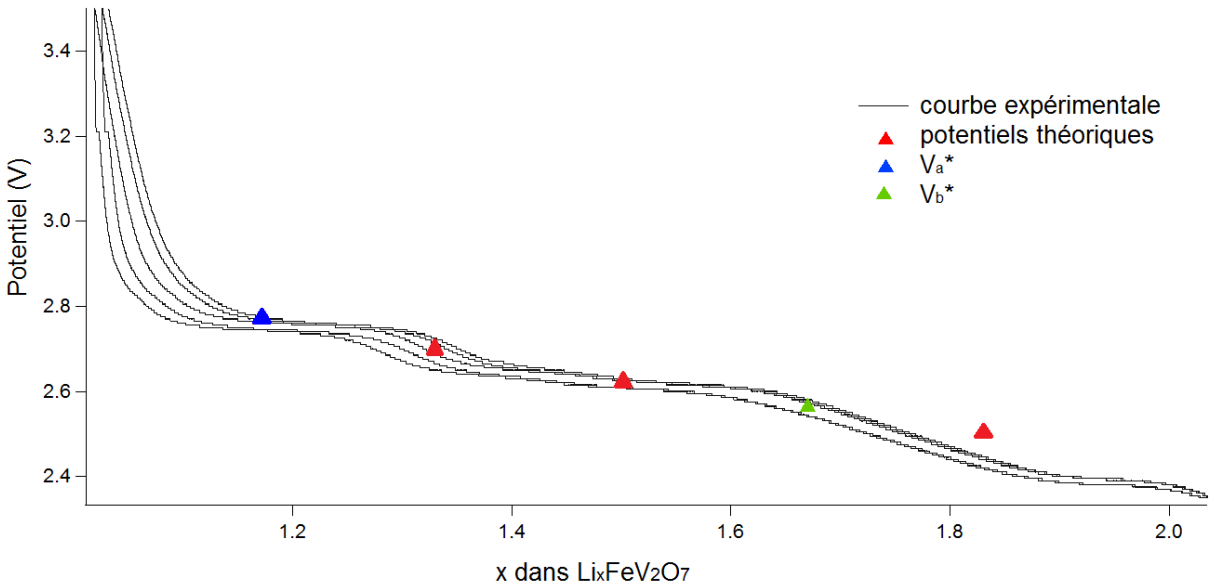


Figure 45 - Superposition des courbes électrochimiques théorique et expérimentale. La courbe théorique est tracée à partir des combinaisons les plus stables à chaque étape. La courbe expérimentale est le résultat du cyclage d'une pile bouton de LiFeV_2O_7 de 3,5 V à 2,35 V à une vitesse de $C/100$ (1 $\text{Li}^+/100$ h) en mode PITT (2,5 cycles sont affichés). Les potentiels théoriques sont décalés de 0,1 V vers le haut pour une meilleure comparaison. V_a^* et V_b^* sont les potentiels issus de la moyenne des énergies à $x = 1$ et $x = 1,33$ et des énergies à $x = 1,5$ et $x = 1,83$ respectivement.

La courbe expérimentale choisie pour effectuer la comparaison avec la théorie a été prise à partir du deuxième cycle car la première décharge laisse place à une irréversibilité qui ne se reproduit pas à la deuxième décharge. Il a donc été préférable de choisir la courbe avec un comportement réversible pour être le plus proche de ce qui est calculé en théorie.

Lorsqu'on superpose les potentiels théoriques obtenus à la courbe électrochimique expérimentale, on observe que l'emplacement des points est cohérent avec notre courbe électrochimique. Un léger décalage de 0,1 V a été observé entre les potentiels théoriques et la courbe expérimentale. Cet écart négligeable peut être expliqué par deux choses. D'abord,

les calculs sont effectués à 0 K tandis que le cyclage expérimental des batteries est effectué à 303 K, l'agitation thermique est une des origines de ce décalage. Aussi, le calcul des énergies des combinaisons est fait après la relaxation des structures. Pendant le cyclage, la structure peut ne pas avoir le temps de relaxer et être légèrement hors équilibre (ce phénomène est considérablement réduit avec l'utilisation de la technique PITT). Enfin, pendant le cyclage d'une batterie, plusieurs composantes de la batterie (ex: le collecteur de courant, l'électrolyte, l'électrode négative) possèdent une signature électrochimique qui influence le comportement de l'électrode positive observée. Ces composantes ne sont pas prises en compte dans les calculs théoriques et n'apparaissent donc pas dans la courbe électrochimique théorique. Néanmoins, un décalage de 0,1 V reste très raisonnable dans le cadre de l'expérience et des paramètres choisis de la DFT. Pour pouvoir observer l'allure des points par rapport à la courbe expérimentale, nous avons décalé les points de 0,1 V vers le haut. Comme expliqué précédemment, du point de vue de leurs énergies, les structures $x = 1,17$ et $x = 1,67$ ne sont pas favorisées. Ainsi, leurs potentiels ne sont pas pris en compte, ils sont plutôt remplacés dans la courbe électrochimique par les potentiels issus de la moyenne des énergies à $x = 1$ et $x = 1,33$ qui est de $V_a^* = 2,670$ V et de la moyenne des énergies à $x = 1,5$ et $x = 1,83$ qui est de $V_b^* = 2,464$ V.

Si les structures $\text{Li}_{1,17}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,67}\text{FeV}_2\text{O}_7$ sont remplacées par un mélange stœchiométrique des phases $\text{LiFeV}_2\text{O}_7/\text{Li}_{1,33}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,5}\text{FeV}_2\text{O}_7/\text{Li}_{1,83}\text{FeV}_2\text{O}_7$ respectivement, on devrait retrouver entre $x = 1$ et $x = 1,33$ puis entre $x = 1,5$ et $x = 1,83$ deux domaines biphasés sur la courbe électrochimique. À la **Figure 45**, on observe que c'est le cas du plateau situé entre $x = 1,15$ et $x = 1,3$ mais pas entre $x = 1,5$ et $x = 1,83$. Le phénomène est d'autant plus difficile à observer par DRX.

Il est impossible en chimie computationnelle de modéliser la décomposition d'une structure sans en augmenter la température. Dans notre cas, l'étude des structures les plus stables obtenues par calcul donne des potentiels en grand accord avec les potentiels expérimentaux. Cela suggère qu'aucune décomposition n'a lieu dans les structures expérimentales puisqu'elles auraient été très différentes des structures calculées. Ceci est en accord avec les diffractogrammes observés par DRX *ex situ* qui ne font état d'aucun composé répertorié dans les tables qui serait issu de la décomposition de LiFeV_2O_7 .

Modélisation des diffractogrammes DRX: des fichiers d'information cristallographique sont générés à partir des structures les plus stables pour X_6 , Li_1X_6 , Li_2X_6 , Li_3X_6 , Li_4X_6 et Li_5X_6 . On les superpose à la **Figure 46** afin d'observer l'évolution structurale modélisée par VASP. On peut ensuite comparer ces diffractogrammes avec ceux obtenus par DRX *ex situ* (**Figure 47**).

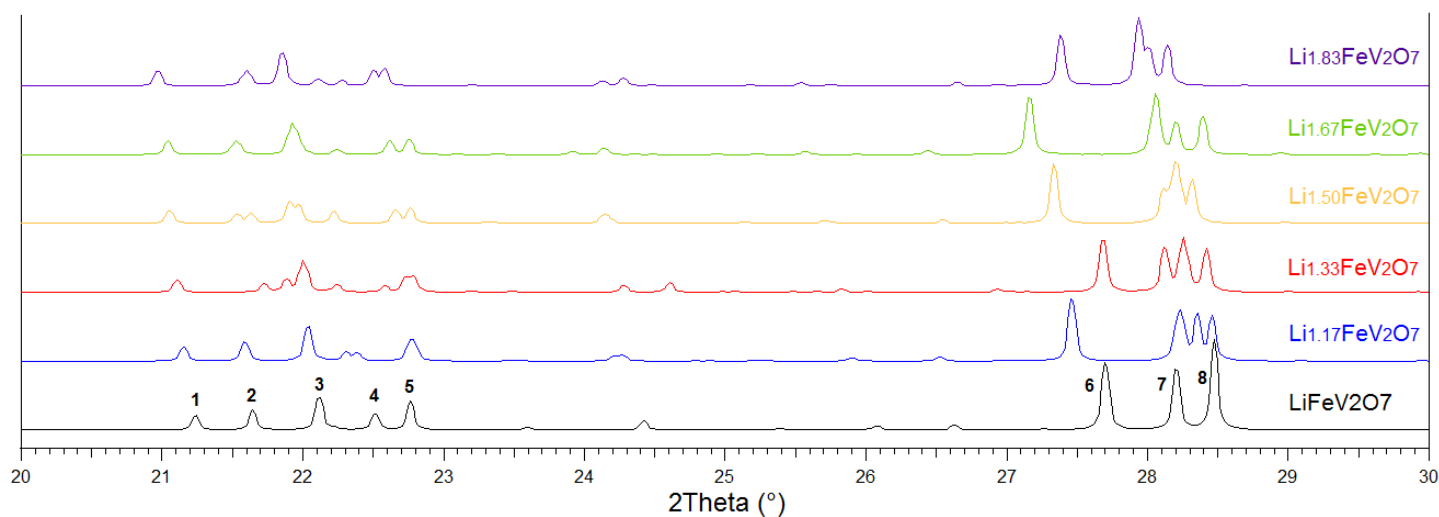


Figure 46 – Superposition des patrons de diffraction calculés sur Pymatgen de X_6 à Li_5X_6 affichés entre 20° et 30° (2θ).

On mentionne qu'à la **Figure 46**, le patron de diffraction des structures $\text{Li}_{1.17}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1.67}\text{FeV}_2\text{O}_7$ ne sont présentés qu'à titre indicatif car ces dernières n'existent pas d'un point de vue énergétique.

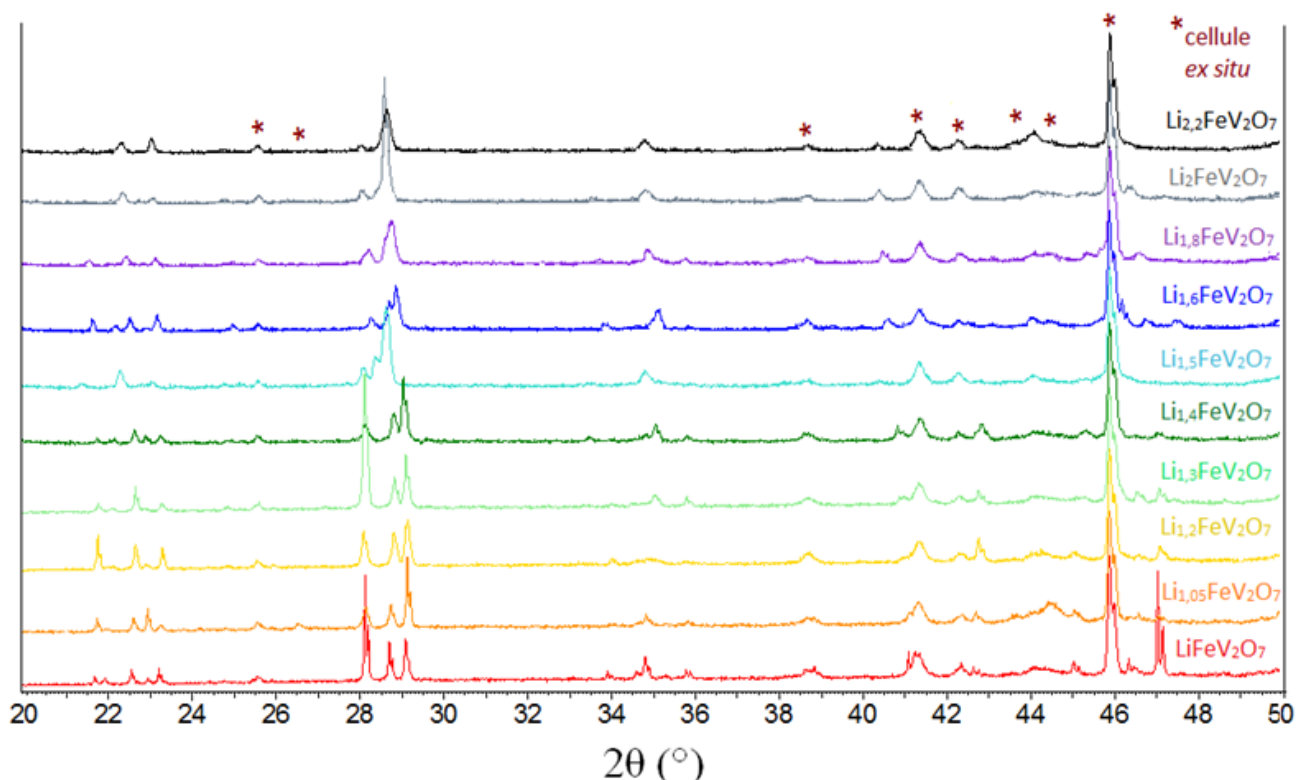


Figure 47 - Récapitulatif de l'analyse par DRX *ex situ* d'une décharge de LiFeV_2O_7 .

En superposant cette figure et la **Figure 47**, on remarque que l'allure des diffractogrammes théoriques est faiblement comparable à celle des patrons de diffraction expérimentaux. Concernant LiFeV_2O_7 , le diffractogramme est très similaire à l'expérience. On observe néanmoins un décalage de $0,5^\circ$ (2θ) entre expérience et théorie. Ce décalage de zéro est dû à des imprécisions de manipulation, un léger décalage par rapport au plan de diffraction cause généralement ce genre de décalage. Néanmoins, on remarque sur les diffractogrammes théoriques un mouvement important des pics lorsque le processus de lithiation est amorcé. Ceci indique que les paramètres de maille évoluent significativement avec l'ajout du lithium. Effectivement, après y avoir inséré un lithium, les structures sont relaxées et on remarque que le volume de la maille augmente. Cette expansion volumique n'apparaît pas sur les diffractogrammes expérimentaux. Dans ces conditions, il est impossible de comparer quantitativement les deux résultats. Cela dit, on peut observer de manière qualitative que le

diffraction de la phase initiale est comparable à celui obtenu par calcul après la relaxation de la structure notamment avec la présence des pics de **1-8** en général et en particulier la position des pics **6, 7 et 8** (2θ) qui demeure inchangée. Par contre, à $x = 1,33$ le diffractogramme calculé est très différent du patron collecté pour $\text{Li}_{1,3}\text{FeV}_2\text{O}_7$. Dans nos calculs, le patron $\text{Li}_{1,5}\text{FeV}_2\text{O}_7$ subit un décalage de pics avec des intensités qui demeurent inchangées. Le même phénomène est observé sur le patron expérimental (**Figure 47**). Finalement, le patron calculé pour la phase $\text{Li}_{1,83}\text{FeV}_2\text{O}_7$ reste comparable à celui de la phase $\text{Li}_{1,8}\text{FeV}_2\text{O}_7$.

Magnétisations du fer et du vanadium: il a été question d'étudier l'évolution des magnétisations des deux métaux de transition au fur et à mesure de la lithiation. Ces magnétisations nous renseignent sur le nombre d'électrons non-pairés de chaque atome du système. Dans notre cas, nous tentons d'observer le processus de réduction à travers l'ajout d'un électron aux atomes de vanadium et de fer (**Annexe 11**). À chaque étape de la lithiation, le transfert d'électrons aux atomes de fer et de vanadium sont présentés à la **Figure 48**.

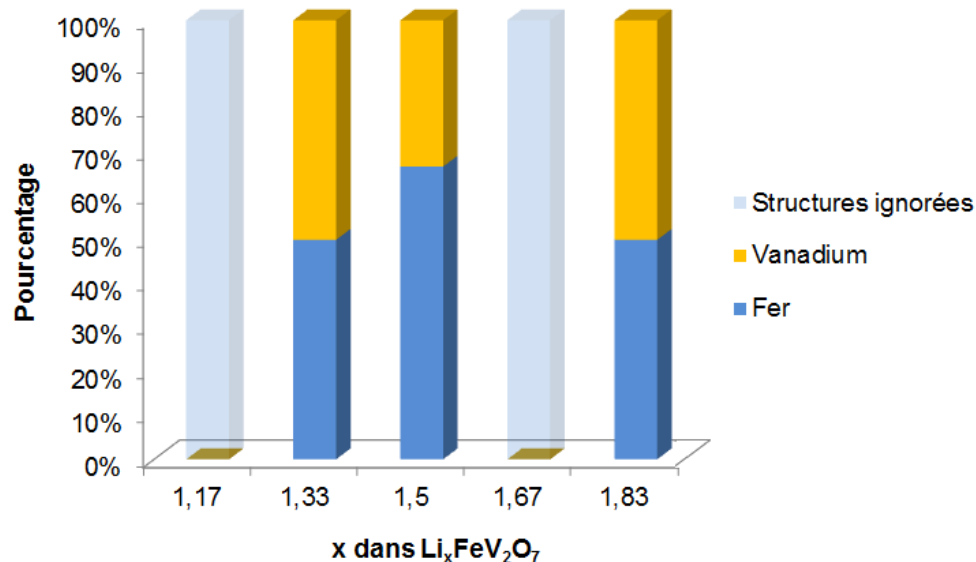


Figure 48 – Histogramme des magnétisations du vanadium et du fer pendant la lithiation.

L'étude des magnétisations (**Figure 48**) valide l'hypothèse formulée à l'issue des mesures Mössbauer que la réduction ne se fait pas uniquement sur le fer. La possibilité de réduction du vanadium est en accord avec l'observation faite sur la courbe électrochimique expérimentale. Néanmoins, la réduction du fer semble être favorisée dans les calculs contrairement aux résultats expérimentaux où le vanadium semble être réduit en majorité. En effet, l'apparition de fer (II) devrait être attendue dès le début de la lithiation selon nos calculs mais n'est détectée seulement à partir de $x = 1,48$ par spectroscopie Mössbauer (**Tableau 8**).

Dans le cas où les énergies d'activation du Fe^{2+} et V^{4+} sont très proches, la réduction de l'un ou de l'autre serait aléatoire. Dans le but d'éclaircir ce point, nous avons effectué deux fois le même calcul sur une phase $\text{Li}_{1,17}\text{FeV}_2\text{O}_7$, un résultat différent a été obtenu à chaque fois; le premier présentait la réduction du fer alors que le deuxième présentait la réduction du vanadium. Les paramètres de calcul ayant été identiques, il est donc possible de supposer que les énergies d'activation du fer (II) et du vanadium (IV) sont si similaires que la réduction de l'un ou de l'autre par calcul se fait de manière aléatoire. Ceci est cohérent avec le transfert d'électrons observé au Mössbauer (**Tableau 9**), il a été supposé que le transfert soit possible car les énergies d'activation des métaux Fe^{2+} et V^{4+} étaient très proches.

En observant les données plus en détails (**Annexe 11**), on remarque que la totalité des atomes de vanadium en coordinence 5 sont réduits en premier pendant la décharge. Cette observation est en accord avec l'hypothèse formulée en introduction du chapitre IV. Les atomes de vanadium en coordinence 5 pourraient ainsi jouer un rôle stabilisateur dans la structure. Seulement, ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer *ex situ*. Plus surprenant, on remarque que certains atomes de vanadium passent d'un environnement à coordinance 4 à un environnement à coordinance 5 lors de l'insertion de lithium ou de la minimisation d'énergie. Cette observation ne sera pas discutée d'avantage par soucis de concision.

Dans le but d'explorer d'avantage les états d'oxydation de Fe et V, nous avons effectué des calculs en partant de combinaisons réduites pour en retirer un lithium. Ces calculs ont été effectués sur toutes les combinaisons de la phase intermédiaire Li_2X_6 pour simuler son oxydation (délithiation) en LiX_6 . Il a d'abord été question de retirer le premier lithium ajouté (Li7) et de minimiser l'énergie de la structure pour observer quel atome de Fe ou de V perdait un électron et lequel demeurerait réduit. Nous avons aussi repris ces mêmes combinaisons Li_2X_6 pour en retirer cette fois le deuxième lithium ajouté (Li8) et observer le comportement des atomes de fer et de vanadium. On compare ensuite les résultats aux combinaisons initiales LiX_6 calculées et présentées plutôt dans le chapitre (**Tableau 12**). Le **Tableau 14** résume les magnétisations obtenues pour certaines des combinaisons. On remarque en parcourant le tableau que la majorité des atomes de fer initialement réduits sont oxydés lorsque Li7 ou Li8 est retiré. Dans 60% des cas, c'est l'atome de vanadium qui demeure réduit. Il semble que cette fois le système soit plus favorable à la réduction des atomes de vanadium. Ces résultats sont cette fois en accord avec les résultats obtenus en spectroscopie Mössbauer. Aussi, on observe que la minimisation de l'énergie a mené à de nouveaux minima pour les combinaisons Cb_2 et Cb_3. Ceci met en avant l'importance d'effectuer des calculs à partir de différentes configurations pour une recherche efficace des minima d'énergie.

Tableau 14 - Résultats des magnétisations en retirant un lithium (Li7 puis Li8) de Li_2X_6 pour obtenir LiX_6 (oxydation) et la comparaison avec les combinaisons initiales LiX_6 .

Combinaison (Cb) $\text{Li}_{x+1}\text{X}_6$ (Cb_Li7_Li8)	Lithium retiré	Énergie (kJ/mol)	Atome qui demeure réduit	Combinaison initiale Li_xX_6	Énergie (kJ/mol)	Atome initialement réduit
Cb_1_3	Li7	-441,557	V6	Cb_3	-421,981	Fe1
Cb_1_5	Li7	-420,895	Fe3	Cb_5	-428,781	Fe6
Cb_2_3	Li7	-423,112	Fe1	Cb_3	-421,981	Fe1
Cb_3_5	Li7	-422,588	V6	Cb_5	-428,781	Fe6
Cb_1_3	Li8	-406,937	V6	Cb_1	-414,838	Fe6
Cb_1_4	Li8	-407,809	V6	Cb_1	-414,838	Fe6
Cb_1_5	Li8	-407,585	V6	Cb_1	-414,838	Fe6
Cb_2_3	Li8	-421,542	Fe6	Cb_2	-412,808	Fe6
Cb_2_5	Li8	-422,709	Fe6	Cb_2	-412,808	Fe6
Cb_3_5	Li8	-440,926	V6	Cb_3	-421,981	Fe1

Conclusion

La partie théorique de cette étude a permis d'apporter certaines réponses aux questions posées. Tout d'abord, la modélisation de la courbe électrochimique a permis de déterminer les sites d'accueil du lithium les plus stables. La courbe électrochimique modélisée à partir de ces sites possède une allure cohérente et est en accord avec la courbe expérimentale à l'exception d'un léger décalage de 0,1 V. Ce décalage est dû à la différence des conditions de l'expérience (notamment la température). Néanmoins, la courbe est jugée satisfaisante.

Les calculs ont fourni des fichiers CIF faiblement comparables aux diffractogrammes expérimentaux. Cela dit, ce sont les informations les plus fiables que nous avons à date sur les structures des compositions intermédiaires. Il a été possible de remarquer que le patron calculé à $\text{Li}_{1,5}\text{FeV}_2\text{O}_7$ présente une évolution structurale similaire au patron expérimental.

Finalement, l'étude des magnétisations a fourni de précieuses informations sur la réduction du fer et du vanadium pendant la lithiation. En effet, il est observé que les deux métaux de transition sont réduits tout au long de la décharge, ce résultat valide les données expérimentales obtenues par spectroscopie Mössbauer malgré une favorisation du fer plutôt que du vanadium. Il est supposé que les énergies d'activation de Fe^{2+} et V^{4+} sont très proches ce qui expliquerait la réduction aléatoire de l'un et de l'autre par calcul et le transfert d'électrons observé entre les deux au Mössbauer.

Il est noté que les atomes de vanadium en coordinence 5 sont réduits en priorité par rapport aux autres atomes de vanadium pendant la décharge. Les atomes de vanadium en coordinence 5 peuvent jouer un rôle stabilisateur dans la structure et permettre au composé d'avoir un profil de charge quasi-identique au profil de décharge, contrairement à FeVO_4 , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cette observation s'ajoute aux nombreuses discussions au sujet de la stabilité des atomes V^{4+} en coordinence 4 dans les composés $\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_z$.

Les derniers calculs effectués depuis les combinaisons de la phase Li_2X_6 en retirant un lithium pour obtenir la phase LiX_6 montrent que dans un processus d'oxydation, le vanadium demeure majoritairement sous sa forme réduite, laissant le fer perdre un électron, contrairement à ce qui a été vu dans les combinaisons initiales. La découverte de nouveaux minima d'énergie pour deux des cinq combinaisons LiX_6 souligne l'importance d'effectuer des calculs à partir de plusieurs configurations. Il s'agit de s'assurer d'une recherche exhaustive des minima notamment dans des systèmes où les métaux de transition possèdent des énergies d'activation très proches, comme c'est le cas avec le fer et le vanadium dans la structure LiFeV_2O_7 .

Bibliographie

- (1) Saiful, I.; Craig, F. Lithium and Sodium Battery Cathode Materials: Computational Insights into Voltage, Diffusion and Nanostructural Properties. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43(1), 185-204.
- (2) Koch, W.; Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley. **2001**.
- (3) Schrodinger, E. Collected Papers on Wave Mechanics 3rd (augmented), AMS edition. Rhode Island, USA, **1982**.
- (4) Pribram-Jones, A.; Gross, D. A.; Burke, K. DFT: A Theory Full of Holes? *Annual Review of Physical Chemistry A. Reviews*, 283-304. Edition M. A. Johnson and T. J. Martinez. **2015**.
- (5) Kohn, W.; Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136(3B), B864-B871.
- (6) Kohn, W.; Sham, L. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140(4A), A1133-A1138.
- (7) Jones, R. O.; Gunnarsson, O. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 61, 689–746.
- (8) Sutcliffe, B. T. The Born-Oppenheimer Approximation. *Meth. Comp. Mol. Phys.* **1992**, 293, 19-46.
- (9) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 7, 3865-368.
- (10) Ernzerhof, M. Modélisation et Mécanique Quantique. Notes de cours. Université de Montréal. **2014**.

- (11) Alam, A. F. Modelisation au Sein de La DFT des Proprietes des Structures Electronique et Magnetique et de Liaison Chimique des Hydrures d'Intermetalliques. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, France. **2009**.
- (12) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry III - The role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(7), 5648-5652.
- (13) Perdew, J. P. Electronic Structure of Solids. Edition P. Ziesche and H. Eschrig. Akademie Verlag – Berlin, Germany. **1991**.
- (14) Chaquin, P. Chapitre VII - Méthodes des Fonctionnelles de La Densité (DFT). Pratique de la Chimie Théorique. LCT-UPMC. **2009**.
- (15) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B.* **1991**, 43(3), 1993-2006.
- (16) Zhou, F.; Cococcioni, M.; Marianetti, C. A.; Morgan, D.; Ceder, G. First-principles Prediction of Redox Potentials in Transition-Metal Compounds with LDA+U. *Phys. Rev. B.* **2004**, 70(23), 235121 1-8.
- (17) Anisimov, V. I.; Gunnarsson, O. Density-Functional Calculation of Effective Coulomb Interactions in Metals. *Phys. Rev. B.* **1991**, 43(10), 7570-7574.
- (18) Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U Instead of Stoner I. *Phys. Rev. B.* **1991**, 44(3), 943-954.
- (19) Chadi, D. J.; Cohen, M. L. Special Points in the Brillouin Zone. *Phys. Rev. B.* **1973**, 8(12), 5747-5753.
- (20) Gonze, X. The ABINIT Group. ABINIT. Site internet: <http://www.abinit.org>. Consulté le 20-07-2017.

(21) Artacho, E.; Cela, J.M.; Gale, J. et al. The SIESTA Group. SIESTA. Site internet: <http://www.icmab.es/siesta/>. Consulté le 20-07-**2017**.

(22) Hafner, J.; Kresse, G.; Vogtenhuber, D.; Marsman, M. Computational Materials Physics. Vienna Ab Initio Simulation Package. Site internet: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>. Consulté le 20-07-**2017**.

(23) Ong Shyue, P.; Richards, W.; Jain, A.; Hautier, G.; Kocher, M.; Cholia, S.; Gunter, D.; Chevrier, V.; Persson, K.; Ceder, G. Python Materials Genomics (pymatgen): A Robust, Open-source Python Library for Materials Analysis. *Comput. Mater. Sc.* **2013**, 68, 314-319.

(24) Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. S.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. The Materials Project: A materials genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Materials*. **2013**, 1(1), 011002.

(25) Franchin, M.; Bordignon, G.; Fischbacher, T.; Meier, G.; Zimmermann, J.; de Groot, P.; Fangohr, H. Spin-Polarized Currents in Exchange Spring Systems. Communications of University of Southampton. **2008**.

(26) Jain, A.; Ong, S.P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W.D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K.A. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*. **2013**, 1(1), 011002.

CHAPITRE VI – CONCLUSION GÉNÉRALE

La conclusion de ce manuscrit intègre les résultats principaux de l'étude sur le nouveau composé LiFeV_2O_7 . En premier lieu, le composé LiFeV_2O_7 a pu être synthétisé par voie solide en monocristal et sous forme de poudre. La résolution de la structure et son affinement ont fait état d'une structure non-centrosymétrique de maille monoclinique et de groupe d'espace Cc (n°9). Ses paramètres de maille sont $a = 13.463 \text{ \AA}$, $b = 8.1882 \text{ \AA}$ et $c = 14.386 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.547^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. La structure cristalline présente des caractéristiques intéressantes notamment l'existence de groupements $(\text{V}_4\text{O}_{14})^{8-}$. Dans le cadre d'une application dans le domaine de l'énergie, le composé fût testé en électrochimie. Il présente un mécanisme réversible d'insertion/désinsertion du lithium entre 2,35 et 3,50 V avec une capacité initiale intéressante de 100 mA.h/g, laquelle est retenue à 85% après 60 cycles. Dans la majorité des courbes obtenues, il a été possible d'insérer plus d'un lithium dans la structure malgré la présence d'un seul atome de fer. Cette observation indique la probable réduction de l'atome de vanadium.

Dans un deuxième temps, la courbe électrochimique a été investiguée par DRX et spectroscopie Mössbauer *ex situ* dans le but d'explorer les comportements structural et électronique associés à la courbe électrochimique observée. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X *ex situ* révèlent un comportement structural complexe. La présence de pseudo-plateaux et de profils de potentiel en pente suggère l'alternance de solutions solides et domaines biphasés. Cependant, les diffractogrammes obtenus ne sont pas comparables

aux diffractogrammes des composés comme LFP et LTS, qui présentent des transformations en solution solide et biphasé « classiques ». La qualité des patrons n'a pas permis de caractériser de manière quantitative les phases intermédiaires $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$ pendant la décharge. Un possible changement de groupe d'espace est supposé dès $x = 1,2$.

L'étude de l'hystérèse observée sur la courbe électrochimique entre $x = 1,15$ et $x = 1,35$ est associée à une divergence structurale entre $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{1,2}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (recharge). Cette divergence peut être à l'origine de l'irréversibilité partielle de la courbe électrochimique. Cela dit, la majeure partie de la courbe est jugée réversible. Cette observation est appuyée par le fait que le matériau revienne en grande partie à sa phase de départ autour de $\text{Li}_{1,1}\text{FeV}_2\text{O}_7$ (recharge) à la microstructure près. LiFeV_2O_7 ne présente aucune décomposition et un profil de charge très similaire au profil de décharge, contrairement à d'autres composés $\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_z$ retrouvés dans la littérature.

La réduction des deux métaux de transition a été mise en évidence par spectroscopie Mossbauer et par DFT. D'un point de vue expérimental, le vanadium est majoritairement réduit pendant la décharge sans engendrer de changement structural irréversible comme il été observé pour FeVO_4 , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La stabilité du composé LiFeV_2O_7 ne semble pas être seulement due à la réduction d'1/6 vanadium en coordinence 5. D'un point de vue théorique, les calculs de DFT mettent en avant la réduction majoritaire du fer. Cependant il est noté que la totalité des atomes de vanadium en coordinence 5 ont été réduits en priorité. Il a même été observé que certains atomes de vanadium passaient d'un environnement en coordinence 4 à un environnement en coordinence 5 lorsque réduits. Cela expliquerait pourquoi la réduction de vanadium, initialement en coordinence 4, n'engendre pas de transformation structurale irréversible comme il a été vu avec les composés FeVO_4 , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ et $\text{Fe}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ces observations appuient l'idée du rôle stabilisateur que joue le

vanadium en coordination 5 dans la structure. La possible redistribution des électrons observée par spectroscopie Mössbauer *ex situ* suggère que les énergies des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{4+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{V}^{5+}$ soient très similaires. Cette hypothèse est appuyée par les calculs DFT de minimisation d'énergie.

LiFeV_2O_7 présente une structure et un comportement en électrochimie très originaux qui doivent être étudiés d'avantage via des techniques *in situ/operando* notamment pour confirmer l'hypothèse du transfert d'électron entre atomes de fer et de vanadium, et dans ce cas, en déterminer la cinétique. Des analyses de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) et de spectroscopie de structure fine d'absorption étendue de rayons X (EXAFS) sont prévues afin de confirmer la valence des métaux de transition présents dans la structure. La capacité du matériau LiFeV_2O_7 ainsi que son potentiel opérationnel ne sont certes pas à la hauteur des matériaux présentement commercialisés mais le composé demeure d'intérêt pour d'autres applications. Une étude RMN *ex situ* faite en collaboration avec Gillian Goward et son étudiante Danielle Smiley de l'université McMaster sur LiFeV_2O_7 pendant la décharge a mis en évidence la mobilité d'une des phases intermédiaires $\text{Li}_x\text{FeV}_2\text{O}_7$. Plusieurs substitutions y sont envisagées dans l'optique d'une potentielle application dans les électrolytes solides.

Dans un autre contexte, des mesures magnétiques prouvent que la non-centrosymétrie du composé LiFeV_2O_7 permet de l'envisager dans des applications en physique. LiFeV_2O_7 est le premier composé issu du diagramme $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ à être caractérisé et testé en électrochimie. Cette étude prospective ouvre la porte à une exploration plus approfondie du diagramme à la recherche de matériaux prometteurs pour les batteries de demain.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

Annexe A - Codes pour générer des sites de lithium.....	172
Annexe B - Code pour la fonction Matches de StructureMatcher.....	172
Annexe 1 – Fractional atomic coordinates($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for LiFeV_2O_7 . U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij}	162
Annexe 2 – Bond lengths for LiFeV_2O_7	163
Annexe 3 – Angles for LiFeV_2O_7	164
Annexe 4 – Heat flow of LiFeV_2O_7 as a function of temperature. Heating at a 5 °C/min ramp to 680 °C under air. Cooling down to 100 °C at the same rate.	167
Annexe 5 – Electrochemical behavior of LiFeV_2O_7 in a 2.30 V – 3.50 V at different rates.	168
Annexe 6 – Galvanostatic electrochemical curve of LiFeV_2O_7 charged up to 4.8 V and then discharged to 2.35 V at a C/100 rate.	168
Annexe 7 – Comparaison des patrons de diffraction du monocristal et de l'électrode de LiFeV_2O_7 mettant en avant les pics issus du support ainsi que du collecteur de courant. Par soucis de clarté, les patrons de diffraction ont été tronqués entre 20° et 50° (2 θ)......	169
Annexe 8 – Récapitulatif de l'affinement structural sans contrainte de maille de toutes les phases intermédiaires de LiFeV_2O_7 pendant le cyclage. L'évolution du volume est tracée en fonction de la quantité d'ions lithium insérés dans la structure.....	170
Annexe 9 - Spectre Mössbauer ex situ sur une électrode de référence mettant en avant la présence parasite de fer dans le collecteur de courant d'aluminium. Cette contribution est supprimée des autres spectres de l'analyse ex situ.....	171
Annexe 10 - Tableau des combinaisons formées pour les 5 sites de lithium.	174
Annexe 11 - Tableau récapitulatif des magnétisations du fer et du vanadium pour toutes les combinaisons formées.....	175

Chapitre III

Annexe 1 – Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement

Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for LiFeV₂O₇. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij}

Atom	x	y	z	U (eq)
Fe1	4988.9 (5)	8007.2 (10)	3682.6 (5)	7.92 (17)
Fe2	8515.6 (7)	8249.4 (7)	5417.0 (7)	8.10 (12)
Fe3	6996.4 (5)	3057.3 (10)	7117.6 (5)	8.26 (18)
V1	4238.0 (6)	10266.2 (13)	1763.3 (6)	8.0 (2)
V2	7045.5 (6)	9630.9 (10)	3571.6 (6)	8.08 (18)
V3	5742.5 (6)	4576.7 (14)	5152.1 (6)	8.2 (2)
V4	6267.2 (6)	9546.2 (13)	5670.3 (6)	7.8 (2)
V5	2740.4 (6)	9742.2 (13)	4043.7 (7)	7.41 (19)
V6	4059.8 (6)	4597.2 (10)	2403.0 (6)	7.89 (17)
O1	4794 (3)	3226 (5)	4852 (3)	11.1 (9)
O2	3234 (3)	11494 (6)	1467 (3)	11.7 (9)
O3	2372 (3)	9924 (5)	2878 (3)	10.3 (9)
O4	3942 (3)	4865 (5)	1200 (3)	9.9 (8)
O5	4227 (3)	6411 (5)	2926 (3)	14.1 (9)
O6	2953 (3)	11601 (6)	4489 (3)	17.2 (10)
O7	5269 (3)	8842 (5)	6239 (3)	13.8 (9)
O8	6207 (3)	7893 (4)	3038 (2)	9.9 (7)
O9	5922 (3)	9684 (5)	4426 (3)	9.5 (8)
O10	6755 (3)	11358 (6)	3070 (3)	13.9 (9)
O11	6619 (3)	11367 (6)	6087 (3)	14.4 (10)
O12	6740 (3)	3820 (4)	4572 (4)	14.7 (8)
O13	2932 (3)	3696 (5)	2783 (3)	10.6 (9)
O14	5034 (3)	3436 (5)	2737 (3)	13.7 (9)
O15	4545 (3)	10028 (5)	2937 (3)	11.3 (9)
O16	5417 (3)	6433 (6)	4736 (3)	15.4 (10)
O17	4042 (3)	8428 (5)	1296 (3)	15.6 (10)
O18	7884 (3)	9996 (4)	4533 (3)	11.4 (8)
O19	6144 (3)	4635 (5)	6326 (3)	11.1 (8)
O20	3761 (3)	8541 (5)	4337 (3)	12.6 (9)
O21	7179 (3)	8182 (5)	5967 (3)	13.8 (9)
Li1	6376 (6)	6777 (11)	7103 (6)	7.6 (18)
Li2	3365 (10)	3049 (13)	355 (10)	34 (3)
Li3	5247 (9)	1853 (13)	3792 (7)	23 (2)

Annexe 2 – Bond lengths for LiFeV₂O₇.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	O5	1.921(4)	V6	O4	1.734(4)
Fe1	O8	1.976(3)	V6	O5	1.668(4)
Fe1	O9	2.073(4)	V6	O13	1.827(4)
Fe1	O15	2.025(4)	V6	O14	1.647(4)
Fe1	O16	2.023(5)	V6	Li2	3.246(14)
Fe1	O20	2.041(4)	V6	Li3	3.296(10)
Fe1	Li3 ¹	3.170(11)	O1	Fe2 ¹¹	1.986(4)
Fe2	O1 ²	1.986(4)	O1	Li3	2.043(11)
Fe2	O4 ³	1.958(4)	O2	Fe3 ¹²	2.036(4)
Fe2	O6 ⁴	1.987(5)	O2	Li2 ¹	2.068(14)
Fe2	O17 ³	1.945(4)	O3	Fe3 ¹²	2.015(4)
Fe2	O18	2.034(4)	O3	Li1 ¹²	2.155(10)
Fe2	O21	2.047(4)	O4	Fe2 ¹²	1.958(4)
Fe2	Li2 ³	3.038(11)	O4	Li2	2.019(13)
Fe3	V2 ⁵	3.0321(12)	O6	Fe2 ¹⁰	1.987(5)
Fe3	O2 ³	2.036(4)	O7	V1 ¹³	1.808(4)
Fe3	O3 ³	2.015(4)	O7	Li1	2.490(10)
Fe3	O8 ⁵	1.952(3)	O8	Fe3 ⁹	1.952(3)
Fe3	O11 ⁶	2.050(5)	O9	Li3 ¹	2.150(11)
Fe3	O13 ⁷	2.071(4)	O10	Li1 ⁸	2.090(10)
Fe3	O19	1.996(4)	O10	Li3 ¹	2.418(12)
Fe3	Li1	3.158(9)	O11	Fe3 ¹	2.050(5)
V1	O2	1.699(4)	O12	V5 ⁴	1.788(5)
V1	O7 ⁸	1.808(4)	O13	Fe3 ¹⁴	2.071(4)
V1	O15	1.703(4)	O13	V2 ¹¹	1.899(4)
V1	O17	1.657(4)	O14	Li1 ⁹	2.122(10)
V1	Li2 ¹	3.184(12)	O14	Li3	1.991(11)
V2	Fe3 ⁹	3.0321(12)	O15	Li3 ¹	2.092(12)
V2	O8	1.921(3)	O17	Fe2 ¹²	1.945(4)
V2	O9	2.056(4)	O18	Li2 ³	2.051(13)
V2	O10	1.615(5)	O19	Li1	2.084(10)
V2	O13 ²	1.899(4)	O20	Li2 ⁵	2.073(15)
V2	O18	1.709(4)	O21	Li1	2.360(10)
V2	Li3 ¹	3.074(11)	Li1	O3 ³	2.155(10)
V3	O1	1.707(4)	Li1	O10 ¹³	2.090(10)
V3	O12	1.771(4)	Li1	O14 ⁵	2.122(10)
V3	O16	1.674(5)	Li1	Li3 ⁵	3.211(15)
V3	O19	1.714(4)	Li2	Fe2 ¹²	3.038(11)
V3	Li3	2.992(10)	Li2	V1 ⁶	3.184(12)
V4	O7	1.748(4)	Li2	V5 ⁹	3.021(13)
V4	O9	1.801(4)	Li2	O2 ⁶	2.068(14)
V4	O11	1.656(5)	Li2	O18 ¹²	2.051(13)
V4	O21	1.678(4)	Li2	O20 ⁹	2.073(15)
V4	Li1	3.056(9)	Li3	Fe1 ⁶	3.170(11)

V5	O3	1.700 (4)	Li3	V2 ⁶	3.074 (11)
V5	O6	1.664 (5)	Li3	O9 ⁶	2.150 (11)
V5	O12 ¹⁰	1.788 (5)	Li3	O10 ⁶	2.418 (12)
V5	O20	1.704 (4)	Li3	O15 ⁶	2.092 (12)
V5	Li2 ⁵	3.021 (13)	Li3	Li1 ⁹	3.211 (15)
¹ +X,1+Y,+Z; ² 1/2+X,1/2+Y,+Z; ³ 1/2+X,3/2-Y,1/2+Z; ⁴ 1/2+X,-1/2+Y,+Z; ⁵ +X,1-Y,1/2+Z; ⁶ +X,-1+Y,+Z; ⁷ 1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ⁸ +X,2-Y,-1/2+Z; ⁹ +X,1-Y,-1/2+Z; ¹⁰ 1/2+X,1/2+Y,+Z; ¹¹ -1/2+X,-1/2+Y,+Z; ¹² -1/2+X,3/2-Y,-1/2+Z; ¹³ +X,2-Y,1/2+Z; ¹⁴ -1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z					

Annexe 3 – Angles for LiFeV₂O₇.

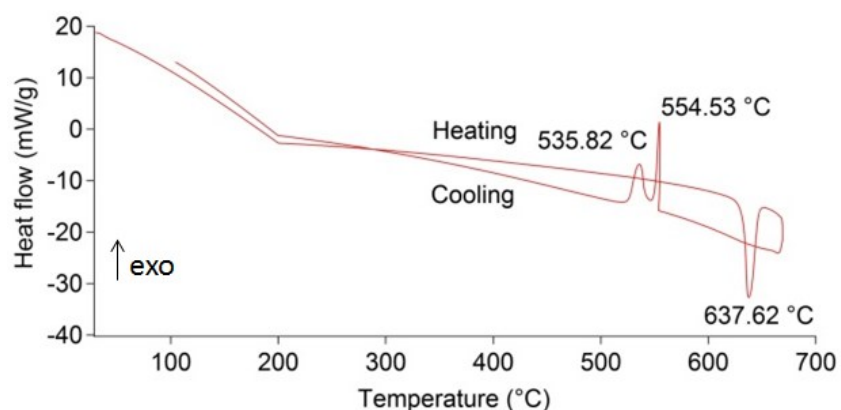
Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O5	Fe1	O8	96.90 (17)	Fe2 ¹²	O4	Li2	99.6 (4)
O5	Fe1	O9	174.59 (18)	V6	O4	Fe2 ¹²	131.4 (2)
O5	Fe1	O15	98.60 (19)	V6	O4	Li2	119.5 (4)
O5	Fe1	O16	94.53 (18)	V6	O5	Fe1	153.8 (3)
O5	Fe1	O20	89.95 (19)	V5	O6	Fe2 ¹⁰	156.3 (3)
O5	Fe1	Li3 ¹	138.8 (2)	V1 ¹³	O7	Li1	120.7 (3)
O8	Fe1	O9	77.69 (15)	V4	O7	V1 ¹³	136.9 (2)
O8	Fe1	O15	90.03 (16)	V4	O7	Li1	90.6 (3)
O8	Fe1	O16	98.07 (17)	Fe3 ⁹	O8	Fe1	151.92 (19)
O8	Fe1	O20	170.34 (16)	V2	O8	Fe1	105.02 (16)
O8	Fe1	Li3 ¹	88.7 (2)	V2	O8	Fe3 ⁹	103.04 (16)
O9	Fe1	Li3 ¹	42.3 (2)	Fe1	O9	Li3 ¹	97.3 (3)
O15	Fe1	O9	81.79 (16)	V2	O9	Fe1	96.98 (17)
O15	Fe1	O20	82.20 (17)	V2	O9	Li3 ¹	93.9 (3)
O15	Fe1	Li3 ¹	40.4 (2)	V4	O9	Fe1	122.9 (2)
O16	Fe1	O9	86.06 (18)	V4	O9	V2	117.96 (18)
O16	Fe1	O15	163.64 (18)	V4	O9	Li3 ¹	121.5 (3)
O16	Fe1	O20	88.12 (18)	V2	O10	Li1 ⁸	164.9 (4)
O16	Fe1	Li3 ¹	125.1 (2)	V2	O10	Li3 ¹	97.3 (3)
O20	Fe1	O9	95.45 (15)	Li1 ⁸	O10	Li3 ¹	90.6 (4)
O20	Fe1	Li3 ¹	81.6 (2)	V4	O11	Fe3 ¹	155.1 (3)
O1 ²	Fe2	O6 ³	90.04 (19)	V3	O12	V5 ³	134.5 (2)
O1 ²	Fe2	O18	94.10 (17)	V2 ¹¹	O13	Fe3 ¹⁴	99.50 (18)
O1 ²	Fe2	O21	177.48 (16)	V6	O13	Fe3 ¹⁴	128.6 (2)
O1 ²	Fe2	Li2 ⁴	93.2 (3)	V6	O13	V2 ¹¹	128.0 (2)
O4 ⁴	Fe2	O1 ²	91.83 (17)	V6	O14	Li1 ⁹	127.7 (3)
O4 ⁴	Fe2	O6 ³	170.55 (18)	V6	O14	Li3	129.7 (4)
O4 ⁴	Fe2	O18	83.08 (15)	Li3	O14	Li1 ⁹	102.6 (4)
O4 ⁴	Fe2	O21	90.69 (17)	Fe1	O15	Li3 ¹	100.7 (3)
O4 ⁴	Fe2	Li2 ⁴	40.9 (3)	V1	O15	Fe1	130.0 (2)
O6 ³	Fe2	O18	87.55 (17)	V1	O15	Li3 ¹	122.9 (4)

O6 ³	Fe2	O21	87.51(19)	V3	O16	Fe1	152.6(3)
O6 ³	Fe2	Li2 ⁴	129.7(3)	V1	O17	Fe2 ¹²	159.1(3)
O17 ⁴	Fe2	O1 ²	89.44(18)	Fe2	O18	Li2 ⁴	96.1(4)
O17 ⁴	Fe2	O4 ⁴	96.99(18)	V2	O18	Fe2	125.0(2)
O17 ⁴	Fe2	O6 ³	92.28(14)	V2	O18	Li2 ⁴	137.7(4)
O17 ⁴	Fe2	O18	176.46(19)	Fe3	O19	Li1	101.4(3)
O17 ⁴	Fe2	O21	90.08(19)	V3	O19	Fe3	129.8(2)
O17 ⁴	Fe2	Li2 ⁴	137.9(3)	V3	O19	Li1	124.2(3)
O18	Fe2	O21	86.38(16)	Fe1	O20	Li2 ⁵	118.6(4)
O18	Fe2	Li2 ⁴	42.2(3)	V5	O20	Fe1	133.0(2)
O21	Fe2	Li2 ⁴	88.8(3)	V5	O20	Li2 ⁵	105.8(4)
V2 ⁵	Fe3	Li1	133.61(17)	Fe2	O21	Li1	140.6(3)
O2 ⁴	Fe3	V2 ⁵	119.58(13)	V4	O21	Fe2	122.3(2)
O2 ⁴	Fe3	O11 ⁶	86.43(17)	V4	O21	Li1	96.9(3)
O2 ⁴	Fe3	O13 ⁷	81.43(17)	Fe3	Li1	Li3 ⁵	118.6(3)
O2 ⁴	Fe3	Li1	93.0(2)	V4	Li1	Fe3	135.4(3)
O3 ⁴	Fe3	V2 ⁵	103.67(13)	V4	Li1	Li3 ⁵	105.1(3)
O3 ⁴	Fe3	O2 ⁴	86.21(17)	O3 ⁴	Li1	Fe3	39.13(19)
O3 ⁴	Fe3	O11 ⁶	166.70(18)	O3 ⁴	Li1	V4	143.9(4)
O3 ⁴	Fe3	O13 ⁷	102.47(16)	O3 ⁴	Li1	O7	177.5(5)
O3 ⁴	Fe3	Li1	42.4(2)	O3 ⁴	Li1	O21	111.5(4)
O8 ⁵	Fe3	V2 ⁵	38.11(10)	O3 ⁴	Li1	Li3 ⁵	98.9(4)
O8 ⁵	Fe3	O2 ⁴	157.14(16)	O7	Li1	Fe3	143.2(4)
O8 ⁵	Fe3	O3 ⁴	94.62(17)	O7	Li1	V4	34.89(16)
O8 ⁵	Fe3	O11 ⁶	96.46(16)	O7	Li1	Li3 ⁵	80.4(3)
O8 ⁵	Fe3	O13 ⁷	76.08(15)	O10 ¹³	Li1	Fe3	131.0(4)
O8 ⁵	Fe3	O19	108.85(15)	O10 ¹³	Li1	V4	84.0(3)
O8 ⁵	Fe3	Li1	103.00(19)	O10 ¹³	Li1	O3 ⁴	92.1(4)
O11 ⁶	Fe3	V2 ⁵	89.60(13)	O10 ¹³	Li1	O7	85.6(3)
O11 ⁶	Fe3	O13 ⁷	87.34(16)	O10 ¹³	Li1	O14 ⁵	85.9(4)
O11 ⁶	Fe3	Li1	127.1(2)	O10 ¹³	Li1	O21	90.5(4)
O13 ⁷	Fe3	V2 ⁵	38.15(11)	O10 ¹³	Li1	Li3 ⁵	48.8(3)
O13 ⁷	Fe3	Li1	144.91(19)	O14 ⁵	Li1	Fe3	98.9(3)
O19	Fe3	V2 ⁵	146.02(12)	O14 ⁵	Li1	V4	111.9(4)
O19	Fe3	O2 ⁴	93.93(17)	O14 ⁵	Li1	O3 ⁴	103.5(4)
O19	Fe3	O3 ⁴	82.61(16)	O14 ⁵	Li1	O7	77.3(3)
O19	Fe3	O11 ⁶	86.87(18)	O14 ⁵	Li1	O21	144.9(5)
O19	Fe3	O13 ⁷	172.80(17)	O14 ⁵	Li1	Li3 ⁵	37.2(3)
O19	Fe3	Li1	40.3(2)	O19	Li1	Fe3	38.29(19)
O2	V1	O7 ⁸	106.4(2)	O19	Li1	V4	105.7(4)
O2	V1	O15	114.4(2)	O19	Li1	O3 ⁴	77.3(3)
O2	V1	Li2 ¹	36.1(3)	O19	Li1	O7	105.0(4)
O7 ⁸	V1	Li2 ¹	72.0(3)	O19	Li1	O10 ¹³	169.2(5)
O15	V1	O7 ⁸	110.4(2)	O19	Li1	O14 ⁵	94.5(4)
O15	V1	Li2 ¹	138.0(3)	O19	Li1	O21	95.2(4)
O17	V1	O2	110.5(2)	O19	Li1	Li3 ⁵	130.1(5)
O17	V1	O7 ⁸	107.0(2)	O21	Li1	Fe3	109.5(3)
O17	V1	O15	107.9(2)	O21	Li1	V4	33.04(16)

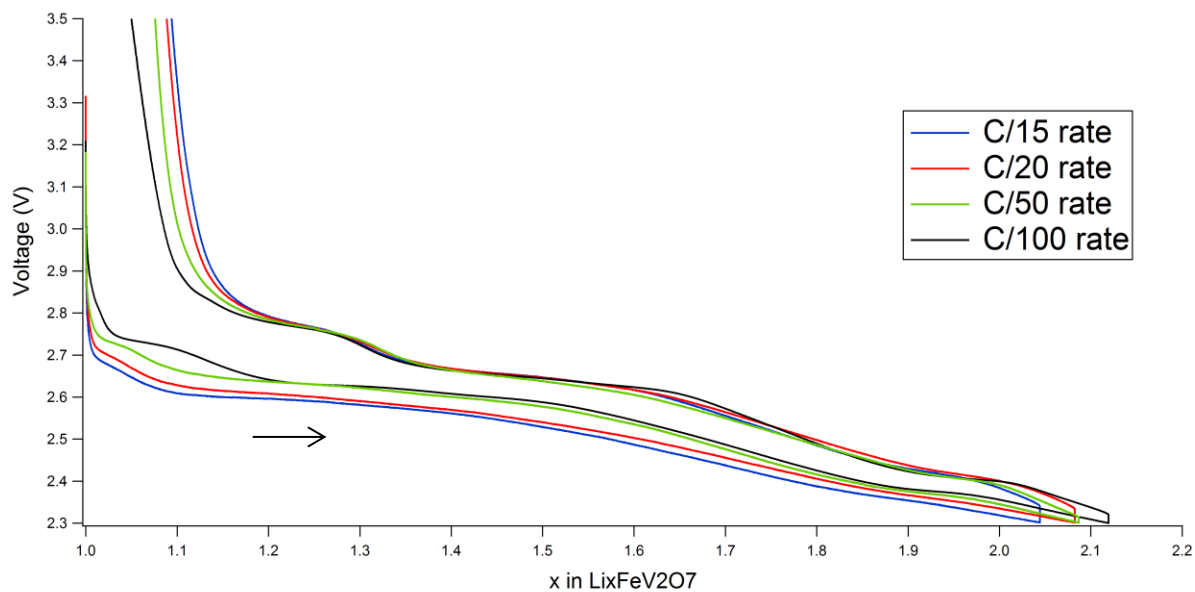
O17	V1	Li2 ¹	111.2 (3)	O21	Li1	O7	67.6 (3)
Fe3 ⁹	V2	Li3 ¹	123.1 (2)	O21	Li1	Li3 ⁵	130.4 (4)
O8	V2	Fe3 ⁹	38.85 (10)	Fe2 ¹²	Li2	V1 ⁶	132.6 (5)
O8	V2	O9	79.35 (16)	Fe2 ¹²	Li2	V6	64.7 (2)
O8	V2	Li3 ¹	92.6 (2)	V1 ⁶	Li2	V6	69.8 (3)
O9	V2	Fe3 ⁹	117.91 (12)	V5 ⁹	Li2	Fe2 ¹²	141.8 (5)
O9	V2	Li3 ¹	44.3 (2)	V5 ⁹	Li2	V1 ⁶	85.0 (3)
O10	V2	Fe3 ⁹	110.03 (18)	V5 ⁹	Li2	V6	153.3 (4)
O10	V2	O8	111.7 (2)	O2 ⁶	Li2	Fe2 ¹²	127.1 (6)
O10	V2	O9	95.2 (2)	O2 ⁶	Li2	V1 ⁶	28.9 (2)
O10	V2	O13 ²	102.9 (2)	O2 ⁶	Li2	V5 ⁹	88.6 (4)
O10	V2	O18	108.2 (2)	O2 ⁶	Li2	V6	65.1 (4)
O10	V2	Li3 ¹	51.3 (3)	O2 ⁶	Li2	O20 ⁹	102.2 (5)
O13 ²	V2	Fe3 ⁹	42.35 (12)	O4	Li2	Fe2 ¹²	39.5 (2)
O13 ²	V2	O8	81.00 (15)	O4	Li2	V1 ⁶	93.2 (5)
O13 ²	V2	O9	157.10 (17)	O4	Li2	V5 ⁹	173.5 (6)
O13 ²	V2	Li3 ¹	148.9 (2)	O4	Li2	V6	27.7 (2)
O18	V2	Fe3 ⁹	130.23 (13)	O4	Li2	O2 ⁶	92.8 (6)
O18	V2	O8	139.16 (17)	O4	Li2	O18 ¹²	81.2 (4)
O18	V2	O9	88.59 (17)	O4	Li2	O20 ⁹	140.8 (7)
O18	V2	O13 ²	98.75 (18)	O18 ¹²	Li2	Fe2 ¹²	41.7 (2)
O18	V2	Li3 ¹	105.6 (2)	O18 ¹²	Li2	V1 ⁶	174.3 (6)
O1	V3	O12	103.9 (2)	O18 ¹²	Li2	V5 ⁹	100.6 (5)
O1	V3	O19	114.2 (2)	O18 ¹²	Li2	V6	104.9 (4)
O1	V3	Li3	41.2 (3)	O18 ¹²	Li2	O2 ⁶	151.3 (8)
O12	V3	Li3	63.6 (3)	O18 ¹²	Li2	O20 ⁹	100.0 (7)
O16	V3	O1	109.9 (2)	O20 ⁹	Li2	Fe2 ¹²	128.7 (6)
O16	V3	O12	109.3 (2)	O20 ⁹	Li2	V1 ⁶	83.9 (4)
O16	V3	O19	111.6 (2)	O20 ⁹	Li2	V5 ⁹	32.9 (2)
O16	V3	Li3	114.4 (3)	O20 ⁹	Li2	V6	144.6 (5)
O19	V3	O12	107.6 (2)	Fe1 ⁶	Li3	V6	127.2 (4)
O19	V3	Li3	133.4 (2)	Fe1 ⁶	Li3	Li1 ⁹	111.6 (3)
O7	V4	O9	111.1 (2)	V2 ⁶	Li3	Fe1 ⁶	59.34 (18)
O7	V4	Li1	54.6 (2)	V2 ⁶	Li3	V6	132.4 (3)
O9	V4	Li1	134.7 (2)	V2 ⁶	Li3	Li1 ⁹	71.5 (3)
O11	V4	O7	109.3 (2)	V3	Li3	Fe1 ⁶	142.0 (4)
O11	V4	O9	109.5 (2)	V3	Li3	V2 ⁶	112.9 (4)
O11	V4	O21	109.6 (2)	V3	Li3	V6	86.8 (3)
O11	V4	Li1	115.7 (2)	V3	Li3	Li1 ⁹	98.3 (3)
O21	V4	O7	103.9 (2)	O1	Li3	Fe1 ⁶	122.9 (5)
O21	V4	O9	113.11 (19)	O1	Li3	V2 ⁶	135.1 (5)
O21	V4	Li1	50.0 (2)	O1	Li3	V3	33.4 (2)
O3	V5	O12 ¹⁰	107.9 (2)	O1	Li3	V6	85.0 (3)
O3	V5	O20	115.6 (2)	O1	Li3	O9 ⁶	106.6 (5)
O3	V5	Li2 ⁵	135.3 (3)	O1	Li3	O10 ⁶	138.5 (6)
O6	V5	O3	108.5 (2)	O1	Li3	O15 ⁶	132.8 (6)
O6	V5	O12 ¹⁰	109.1 (2)	O1	Li3	Li1 ⁹	125.5 (5)
O6	V5	O20	109.5 (2)	O9 ⁶	Li3	Fe1 ⁶	40.4 (2)

O6	V5	Li2 ⁵	115.4 (3)	O9 ⁶	Li3	V2 ⁶	41.8 (2)
O12 ¹⁰	V5	Li2 ⁵	65.5 (3)	O9 ⁶	Li3	V3	106.6 (4)
O20	V5	O12 ¹⁰	106.0 (2)	O9 ⁶	Li3	V6	166.5 (5)
O20	V5	Li2 ⁵	41.3 (3)	O9 ⁶	Li3	O10 ⁶	73.1 (4)
O4	V6	O13	111.42 (18)	O9 ⁶	Li3	Li1 ⁹	113.3 (5)
O4	V6	Li2	32.8 (2)	O10 ⁶	Li3	Fe1 ⁶	84.5 (3)
O4	V6	Li3	132.4 (2)	O10 ⁶	Li3	V2 ⁶	31.40 (17)
O5	V6	O4	109.3 (2)	O10 ⁶	Li3	V3	105.7 (4)
O5	V6	O13	107.4 (2)	O10 ⁶	Li3	V6	103.1 (4)
O5	V6	Li2	140.1 (3)	O10 ⁶	Li3	Li1 ⁹	40.6 (3)
O5	V6	Li3	107.6 (2)	O14	Li3	Fe1 ⁶	127.1 (5)
O13	V6	Li2	87.2 (3)	O14	Li3	V2 ⁶	110.7 (4)
O13	V6	Li3	84.6 (2)	O14	Li3	V3	90.9 (4)
O14	V6	O4	110.1 (2)	O14	Li3	V6	22.60 (19)
O14	V6	O5	108.7 (2)	O14	Li3	O1	100.5 (5)
O14	V6	O13	109.9 (2)	O14	Li3	O9 ⁶	151.4 (6)
O14	V6	Li2	100.2 (3)	O14	Li3	O10 ⁶	80.6 (4)
O14	V6	Li3	27.7 (2)	O14	Li3	O15 ⁶	90.1 (4)
Li2	V6	Li3	110.7 (3)	O14	Li3	Li1 ⁹	40.1 (3)
Fe2 ¹¹	O1	Li3	131.1 (4)	O15 ⁶	Li3	Fe1 ⁶	38.9 (2)
V3	O1	Fe2 ¹¹	123.3 (2)	O15 ⁶	Li3	V2 ⁶	79.9 (3)
V3	O1	Li3	105.5 (4)	O15 ⁶	Li3	V3	165.8 (5)
Fe3 ¹²	O2	Li2 ¹	113.0 (4)	O15 ⁶	Li3	V6	88.6 (4)
V1	O2	Fe3 ¹²	131.4 (2)	O15 ⁶	Li3	O9 ⁶	78.4 (4)
V1	O2	Li2 ¹	115.0 (4)	O15 ⁶	Li3	O10 ⁶	88.4 (4)
Fe3 ¹²	O3	Li1 ¹²	98.4 (3)	O15 ⁶	Li3	Li1 ⁹	91.5 (4)
V5	O3	Fe3 ¹²	129.4 (2)	Li1 ⁹	Li3	V6	62.7 (2)
V5	O3	Li1 ¹²	123.3 (3)				

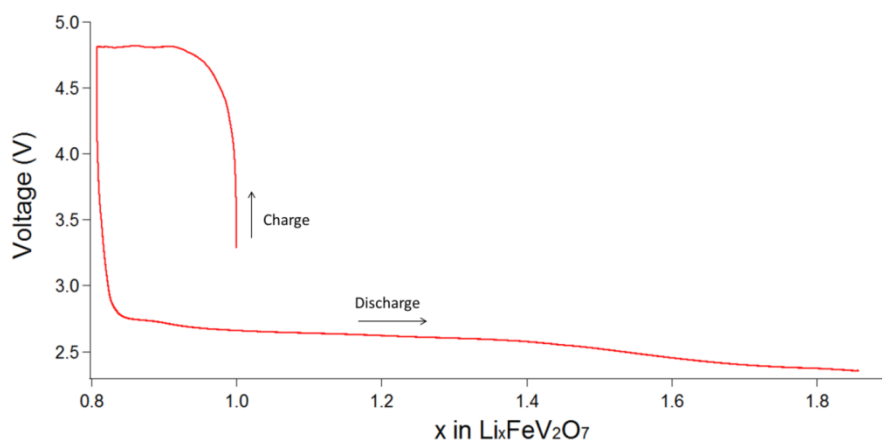
¹+X,1+Y,+Z; ²1/2+X,1/2+Y,+Z; ³1/2+X,-1/2+Y,+Z; ⁴1/2+X,3/2-Y,1/2+Z; ⁵+X,1-Y,1/2+Z; ⁶+X,-1+Y,+Z; ⁷1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ⁸+X,2-Y,-1/2+Z; ⁹+X,1-Y,-1/2+Z; ¹⁰-1/2+X,1/2+Y,+Z; ¹¹-1/2+X,-1/2+Y,+Z; ¹²-1/2+X,3/2-Y,-1/2+Z; ¹³+X,2-Y,1/2+Z; ¹⁴-1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z



Annexe 4 – Heat flow of LiFeV₂O₇ as a function of temperature. Heating at a 5 °C/min ramp to 680 °C under air. Cooling down to 100 °C at the same rate.



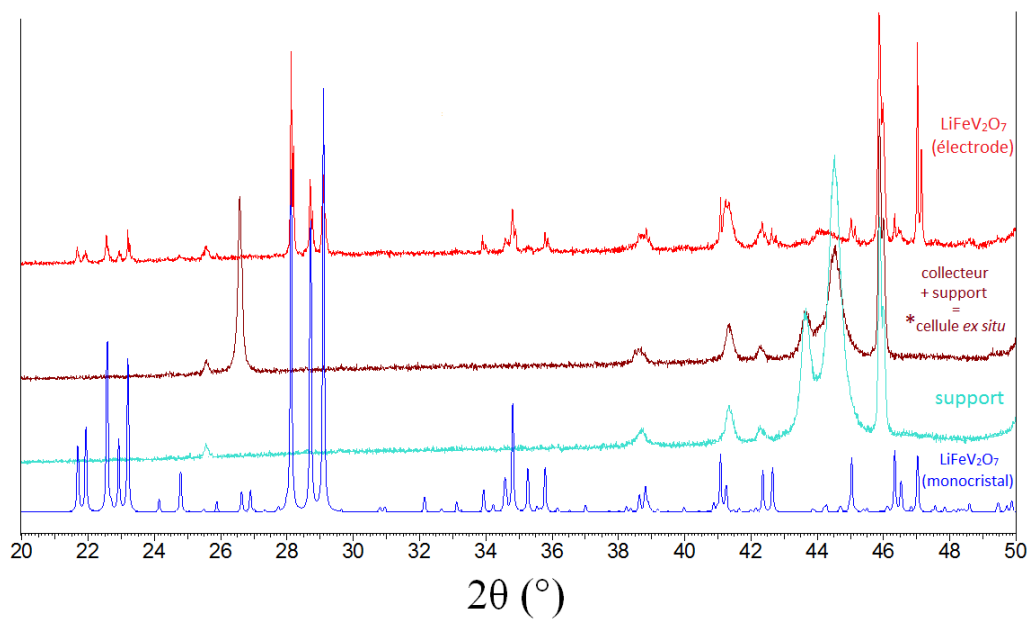
Annexe 5 – Electrochemical behavior of LiFeV_2O_7 in a 2.30 V – 3.50 V at different rates.



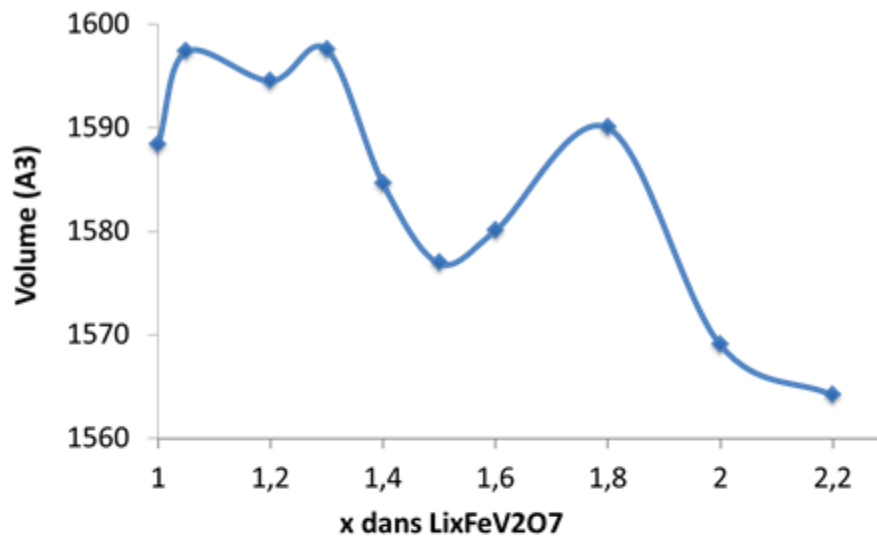
Annexe 6 – Galvanostatic electrochemical curve of LiFeV_2O_7 charged up to 4.8 V and then discharged to 2.35 V at a C/100 rate.

➤ Le CIF et le résumé de la résolution/affinement structuraux sont donnés séparément.

Chapitre IV



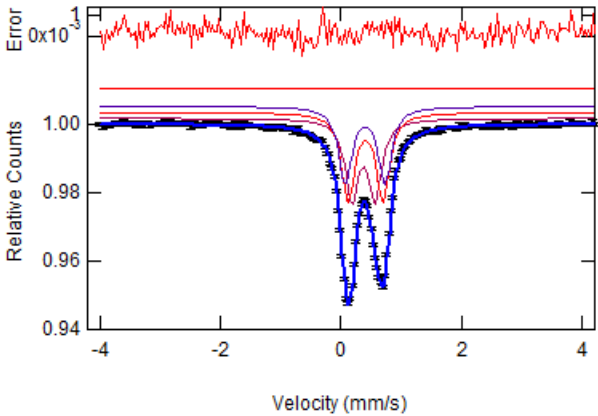
Annexe 7 – Comparaison des patrons de diffraction du monocristal et de l'électrode de LiFeV₂O₇ mettant en avant les pics issus du support ainsi que du collecteur de courant. Par soucis de clarté, les patrons de diffraction ont été tronqués entre 20° et 50° (2θ).



	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å³)	
Monocristal	13,463	8,188	14,386	96,547	1575,54	
Électrodes	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å³)	Chi²
LiFeV ₂ O ₇	13,463	8,193	14,400	96,521	1588,35	3,63
Li _{1,05} FeV ₂ O ₇	13,502	8,208	14,417	96,527	1597,75	9,99
Li _{1,2} FeV ₂ O ₇	13,500	8,191	14,420	96,468	1594,54	12,81
Li _{1,3} FeV ₂ O ₇	13,520	8,195	14,419	96,426	1597,57	16,32
Li _{1,4} FeV ₂ O ₇	13,457	8,175	14,404	96,473	1584,60	22,08
Li _{1,5} FeV ₂ O ₇	13,442	8,158	14,380	96,484	1576,91	19,60
Li _{1,6} FeV ₂ O ₇	13,455	8,166	14,381	96,505	1580,09	13,06
Li _{1,8} FeV ₂ O ₇	13,479	8,185	14,412	96,406	1590,01	11,29
Li ₂ FeV ₂ O ₇	13,414	8,150	14,352	96,484	1569,02	17,38
Li _{2,2} FeV ₂ O ₇	13,400	8,143	14,335	96,509	1564,18	14,14
Hystérèse	13,379	8,133	14,316	96,535	1557,74	13,32
Li _{1,1} FeV ₂ O ₇	13,472	8,168	14,406	96,423	1585,23	15,49

Annexe 8 – Récapitulatif de l'affinement structural sans contrainte de maille de toutes les phases intermédiaires de LiFeV₂O₇ pendant le cyclage. L'évolution du volume est tracée en fonction de la quantité d'ions lithium insérés dans la structure.

Annexe 9 - Spectre Mössbauer *ex situ* sur une électrode de référence mettant en avant la présence parasite de fer dans le collecteur de courant d'aluminium. Cette contribution est supprimée des autres spectres de l'analyse *ex situ*.

Électrode	Spectre expérimental	Sites de Fer	Paramètres hyperfins (mm/s)
Collecteur de courant		Alliage Fe-Al Fe 1	$\delta = 0.23$ $\Delta = 0.27$ occupation = 100%

Chapitre V

Les codes utilisés dans Pymatgen© :

- **Annexe A** - Codes pour générer des sites de lithium:

```
from pymatgen.transformations.defect_transformations
import InterstitialTransformation

from pymatgen.core.structure import Structure

structure = Structure.from_file('LiFeV2O7_prim.cif')
radii = {'Li+':0.9,'O2-':126,'V5+':0.68,'Fe3+':0.69}
valences = {'Li+':1,'O2-':-2,'Fe3+':3,'V5+':5}

structure.add_oxidation_state_by_element({'Li':1,'Fe':3,'O':-2,'V':5})

trans = InterstitialTransformation('Li+',[1,1,1], valences=valences, radii=radii)

trans_list = trans.apply_transformation(structure, return_ranked_list=200)

from pymatgen.analysis.energy_models import EwaldElectrostaticModel

energies = EwaldElectrostaticModel()

trans_list.sort(key=lambda x : energies.get_energy(x['structure']))

for i in trans_list:

    print i['structure'][-1].coords
```

- **Annexe B** - Code pour la fonction Matches de StructureMatcher:

```
mylist = ['defect_00.cif', 'defect_101.cif', 'defect_21.cif', 'defect_37.cif',
'defect_51.cif', 'defec t_64.cif', 'defect_81.cif', 'defect_02.cif', 'defect_102.cif',
```



```

'defect_23.cif', 'defect_38.cif', 'defect_52.cif', 'defect_65.cif', 'defect_91.cif',
'defect_03.cif', 'defect_103.cif', 'defect_24.cif', 'defect_39.cif', 'defect_53.cif',
'defect_67.cif', 'defect_92.cif', 'defect_04.cif', 'defect_10.cif', 'defect_26.cif',
'defect_44.cif', 'defect_56.cif', 'defect_68.cif', 'defect_94.cif', 'defect_06.cif' ,
'defect_11.cif', 'defect_27.cif', 'defect_45.cif', 'defect_58.cif', 'defect_71.cif',
'defect_95.cif', 'defect_07.cif', 'defect_13.cif', 'defect_30.cif', 'defect_46.cif',
'defect_59.cif', 'defect_72.cif', 'defect_98.cif', 'defect_08.cif', 'defect_18.cif',
'defect_33.cif', 'defect_47.cif', 'defect_60.cif', 'defect_75.cif', 'defect_99.cif',
'defect_09.cif', 'defect_19.cif', 'defect_35.cif', 'defect_48.cif', 'defect_61.cif',
'defect_77.cif', 'defect_100.cif', 'defect_20.cif', 'defect_36.cif', 'defect_49.cif',
'defect_63.cif', 'defect_78.cif']

mylist.sort()

mynewlist = []

mynewlist2 = []

for i in range(0 ,len(mylist)):

    for j in range (0, len(mylist)):

        structure1 = pmg.Structure.from_file(mylist[i])

        structure2 = pmg.Structure.from_file(mylist[j])

        if structure1.matches(structure2, ltol=0.5 , stol=0.5, angle_tol=10,
primitive_cell=False, attempt_supercell=True)== True:

            mynewlist.append(i)

            mynewlist2.append(j)

            print i , j

```

Annexe 10 - Tableau des combinaisons formées pour les 5 sites de lithium.

Combinaison	X_6	Li_1X_6	Li_2X_6	Li_3X_6	Li_4X_6	Li_5X_6
1	x	1	1_2	1_2_3	1_2_3_4	1_2_3_4_5
2		2	1_3	1_2_4	1_2_3_5	
3		3	1_4	1_2_5	1_2_4_5	
4		4	1_5	1_3_4	1_3_4_5	
5		5	2_3	1_3_5	2_3_4_5	
6			2_4	1_4_5		
7			2_5	2_3_4		
8			3_4	2_3_5		
9			3_5	2_4_5		
10			4_5	3_4_5		

Annexe 11 - Tableau récapitulatif des magnétisations du fer et du vanadium pour toutes les combinaisons formées.

Combinaison	Site	Magnétisation Fe	Magnétisation V
1	x	5 5 5 5 5 5	000000000000
1	1	5 5 5 5 5 4	000000000000
2	2	5 5 5 5 5 4	000000000000
3	3	4 5 5 5 5 5	000000000000
4	4	5 5 5 5 5 4	000000000000
5	5	5 5 5 5 5 4	000000000000
1	1_2	4 5 4 5 5 5	000000000000
2	1_3	5 5 4 5 5 5	00000-1000000
3	1_4	5 5 4 5 5 5	000001000000
4	1_5	5 5 4 5 5 5	000001000000
5	2_3	5 5 5 5 5 5	000001000010
6	2_4	instable	instable
7	2_5	4 5 5 5 5 4	000000000000
8	3_4	instable	instable
9	3_5	5 5 5 5 5 4	000001000000
10	4_5	5 5 4 5 5 4	000000000000
1	1_2_3	4 5 4 5 5 4	000000000000
2	1_2_4	4 5 4 5 5 5	000000000010
3	1_2_5	4 5 4 5 5 4	000000000000
4	1_3_4	5 5 4 5 5 4	000001000000
5	1_3_5	5 5 4 5 5 4	000001000000
6	1_4_5	5 5 4 5 5 4	000001000000
7	2_3_4	5 5 5 5 5 4	0000010000-10
8	2_3_5	4 5 5 5 5 4	000001000000
9	2_4_5	4 5 4 5 5 4	000000000000
10	3_4_5	5 5 4 5 5 4	000001000000
1	1_2_3_4	4 5 4 5 5 4	000001000000
2	1_2_3_5	4 5 4 5 5 4	000001000000
3	1_2_3_4	4 5 4 5 5 4	000001000000
4	1_3_4_5	4 5 4 5 5 4	000001000000
5	2_3_4_5	4 5 4 5 5 4	000001000000
1	1_2_3_4_5	4 5 4 5 5 4	000001000010