

**Étude de l'effet des paramètres de synthèse par fusion
sur les propriétés électrochimiques de l'électrode
 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$**

par Elaa Ben Fredj

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

10 Janvier 2020

Ce mémoire intitulé

**Étude de l'effet des paramètres de synthèse par fusion sur les propriétés
électrochimiques de l'électrode $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$**

Présenté par

Elaa Ben Fredj

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Dominic Rochefort

Président-rapporteur

Mickaël Dollé

Directeur de recherche

Frank Schaper

Membre du jury

Résumé

Les batteries Li-ion, découvertes depuis presque 40 ans, et dont les inventeurs viennent d'être récompensés par le prix Nobel 2019 de Chimie, font encore l'objet de nombreuses recherches visant à développer leurs composantes et leurs méthodes de synthèse afin de garantir des batteries plus performantes.

Dans cette optique, ce mémoire vise à étudier la synthèse des matériaux de cathode de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$) en utilisant, pour la première fois, la méthode de synthèse par fusion. En effet, cette méthode de synthèse pourrait offrir des matériaux de haute pureté avec des bonnes performances électrochimiques et tout cela à des coûts réduits.

Ainsi, nous avons comparé la méthode de synthèse par fusion avec la méthode de synthèse classique par voie solide pour différentes compositions de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. Les résultats montrent que la rétention de la capacité et la capacité à se charger/décharger à différentes densités de courant sont similaires pour les deux méthodes et sont proches des résultats rapportés dans la littérature. Cependant, les composés riches en manganèse synthétisés par fusion présentent une capacité de décharge légèrement plus élevée que celles synthétisées par voie solide.

Nous avons aussi étudié l'impact de la composition chimique, des conditions de synthèse (température, durée, atmosphère), de la source des réactifs (commerciaux de haute pureté ou des minerais de base) et du processus de revêtement de carbone sur la pureté et les propriétés électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ synthétisé. D'après les résultats obtenus, les conditions de synthèse ont plus d'effet sur la pureté alors que la composition chimique et la méthode de revêtement de carbone ont un impact plus important sur les propriétés électrochimiques du $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

Ces résultats prometteurs ouvrent la porte à de nouvelles perspectives pour la production à grande échelle des matériaux de cathode de hautes performances en utilisant la méthode de synthèse par fusion.

Mots-clés : matériaux de cathode, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, synthèse par fusion, synthèse par voie solide, conditions de synthèse, propriétés électrochimiques

Abstract

Li-ion batteries, discovered for almost 40 years ago, and whose inventors have just been awarded the 2019 Nobel Prize for Chemistry, are still the subject of a large body of research aiming to develop their components and their synthesis methods in order to improve their performances.

In this context, this thesis aims at studying the synthesis of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$) cathode materials using, for the first time, the melting synthesis method. Indeed, this synthesis method could offer high purity materials with good electrochemical performance while ensuring reduced costs.

We hence compared the melt synthesis method with the conventional solid-state synthesis method for different compositions of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. The results show that the retention of capacity and the rate capability are similar for both methods and are close to the results reported in the literature. However, manganese-rich compounds have a slightly higher discharge capacity than those synthesized by the solid-state method.

We also studied the impact of the chemical composition, the synthesis conditions (temperature, time, atmosphere), the reagents source (commercial with high purity or ores) and the carbon coating process on the purity and the electrochemical properties of the synthesized $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. According to the obtained results, the synthesis conditions have more effect on the purity whereas the chemical composition and the carbon coating method have a greater impact on the electrochemical properties of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

These promising results open the door to new perspectives for large-scale production of high-performance cathodic materials using melt synthesis method.

Keywords: cathode materials, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, melt synthesis, solid-state synthesis, synthesis conditions, electrochemical properties

Table des matières

Résumé.....	ii
Abstract.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des sigles et des abréviations.....	xi
Li : Lithium.....	xi
Remerciements.....	xiv
Chapitre I : Introduction.....	16
Généralités et contexte.....	16
Généralité sur les batteries.....	17
Les batteries lithium-ion.....	18
Histoire des batteries lithium-ion.....	20
Propriétés et défis des matériaux de cathode.....	22
Motivation et objectifs.....	31
Chapitre II : Procédure expérimentale.....	33
Méthodes de synthèses.....	33
Synthèse par voie solide (<i>solid-state synthesis</i>).....	33
Synthèse par fusion (<i>melt synthesis</i>).....	34
Revêtement de carbone (<i>carbon coating</i>).....	35
Assemblage des batteries.....	36
Caractérisation.....	37
Diffraction des rayons-X (DRX).....	37
Production des rayons X.....	37
Loi de Bragg.....	40
Diffraction des rayons X sur poudres (DRXP).....	41
Microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage.....	46
Brunauer, Emmett and Teller (BET).....	48

Distribution granulométrique des particules	49
Analyse de carbone par combustion	52
Cyclage galvanostatique	52
Technique de titration galvanostatique intermittente (GITT)	53
Chapitre III : Synthesis and characterization of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) lithium ion battery cathode synthesized via a melting process	55
Résumé.....	55
Abstract.....	57
1. Introduction.....	57
2. Experimental Section	59
3. Results and Discussion	62
4. Conclusion	71
Chapitre IV : Effets des paramètres de synthèse sur les propriétés électrochimiques de LFMP synthétisé par fusion	73
Analyse thermique (étape de présynthèse)	73
Synthèse de LFMP par fusion.....	75
Atmosphère de synthèse	75
Température de synthèse.....	78
Durée de synthèse	81
Composition chimique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$	82
Revêtement de carbone (<i>carbon coating</i>)	84
Quantités de carbone.....	85
Sources de carbone	86
Durée de broyage	87
Conclusions.....	88
Conclusions.....	90
Bibliographie.....	93
Annexe 1 : Données supplémentaires pour chapitre III.....	i
Annexe 2	v

Liste des tableaux

Tableau I. BET, LECO and particle size distribution results of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}$ samples	66
Tableau II. Tableau récapitulatif des résultats de capacités, puissance spécifique et densité d'énergie spécifique de LFMP/C pour un régime de C/10.	83
Tableau III. Pourcentages de carbone dans $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ avant et après le processus de revêtement de C.	86
Tableau IV. Tableau présentant l'effet de la source de carbone sur le pourcentage de C total dans $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ après le processus de revêtement de C.	87

Liste des figures

Figure 1. Comparaison des densités d'énergies gravimétriques et volumétriques des principales technologies de batteries. Figure reproduite avec l'autorisation de Springer Nature, Copyright (2001) [6].	19
Figure 2. Schéma illustrant la composition et le principe de fonctionnement d'une batterie rechargeable au Li-ion ($\text{LiCoO}_2/\text{Li}^+$ électrolyte/graphite). Figure reproduite avec l'autorisation de American Chemical Society, Copyright (2013) [15].	20
Figure 3. Représentation schématique d'une batterie Li-métal rechargeable et de la croissance de dendrite à la surface de l'électrode négative de Li (l'image de la formation de dendrite était prise au microscope électronique à balayage in situ). Figure reproduite avec l'autorisation de Springer Nature, Copyright (2001) [6, 24].	21
Figure 4. Illustration des structures cristallines représentatives des matériaux de cathode : structure (a) lamellaire (LiCoO_2), (b) spinelle (LiMn_2O_4) et (c) olivine (LiFePO_4). Figure reproduite avec l'autorisation de The Royal Society of Chemistry, Copyright (2014) [11, 14].	24
Figure 5. Comparaison (a) des profils de décharge vs. Li^+/Li (V) et (b) des diagrammes d'énergie de Li_xCoO_2 et Li_xCoPO_4 . Figure reproduite et modifiée avec l'autorisation de American Chemical Society, Copyright (2010) [54].	28
Figure 6. Les positions de couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par rapport à l'énergie de Fermi de lithium dans les différents phosphates. Figure reproduite avec l'autorisation de American Chemical Society, Copyright (2010) [54, 55].	29
Figure 7. (a) Profils de décharge des batteries contenant LiMnPO_4 et LiFePO_4 . (b) Division des champs cristallins des cations Mn^{2+} et Fe^{2+} en coordination octaédrique. Le Fe libère un potentiel (vs. Li^+/Li) inférieur à celui de Mn en raison du décalage de l'énergie redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ causé par l'énergie d'appariement du sixième électron dans l'orbite t_{2g} . Figure reproduite avec l'autorisation de Elsevier Ltd, Copyright (2015) [59].	30
Figure 8. (a) Creuset en graphite après la synthèse. (b) Lingot de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ récupéré du creuset en graphite après la synthèse. Le lingot montre que le matériau synthétisé ($\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$) est très cristallisé et de couleur olivine.	35

Figure 9. Schéma présentant les composants dans l'ordre d'assemblage d'une pile bouton standard [79].	37
Figure 10. Illustration du principe de production des rayons X dans un tube à rayons X. Photographie H. Umland [82].	38
Figure 11. Allure d'un spectre d'émission d'un tube à rayons X obtenu à partir d'une cible en cuivre [83]. Ce spectre présente les principales raies de la série K superposées sur un fond continu. Figure reproduite avec l'autorisation de l'Université de Cambridge, Copyright (2004-2020).	39
Figure 12. Double pics partiellement séparés dans une zone médiane du diffractogramme DRX [85].	39
Figure 13. Schéma simplifié du principe de diffraction des rayons X par des plans atomiques (loi de Bragg).	40
Figure 14. a) Représentation schématique du montage de Debye Scherrer, (b) du film photographique de Debye-Scherrer et c) des anneaux de Debye qui correspondent aux différents familles de plan hkl [88].	42
Figure 15. Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano [88].	43
Figure 16. (a) Schéma des composants internes du microscope électronique à balayage (MEB) (b) Image de MEB d'un échantillon de $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$ synthétisé dans le cadre de ce travail.	46
Figure 17. Schéma représentatif de la technique de DSC.	47
Figure 18. Représentation de la distribution granulométrique des particules. Les particules sont réparties en 3 régions selon leurs tailles et selon les trois valeurs D10, D50 et D90 présentées sur l'axe x.	50
Figure 19. Diffraction laser par des grosses et petites particules. L'intensité de la lumière diffusée et les angles de diffusion dépendent de la taille des particules.	51
Figure 20. Courbe GITT de charge de $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$. Chaque impulsion est suivie d'une période de relaxation.	54
Figure 21. (a) X-ray diffraction patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized by MS at 1000°C and (b) variations of the unit cell parameters of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods. The symbols within the	

figure represent the location of possible impurities for these samples (open cercle = $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$, filled star = $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$)	64
Figure 22. SEM images of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}$ after pyrolysis. The samples are synthesized by MS at (a) 1000°C, (b) 1100°C and (c) by SS methods	65
Figure 23. Galvanostatic curves at C/10 of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ solid solutions (x = 0.25, 0.5 and 0.75) synthesized by MS at 1000°C.....	67
Figure 24. Galvanostatic curves at C/10 of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods.....	68
Figure 25. Discharge curves of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods at various current rates	69
Figure 26. Cycling performances at C/10 rate of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods	70
Figure 27. Courbes de DSC : flux de chaleur échangé pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (x= 0.25, 0.5, 0.75) en fonction du temps. Les échantillons sont chauffés de 600 °C à 1100 °C sous atmosphère inerte à une vitesse de montée en température égale à 5 °C/min.	74
Figure 28. Diagrammes de DRX de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ synthétisés durant 1h à 1100 °C sous atmosphère réductrice (en bleue) et partiellement réductrice (en rose). Les traits d'indication en rouge correspondent à la référence LFP et celles en vert à $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	76
Figure 29. Courbes galvanostatiques à C/10 de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisés durant 1h à 1100 °C sous atmosphère réductrice et partiellement réductrice.	77
Figure 30. Lingots de LFMP (x= 0.25, 0.5, 0.75) synthétisés : a) à 1000 °C et b) à 1100 °C sous atmosphère réductrice.	79
Figure 31. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisés à 1000 °C et à 1100 °C.	80
Figure 32. Diagrammes de DRX de $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisés durant 1h et 5h à 1100 °C. L'étoile correspond à l'impureté Li_3PO_4 . En insert : le pic positionné sur 35.5° est agrandi et correspond au double pic partiellement séparé de $\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$	81
Figure 33. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisés durant 1h et 5h à 1100 °C.	82
Figure 34. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ préparées à partir de différents pourcentages de carbone : 11%, 16% et 21% de β -lactose.....	85

Figure 35.	Courbes galvanostatique de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ préparées à partir de différentes sources de carbone : le β -lactose, le polyéthylène et la cellulose.	87
Figure 36.	Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ dont le processus de broyage de revêtement de carbone a duré soit 1h ou 3h.	88
Figure 37.	(figure S1) X-ray diffraction patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized by (a) MS at 1100°C and by (b) SS methods. The symbol within the figure represents the location of possible impurities for these samples (white down-pointing triangle = Li_3PO_4 , filled star = $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$).....	ii
Figure 38.	(Figure S2) X-ray diffraction patterns of carbon coated $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized at 1000°C	ii
Figure 39.	(Figure S3) GITT curves for $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized at 1000°C	iv
Figure 1.	Courbes GITT de charge et de décharge de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisé à 1100°C	v

Liste des sigles et des abréviations

AIE : Agence Internationale de l'Énergie

SEI : Interphase d'Électrolyte Solide (*Solid Electrolyte Interphase*)

Li-SPE : Batterie au Li métal à électrolyte solide polymère

PEO : Poly(oxyde d'éthylène)

PLiON : Batterie Li-ion plastique

Li-HPE : Batterie Li-ion à électrolyte polymère hybride

PE : Polyéthylène

IPA : Isopropanol

BC : Noir de carbone (*carbon black*)

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscopie Électronique à Balayage (*Scanning Electron Microscopy, SEM*)

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*)

ATG : Analyse thermogravimétrique (*Thermogravimetric analysis, TGA*)

BET : Brunauer, Emmett and Teller

STP : Température et Pression Standards

GITT : Technique de Titration Galvanostatique Intermittente

DE : Densité d'Énergie

PVDF : Fluorure de polyvinylidène (*Polyvinylidene difluoride*)

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

PSD : Distribution granulométrique des particules (*Particle Size Distribution*)

MS : État fondu (*Molten-State*)

SS : État solide (*Solid-State*)

Redox : Oxydo-réduction

Li : Lithium

Co : Cobalt

Mn : Manganèse

Fe : Fer

LFP : LiFePO_4

LMP: LiMnPO_4

LFMP : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

N_2 : Diazote

$^\circ\text{C}$: Degrés Celsius

Min : Minute

h : Heure

p : Pression

Pa : Pascal

ml : Millilitre

V : Volume

N : Constante d'Avogadro

m^2 : Mètres carrés

m : Masse

g : Gramme

A : Ampère

P : Puissance

Voc : Potentiel de circuit ouvert

LiCoO_2 : Oxyde de cobalt

réd. : Réductrice

part. réd. : Partiellement réductrice

% : Pourcentage

$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 / \text{C}$: $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ revêtu de carbone

Rpm : tour par minute (*rotation per minute*)

Je dédie cet ouvrage

À la mémoire de mes grands-parents et mes oncles

À mes chers parents, mon frère et ma sœur

À mon cher fils

À mes amis

À tous ceux que j'aime

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de recherche, le Professeur Mickaël Dollé, qui m'a accueillie dans son laboratoire, où j'ai été initié au monde de la recherche qui m'a passionné. Je le remercie chaleureusement pour son support, son aide et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de ma maîtrise. Je voudrais aussi le remercier pour sa compréhension et son soutien durant mes huit mois de grossesse au cours desquels j'ai été moins efficace au laboratoire.

J'aimerais aussi témoigner de ma gratitude à tous les membres de l'équipe et les stagiaires, notamment Steeve, Olivier, Dorian, Nina, David, Maxime, Denis, Mathieu, Laurence, Nicolas, Soumia, Yasmine, Lida, Alejandra, Marc et Thomas pour m'avoir rendu la vie au laboratoire facile et joyeuse. Un spécial merci à Steeve Rousselot pour sa serviabilité, son aide, sa patience et pour toutes les discussions fructueuses durant toute ma maîtrise. Je n'oublie pas, bien sûr, de remercier Laurence Danis qui m'a aidée à faire les expériences en électrochimie en raison de leur toxicité et leur danger sur la santé d'une femme enceinte.

Je suis aussi reconnaissante aux personnes qui m'ont aidé techniquement à la caractérisation des matériaux, en particulier, Gwenaël Chamoulaud et Jean-Philippe Masse pour leur assistance à la DRX, Jérôme Leroy pour les mesures quantiques de carbone, Malveau Cédric pour la spectroscopie RMN et enfin Samir Elouatik pour la spectroscopie RAMAN.

Je voudrais également remercier tous les professeurs qui m'ont enseigné des cours pendant ma maîtrise. En particulier, le professeur Frank Schaper qui nous a consacré beaucoup de temps et d'efforts pour nous expliquer son cours d'analyse structurale par diffraction X.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes parents Mongi Ben Fredj, Hajer Abdelmoumen, mon frère Habib Ben Fredj et ma sœur Raouen Ben Fredj pour leur soutien, motivation, encouragement et pour leur support pendant les moments difficiles. Je remercie aussi les autres membres de ma famille élargie, en particulier ma tante Hend Ben Fredj et mon oncle Slah Jelliti.

J'adresse mes remerciements à mon ex-mari Mohamed Faten Zhani pour avoir cru en moi et aussi pour son soutien et ses précieux conseils. Je remercie aussi mon adorable garçon,

Aziz Zhani, qui était la plus belle surprise et la plus belle chose qui me soit arrivée pendant ma maîtrise.

Enfin, mes remerciements vont également aux membres du jury, les professeurs Dominic Rochefort et Frank Schaper qui ont examiné ce travail. Je les remercie pour leur temps, leurs précieux commentaires et leurs propositions pour améliorer encore ce manuscrit.

Une pensée aussi à mes amis à Montréal et en Tunisie, Maria, Emna, Hela, Jouhaina, Serine, Ghaya, Hassène, Hachem, Rihab, Rabeb, Imene, Nadia, Ariane, Emanuel, Olfa, Narjess, Nader, Hamza, Nick, Ones et Rahma pour m'avoir fait sourire et pour avoir embelli ma vie. Merci d'avoir été là.

Chapitre I : Introduction

Généralités et contexte

Le stockage de l'énergie est un défi majeur à relever pour plusieurs industries telles que les industries de l'automobile, l'aéronautique, la télécommunication et l'électronique. En effet, le stockage de l'énergie a d'importants avantages dépendamment des applications et de l'utilisation ultérieure de l'énergie stockée. Par exemple, il permettrait de garantir l'approvisionnement continu en énergie durant des hausses de consommation ou durant des pénuries de production d'énergie. Le stockage permettrait aussi de limiter les pertes lors d'une surproduction en énergie. De plus, il offre la possibilité de bénéficier davantage des sources d'énergie écologique et renouvelable qui peuvent satisfaire les demandes en énergie à long terme. En effet, les énergies renouvelables telles que l'énergie éolienne et solaire permettront de réduire l'utilisation des énergies fossiles qui sont non seulement polluantes mais aussi épuisables [1]. Toutefois, ces énergies renouvelables sont intermittentes et leur disponibilité varie géographiquement. Il est donc indispensable d'avoir recours à des systèmes de stockage d'énergie qui sont efficaces et performants.

Actuellement, de nombreux systèmes de stockage d'énergie sont utilisés tels que le stockage hydraulique, le stockage thermique, le stockage cinétique par volant d'inertie ou le stockage par constitution de réserves d'air comprimé [2]. Toutefois, le stockage électrochimique au moyen des batteries reste la solution la plus répandue pour stocker l'énergie. Les batteries sont largement utilisées dans les appareils mobiles tels que les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables, et les véhicules électriques et hybrides. Par exemple, les véhicules électriques rechargeables présentent une solution révolutionnaire et efficace pour réduire les émissions de CO₂ dans le secteur de transport [3]. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), l'électrification des moyens de transport personnels a marqué un record historique de vente de véhicules électriques en 2016, avec plus de 750 000 véhicules électriques rechargeables vendus dans le monde [1]. Cependant, ces véhicules ne sont pas encore compétitifs par rapport aux véhicules classiques vu que leurs batteries sont encore chères et que

la densité énergétique, la puissance et la vitesse de charge/décharge de celles-ci ne sont pas encore satisfaisantes et doivent être améliorées davantage [4].

Dans ce contexte, la conception des batteries et le développement de leurs constituants tels que les matériaux d'électrode et l'électrolyte ont reçu une grande attention dans les travaux de recherche universitaires et industriels à l'échelle mondiale, et cela dans le but d'augmenter la durée de vie, la densité énergétique et la puissance des batteries [5, 6]. Dans ce travail, on s'intéresse plus particulièrement à l'étude de l'électrode positive (appelée aussi abusivement la cathode) de la batterie lithium-ion vu qu'elle a un impact important sur la densité énergétique et le rapport coût-efficacité de la batterie.

Avant de décrire d'une façon plus détaillée les motivations et les objectifs de ce travail, nous présentons, dans ce qui suit, des généralités sur les batteries, un aperçu sur le fonctionnement et l'histoire des batteries lithium-ion ainsi que les propriétés et les principaux défis reliés aux matériaux de l'électrode positive de ces batteries.

Généralité sur les batteries

Une batterie est composée d'une ou de plusieurs cellules électrochimiques connectées en série ou en parallèle pour fournir la tension et la capacité désirées. Chaque cellule dans une batterie est composée de deux électrodes connectées par un matériau ioniquement conducteur appelé électrolyte [6]. Une fois le circuit externe entre les deux électrodes est établi, les réactions d'oxydo-réduction (redox) s'y déroulent, libérant ainsi des électrons dans le circuit externe. Le mouvement d'ensemble des électrons entre les deux électrodes crée l'énergie électrique (le courant). En se déplaçant à travers l'électrolyte, les ions maintiennent l'équilibre de charge.

On distingue deux types de batteries : les batteries primaires et les batteries secondaires. Les batteries primaires sont non rechargeables, c.-à-d., elles sont inutilisables après une seule décharge. Parmi ces batteries, on cite les batteries d'oxyde d'argent, les cellules alcalines, les cellules Daniell et les batteries lithium (p. ex., le lithium-manganèse (Li-MnO_2), le lithium-chlorure de thionyle (Li-SOCl_2) et le lithium-disulfure de fer (Li-FeS_2)).

Contrairement aux batteries primaires, les batteries secondaires sont des batteries rechargeables, c.-à-d., une fois les batteries sont déchargées, elles peuvent être rechargées en appliquant un courant électrique circulant dans le sens opposé à la circulation du courant lors de la décharge [7]. Comme exemples, on cite les batteries lithium-ions (Li-ion), les batteries nickel-cadmium, les batteries nickel-fer et les batteries nickel-hydrure métallique [8].

Une batterie est caractérisée par plusieurs facteurs tels que le coût, la sécurité, la durée de vie, la puissance (P) et la densité d'énergie spécifique (DE). La puissance (Watts, W) et la densité d'énergie ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) sont calculées comme suit :

$$P = U \times I \quad (1)$$

$$DE = U \times Q \quad (2)$$

où U est la tension moyenne de la cellule (exprimée en Volt, V), I est l'intensité du courant (exprimée en Ampère, A) et Q est la capacité spécifique d'une batterie définie par la quantité d'électrons échangés lors des réactions redox par un gramme de matériau actif (exprimée en $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Les batteries lithium-ion

Selon une étude récente publié en 2019 [9], le marché des batteries lithium-ion devrait passer de 36 milliards de dollars en 2018 à 109 milliards de dollars en 2026, avec un taux de croissance annuel composé de 13,4%. Cette croissance est principalement due à la demande accrue des appareils électroniques mobiles et des véhicules électriques. Les batteries lithium-ion (Li-ion) sont à l'origine de ce fort engouement grâce à certains avantages fondamentaux qui les caractérisent par rapport aux autres types de batteries. En effet, le Li a le plus faible potentiel de réduction par rapport à tous les éléments ($-3,04$ V par rapport à une électrode standard à hydrogène [10]) et il est le métal le plus léger (poids équivalent $M=6,94$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec une très faible masse volumique ($\rho = 0,53$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [11]. Ces caractéristiques permettent d'obtenir des batteries avec une tension moyenne de cellule élevée et une densité de puissance et d'énergie importantes [11, 12]. Comme le montre la Figure 1, les batteries à base de Li ont la plus haute densité d'énergie gravimétrique et volumétrique en comparaison avec les autres types

de batteries rechargeables telles que les batteries au plomb (lead-acid), nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH) [6].

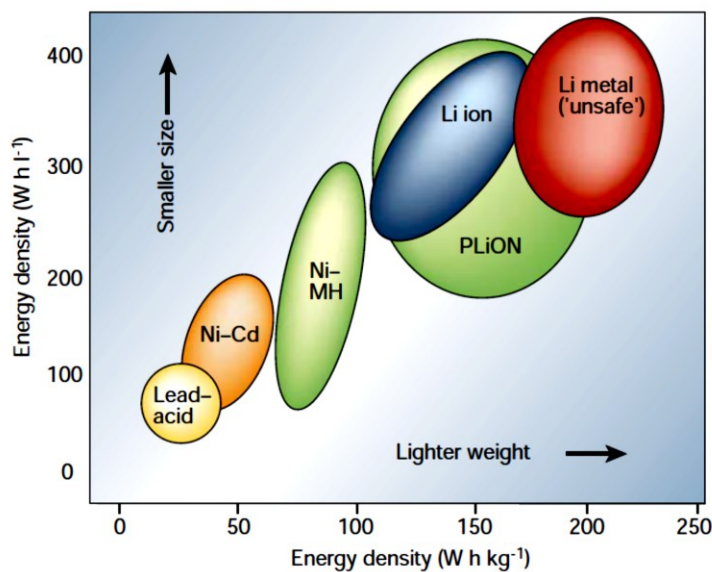


Figure 1. Comparaison des densités d'énergies gravimétriques et volumétriques des principales technologies de batteries. Figure reproduite avec l'autorisation de Springer Nature, Copyright (2001) [6].

Parmi les batteries à base de lithium, on s'intéresse particulièrement aux batteries Li-ion qui sont caractérisées par un très faible effet mémoire et un faible taux d'autodécharge [12, 13].

Le fonctionnement d'une batterie Li-ion repose sur l'échange réversible des ions lithium entre l'électrode positive et l'électrode négative de la batterie. Durant la décharge, la réaction d'oxydation se produit à l'électrode négative (l'anode) et la réaction de réduction se produit à l'électrode positive (la cathode). La réaction inverse se déroule pendant la charge. La Figure 2 montre la composition d'une batterie rechargeable en présentant l'exemple d'une batterie Li-ion de C/LiCoO₂, qui est l'une des batteries les plus commercialisées [9]. Cette batterie est formée par une cathode en oxyde de cobalt lithié LiCoO₂, une anode en graphite et un électrolyte sous forme d'un sel de lithium (tel que LiPF₆) dissous dans un solvant organique. Les deux réactions se produisant aux électrodes lors de la décharge [14] sont les suivantes :

- Réaction à l'anode : $\text{Li}_x\text{C}_6 \leftrightarrow \text{C}_6 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-$
- Réaction à la cathode : $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \leftrightarrow \text{LiCoO}_2$

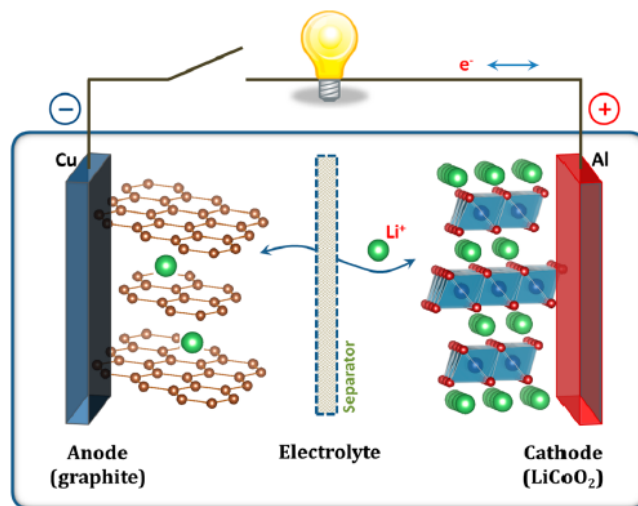


Figure 2. Schéma illustrant la composition et le principe de fonctionnement d'une batterie rechargeable au Li-ion (LiCoO₂/Li⁺ électrolyte/graphite). Figure reproduite avec l'autorisation de American Chemical Society, Copyright (2013) [15].

Histoire des batteries lithium-ion

Les travaux de recherche sur les batteries lithium non rechargeables ont commencé en 1912 par G.N. Lewis. Ces batteries ont été commercialisées pour la première fois au début des années 1970 [16, 17]. Grâce à leur grande capacité et à leur aptitude à se décharger à des vitesses variables, elles ont été rapidement utilisées comme des sources d'alimentation efficaces pour les montres, les caméras, les calculatrices et les dispositifs médicaux implantables.

Les batteries lithium rechargeables ont été inventées au début des années 1970 et ont contribué à l'extension de l'utilisation des batteries dans tous les domaines. Ce type de batterie consiste à utiliser des électrodes d'intercalation (Figure 2) [18] c.à.d., des électrodes capables d'accepter et de libérer de manière réversible les ions lithium durant des cycles répétés de charge/décharge. Cette découverte était le fruit de plusieurs efforts réalisés durant plusieurs années de recherche [5, 11, 15, 19, 20].

En 1976, Whittingham [21] a créé la première batterie lithium rechargeable en utilisant le métal Li comme électrode négative, le sulfure de titane (IV) (TiS₂) comme électrode positive et le LiPF₆ dissous dans le carbonate de propylène comme électrolyte. Le TiS₂, qui est de structure lamellaire, était le meilleur composé d'intercalation disponible à l'époque. Les

premières batteries de Li rechargeables utilisant cette électrode ont été lancées par la compagnie Exxon aux États-Unis à la fin des années 70. Cependant, ces batteries n'ont pas été commercialisées pour une longue durée à cause des risques d'incendie. En effet, à cause de la très haute réactivité de l'électrode négative, le lithium réagit facilement avec l'électrolyte et forme une couche de passivation sur sa surface, qui est couramment appelée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) [22, 23]. Cette couche est perméable aux ions de lithium permettant ainsi la poursuite du processus de décharge. Une croissance inégale de lithium lors de la charge, causée par des irrégularités à la surface du SEI, entraîne alors progressivement la formation de dendrite qui finit par grandir et causer un court-circuit de la cellule et dans certains cas des risques d'explosion. La Figure 3 présente la croissance de dendrite sur la surface de l'électrode négative après 100 cycles de charge et de décharge.

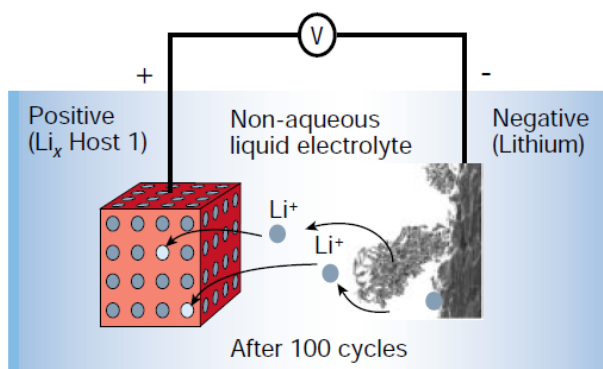


Figure 3. Représentation schématique d'une batterie Li-métal rechargeable et de la croissance de dendrite à la surface de l'électrode négative de Li (l'image de la formation de dendrite était prise au microscope électronique à balayage in situ). Figure reproduite avec l'autorisation de Springer Nature, Copyright (2001) [6, 24].

Pour résoudre les problèmes de sécurité et de dendrites liés à l'utilisation du Li métallique, deux solutions ont été proposées : (1) l'utilisation d'un électrolyte assurant un dépôt lisse et une résistance aux dendrites, et (2) le remplacement de l'anode de lithium métallique par une autre anode moins réactive [7].

Concernant la première solution, en 1978, Armand a proposé les batteries aux Li métal à électrolyte solide de polymère (Li-SPE) qui ont partiellement résolu le problème de sécurité des batteries [25, 26]. La batterie Li-SPE contient des électrolytes de polymère sans solvant qui permettent de limiter les effets de dépôts irréguliers du lithium. Cet électrolyte est formé par un

complexe de sel de lithium et de polymère de coordination tel que le complexe de triflate de lithium ($\text{CF}_3\text{LiO}_3\text{S}$) et du poly(oxyde d'éthylène) POE. Cependant, la batterie Li-SPE demande de travailler à 80°C pour permettre au POE de conduire correctement les ions. Par conséquent, elle ne peut pas être utilisée dans les dispositifs portables [7, 20].

La deuxième solution, qui consiste à remplacer le lithium métallique par l'électrode d'intercalation, a aidé à résoudre le problème de dendrite et a permis d'obtenir des batteries plus sécuritaires que les batteries Li-métal. Cette technologie dite du Li-ion (appelée aussi rocking-chair) a été créée vers la fin des années 1970 à la suite des travaux de Murphy [27] et de Scrosati [28]. En 1991, le fabricant japonais Sony était le premier à commercialiser la batterie Li-ion constituée d'une électrode négative en graphite capable d'accepter les ions Li^+ et d'une électrode positive de LiCoO_2 capable de libérer les ions Li^+ . Les batteries C/ LiCoO_2 se trouvent aujourd'hui dans la plupart des appareils électroniques portables à hautes performances.

Les travaux de recherche ont continué à explorer de nouveaux matériaux de cathode et de nouveaux électrolytes dans le but d'améliorer la sécurité des batteries et de réduire leurs coûts. Par exemple, LiCoO_2 a été remplacé par des matériaux de cathode comportant des éléments moins chers que le Co tels que le spinelle de lithium LiMn_2O_4 [29] et, plus récemment, le LiFePO_4 (LFP) [30].

La section suivante présente plus de détails sur les différents matériaux de cathode (appelées aussi les matériaux de l'électrode positive) utilisés dans les batteries rechargeables à base de lithium.

Propriétés et défis des matériaux de cathode

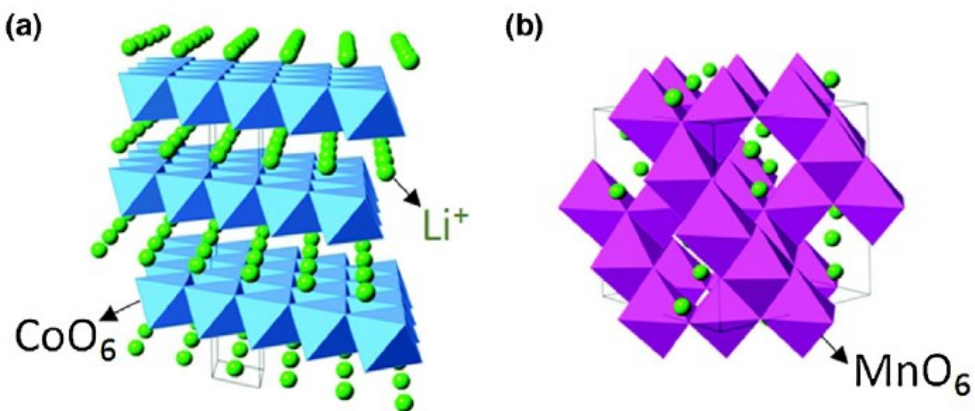
L'amélioration de la performance des batteries lithium-ion à haute densité d'énergie passe notamment par le développement et le choix adapté des matériaux de cathode. Ces matériaux doivent être capables d'accepter et de libérer les ions lithium d'une manière réversible et rapide. Dans ses travaux de recherche, Whittingham [19] a défini un ensemble de critères à respecter pour qu'un matériau de cathode puisse être utilisé avec succès dans une batterie Li-ion. Ces critères se résument comme suit :

- Le matériau doit contenir un élément qui peut être facilement réduit ou oxydé, tel qu'un métal de transition.
- Le potentiel du matériau doit être élevé par rapport à l'électrode négative pour favoriser une haute densité d'énergie.
- Le matériau doit être un bon conducteur électronique, ou sinon recouvert d'un coating de carbone comme dans le cas de LFP.
- Le matériau doit être stable, c.-à-d., sa structure évolue de façon réversible et elle ne se dégrade pas lors d'une surcharge ou une surdécharge.
- Le matériau doit être de faible coût, inoffensif pour l'environnement et facile à préparer.

Les matériaux de cathode peuvent être classés principalement en 3 catégories comme, par exemple, les oxydes de métaux de transition lamellaires, les oxydes de structure spinelle, les composés de structure polyanioniques (Figure 4). Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement les caractéristiques des matériaux appartenant à ces différents groupes.

- **Les oxydes de métaux de transition lamellaires**

La structure lamellaire est la plus ancienne forme des composés d'intercalation. Le premier composé lamellaire utilisé est le chalcogénure de métal (TiS_2) introduit par Whittingham en 1976 [18, 19, 21]. TiS_2 était le meilleur matériau d'intercalation existant à l'époque grâce à sa haute densité d'énergie gravimétrique et sa longue durée de vie. D'autres matériaux de cathode riches en chalcogénures comme TiS_3 et NbSe_3 ont aussi été étudiés. La plupart d'entre eux ont une grande capacité, mais une faible aptitude à se charger/décharger à différentes vitesses [19].



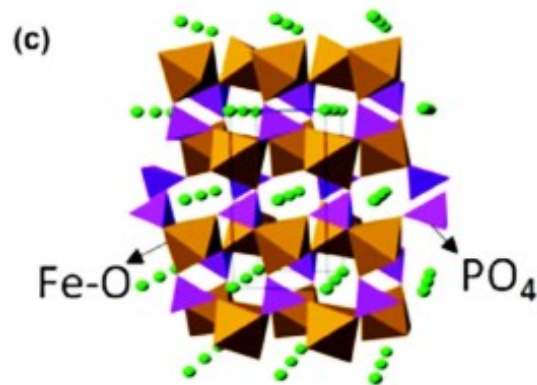


Figure 4. Illustration des structures cristallines représentatives des matériaux de cathode : structure (a) lamellaire (LiCoO_2), (b) spinelle (LiMn_2O_4) et (c) olivine (LiFePO_4). Figure reproduite avec l'autorisation de The Royal Society of Chemistry, Copyright (2014) [11, 14].

Les travaux de recherche sur les oxydes de métaux de transition lamellaires se sont principalement intéressés à trois composés, à savoir le LiCoO_2 , le LiNiO_2 et le LiMnO_2 [31, 32, 33, 34]. En effet, ces composés se caractérisent par des potentiels de fonctionnement élevés favorisant ainsi une haute capacité de stockage d'énergie.

Le premier composé, le LiCoO_2 , introduit par Goodenough en 1980 [31], est le matériau de cathode le plus commercialisé depuis 1991 et il a été longtemps utilisé dans la majorité des batteries Li-ion. La structure cristalline de ce composé est formée par une alternance consécutive des couches de Li^+ et de $[\text{CoO}_2]^-$ (Figure 4-a) [14]. En raison de la structure lamellaire, les ions Li^+ peuvent s'intercaler et se désintercaler d'une façon réversible. Cette électrode est caractérisée par un potentiel élevé proche de 4V vs Li^+/Li , une énergie spécifique élevée atteignant 1017 Wh kg^{-1} , une capacité théorique spécifique relativement haute (274 mAh g^{-1}), une auto-décharge faible et de bonnes performances de cyclage [11]. Néanmoins, le Co est moins disponible, et donc plus coûteux par rapport aux autres métaux de transition tels que le manganèse, le nickel et le fer. De plus, en pratique la capacité réversible de LiCoO_2 est limitée à 140 mAh g^{-1} , même si sa capacité théorique est de 272 mAh g^{-1} [35]. Cette limitation est attribuée aux changements dans la structure de LiCoO_2 et à la mauvaise stabilité chimique de l'électrode à faible teneur en lithium. Le LiCoO_2 souffre aussi d'une faible stabilité thermique et d'une chute de capacité durant un cyclage prolongé ou lorsque des courants importants sont impliqués.

En comparaison avec LiCoO_2 , le deuxième composé lamellaire LiNiO_2 a la même structure cristalline et une capacité spécifique théorique similaire ($275 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Pour ces raisons, les recherches se sont orientées vers ce composé qui se caractérise par un coût plus faible et une densité d'énergie plus élevée (15% plus élevé par volume, 20% plus élevé par masse). Cependant, les attentes ont été écartées en raison du faible degré d'ordre de LiNiO_2 résultant de la tendance des ions Ni^{2+} à occuper les sites Li^+ pendant la synthèse et la délithiation, ce qui conduit au blocage des chemins de diffusion du Li [32]. En outre, le Li_xNiO_2 délithié s'est révélé être thermiquement plus instable puisque Ni^{3+} est plus facilement réduit que Co^{3+} . La substitution du Ni par le Co dans $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ s'est avérée être une bonne solution pour résoudre les problèmes de sécurité entourant le LiNiO_2 , tout en profitant du faible coût et d'une densité d'énergie plus élevée que celle de LiCoO_2 [36]. L'étude de la substitution de Ni par d'autres éléments chimiques dans le $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ s'est poursuivie. Parmi les cathodes investiguées, il existe $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ qui se caractérise par une capacité de décharge élevée ($\sim 200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), une longue durée de vie et une meilleure stabilité thermique par rapport à la cathode LiCoO_2 . Ces propriétés lui ont permis d'être commercialisé par Tesla [37]. Cependant, les températures élevées ($40\text{-}70^\circ\text{C}$) causent la croissance du SEI et la formation des microfissures à la surface des grains aboutissant par la suite à la chute de la capacité [11, 38].

Le troisième composé lamellaire est le LiMnO_2 , qui a été introduit en 1996 par Peter Bruce et Claude Delmas [33, 34]. Il a été très étudié en tant qu'un matériau alternatif au LiCoO_2 vu que le Mn est moins toxique et moins cher que le Co et le Ni. Cependant, la structure lamellaire de LiMnO_2 n'est pas stable. Elle a une tendance à se transformer en une structure spinelle lors du cyclage prolongé [39]. La substitution de Mn par le Cr ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_2$) a été démontrée comme une solution efficace pour réduire le problème d'instabilité structurale de LiMnO_2 [6, 40]. Malheureusement, l'addition du Cr n'est pas conseillée à cause de sa toxicité et de son prix élevé. Plusieurs recherches se sont alors concentrées sur le développement des matériaux de cathode moins toxiques et moins chers menant à la synthèse de composés comme le $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ [41] et le $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [42] tel que le $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ qui est largement utilisé dans le marché des batteries [43]. Ces composés ont une densité d'énergie et une capacité spécifique comparables à celles de LiCoO_2 , mais ils sont moins chers et moins toxiques puisque la quantité de Co utilisée est réduite par l'addition des autres métaux de transition [11].

Les électrodes de structure lamellaire ne présentent qu'un mouvement bi-dimensionnel (2D) des ions Li^+ . Toutefois, Thackeray et al. [29] ont démontré que les ions Li^+ peuvent être insérés dans les spinelles, qui possède un réseau tri-dimensionnel de canaux.

- **Les oxydes de structure spinelle**

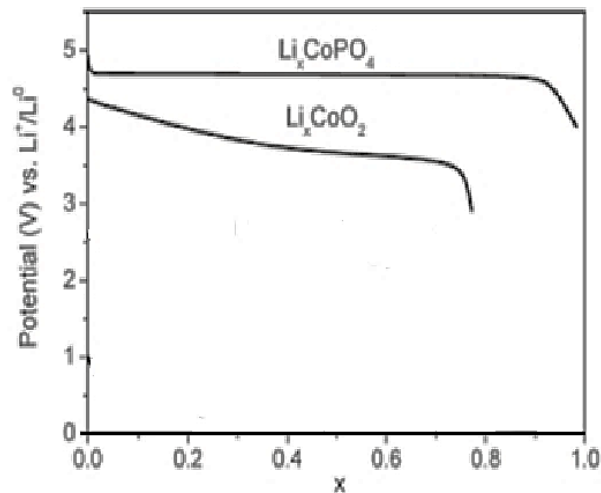
La cathode spinelle LiMn_2O_4 (Figure 4-b), proposée à l'origine en 1983 par Thackeray et al. [29], a été largement développée par les laboratoires Bellcore [44]. Cette cathode est caractérisée par un coût assez faible et par l'abondance et la non-toxicité de ses éléments [32]. Cependant, le LiMn_2O_4 a une capacité plus faible que les autres cathodes de structure lamellaire et a l'inconvénient d'une chute de capacité lors du cyclage ou du stockage de la batterie à des températures élevées [6]. Cette détérioration est causée principalement par la réaction de dismutation de Mn^{3+} : $2 \text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+}(\text{soluble}) + \text{Mn}^{4+}$ [11, 19, 45, 46]. Suite à cette réaction, les cations Mn^{2+} dissous dans l'électrolyte se déposent sur l'anode en se réduisant en Mn (métal). Cela entraîne la décomposition irréversible de l'interface graphite/Mn déposé/électrolyte, l'augmentation de l'impédance de l'anode et la diminution de la capacité électrochimique de la cellule [47]. En général, toutes les cathodes utilisant le Mn comme élément actif souffrent du problème de dissolution de Mn^{2+} dans l'électrolyte lors d'un cyclage prolongé ou à haute température [48, 49, 50].

Les obstacles rencontrés par LiMn_2O_4 ont été surmontés en synthétisant des spinelles doublement substitués $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$, en modifiant la chimie de la surface du spinelle (p. ex., par la formation des particules encapsulées) [51] ou en ajoutant des additifs inorganiques dans l'électrolyte tels que le LiI, le LiBr et le NH_4I [52].

- **Les composés de structure polyanioniques**

Durant les dernières décennies, beaucoup d'efforts ont été consacrés à augmenter la densité d'énergie des batteries rechargeables et à trouver un moyen d'augmenter la tension et la capacité de cathode. Ces efforts ont contribué au développement d'une nouvelle classe de composés appelée les polyanions $(\text{XO}_4)^{3-}$ avec $\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}$ ou W . Ces composés permettent d'augmenter le potentiel d'oxydoréduction de cathode tout en stabilisant sa structure. Par exemple, la Figure 5-a montre que le potentiel du couple redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ dans le composé

à base de polyanions de phosphate PO_4^{3-} , le Li_xCoPO_4 , est supérieur au potentiel du couple redox $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ dans le composé à base d'oxyde, le Li_xCoO_2 . Cette différence de potentiel est due à la mauvaise stabilité chimique des oxydes Li_xCoO_2 comparés aux composés de polyanions de phosphate PO_4^{3-} . L'instabilité chimique de LiCoO_2 résulte du chevauchement de la bande t_{2g} de $\text{Co}^{3+/4+}$ avec le haut de la bande $\text{O}^{2-} : 2p$ comme l'indique la Figure 5-b [15, 19, 53]. Cependant, dans le cas du LiCoPO_4 , l'énergie du dessus des bandes $\text{O}^{2-} : 2p$ est abaissée par la substitution de O^{2-} par $(\text{PO}_4)^{3-}$ qui est un contre-cation à caractère fortement covalent. Cette énergie peut être abaissée davantage par l'utilisation des cations actifs qui forment des liaisons fortes avec l'oxygène comme le Mn (IV) [15].



(a)

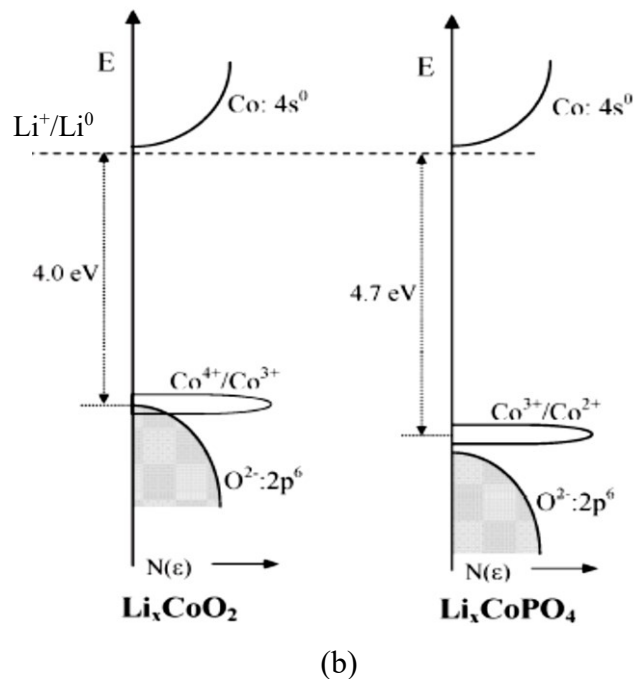


Figure 5. Comparaison (a) des profils de décharge vs. Li^+/Li (V) et (b) des diagrammes d'énergie de Li_xCoO_2 et Li_xCoPO_4 . Figure reproduite et modifiée avec l'autorisation de American Chemical Society, Copyright (2010) [54].

Le potentiel de travail du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dépend aussi de la structure cristalline comme le montre la Figure 6. En effet, le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans le $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ de la structure NASICON, dans les diphosphates tels que le LiFeP_2O_7 et le $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ et dans l'olivine Li_xFePO_4 [54] se situe respectivement à 2.8, 2.9, 3.1, et 3.5 eV au-dessous de l'énergie de Fermi du lithium [55]. Par conséquent, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de la structure olivine LiFePO_4 (LFP) a la plus faible énergie de Fermi, donc le plus haut potentiel par rapport aux autres composés considérés ci-dessus.

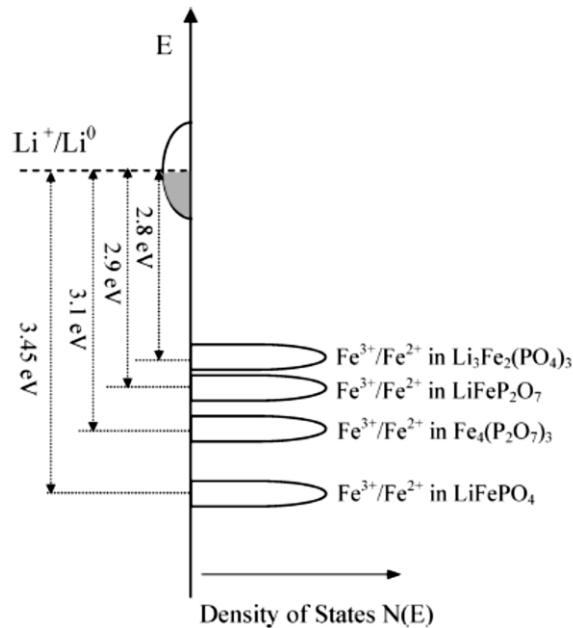


Figure 6. Les positions de couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par rapport à l'énergie de Fermi de lithium dans les différents phosphates. Figure reproduite avec l'autorisation de American Chemical Society, Copyright (2010) [54, 55].

Le LFP, découvert par Padhi et al. en 1997 [30], est parmi les matériaux de cathode de structure polyanionique les plus étudiés. Il est le composé représentatif de la structure olivine (Figure 4-c) et le seul commercialisé parmi les autres composés de la famille des olivines LiMPO_4 avec $M = \text{Mn}, \text{Ni}$ ou Co . Le LFP se caractérise par plusieurs avantages tels que la stabilité thermique, la non-toxicité, le faible coût et la capacité de puissance élevée [6, 11, 19]. Cependant, le LFP souffre d'un potentiel moyen relativement faible et d'une faible conductivité électrique et ionique [56]. Les propriétés électrochimiques de LFP sont améliorées par la réduction de la taille des particules accompagnée d'un revêtement de carbone [57, 58] ou d'une substitution cationique [56].

Comme le montre la Figure 7-a, le remplacement de l'ion Fe^{2+} par l'ion Mn^{2+} augmente le potentiel redox de 3.5V dans le LFP à 4.1V dans le LiMnPO_4 (LMP), en raison du changement de l'énergie de Fermi des deux couples redox. Selon C. Liu [59] et A. Gutierrez [60], ce changement est principalement attribué à la différence de l'électronégativité de Fe et de Mn. En effet, LMP et LFP possèdent la même structure cristalline. La division du champ cristallin qui se produit pour chacun des cations (Mn^{2+} et Fe^{2+}) en coordination octaédrique à spin haut

est présentée dans la Figure 7-b. Dans cette figure, la flèche en pointillé représente l'électron impliqué dans la réaction d'oxydoréduction pendant la charge et la décharge. La distance de $e_g(\alpha)$ de fer avec le niveau Fermi de Li est plus grande que celui de Mn. La différence est dû au fait que Mn est d^5 et Fe est d^6 . Dans un environnement de champ faible, le 6^{ème} électron de fer doit aller dans une autre orbitale (t_{2g}) que le 5^{ème} de Mn [59, 60]. Cela implique un potentiel plus faible de LFP (3.43V vs. Li^+/Li) que celui de LMP (4.13V vs. Li^+/Li).

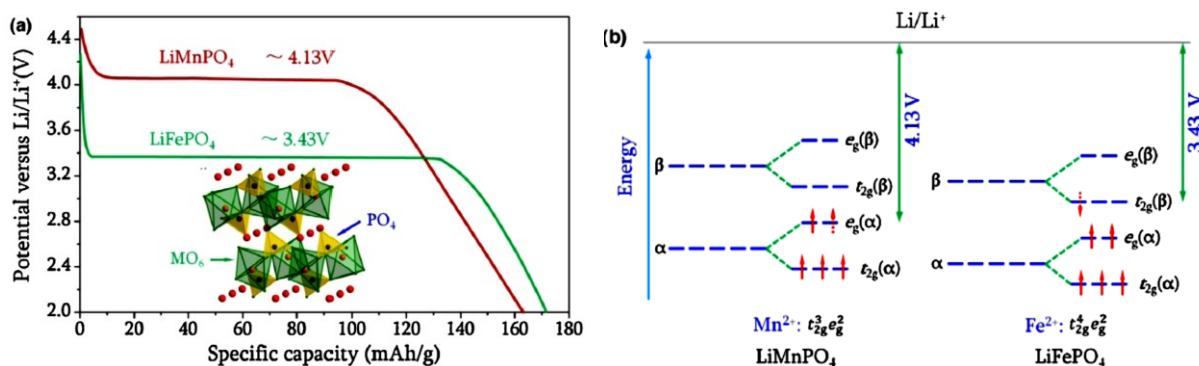


Figure 7. (a) Profils de décharge des batteries contenant $LiMnPO_4$ et $LiFePO_4$. (b) Division des champs cristallins des cations Mn^{2+} et Fe^{2+} en coordination octaédrique. Le Fe libère un potentiel (vs. Li^+/Li) inférieur à celui de Mn en raison du décalage de l'énergie redox Fe^{3+}/Fe^{2+} causé par l'énergie d'appariement du sixième électron dans l'orbite t_{2g} . Figure reproduite avec l'autorisation de Elsevier Ltd, Copyright (2015) [59].

L'électrode LMP a la même capacité théorique que LFP, mais elle a l'avantage d'un potentiel redox plus élevé (4.1V vs Li^+/Li est ainsi compatible avec la plupart des électrolytes) et donc une densité d'énergie théorique plus élevée (697 $Wh \cdot kg^{-1}$). Cependant, LMP souffre d'une plus faible conductivité ionique [61] et électronique par rapport à LFP ($10^{-11} S \cdot cm^{-1}$ pour le LMP comparé à $10^{-9} S \cdot cm^{-1}$ pour le LFP à la température ambiante [62]). Cela limite les performances électrochimiques du LMP et ses applications pratiques. Plusieurs travaux ont aussi étudié d'autres facteurs qui peuvent limiter les performances du LMP. Par exemple, il y a la distorsion de Jahn-Teller des ions Mn^{3+} [63] (à l'état chargé), qui est responsable de l'instabilité électrochimique de la phase $MnPO_4$. De plus, lors de l'intercalation/désintercalation du lithium, le changement de volume entre $LiMnPO_4$ et $MnPO_4$ est plus important que celui entre $LiFePO_4$ et $FePO_4$ (la variation de volume est de ~10%) [64]. Un autre facteur limitant les performances de LMP est que la barrière de l'énergie de diffusion de Li^+ de la particule vers sa

surface est élevée [65]. Cela affecte la vitesse de migration de Li^+ dans le LMP. Par conséquent, il faut abaisser cette barrière d'énergie.

Comme pour le LFP, la performance électrochimique du LMP peut être améliorée par la réduction de la taille des particules [66, 67], le revêtement de carbone des particules [68] et la substitution cationique [56, 63, 69]. Par exemple, en substituant le Mn par le Fe dans le LMP, la solution solide obtenue de LFMP ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$) a l'avantage de combiner l'augmentation de la conductivité apportée par le Fe et l'augmentation de la densité d'énergie apportée par le Mn [56, 69]. Ainsi, dans ce travail, on s'intéresse au LFMP pour bénéficier de ses avantages.

Motivation et objectifs

Avec la demande croissante de l'utilisation des batteries Li-ion rechargeables, la communauté scientifique présente un intérêt grandissant pour développer davantage ces systèmes de stockage d'énergie afin d'améliorer leurs performances électrochimiques, de réduire leurs coûts et d'étendre leurs applications. Pour atteindre ces objectifs, plusieurs études se sont concentrées sur l'amélioration des méthodes de synthèse de cathode et de ses propriétés électrochimiques. En effet, la cathode est l'une des composantes principales de la batterie qui a un impact direct sur la densité énergétique, la puissance et le coût de celle-ci.

Le présent travail porte sur l'étude de cathode de LFMP puisque c'est une électrode thermiquement stable, non toxique, peu coûteuse et pourrait fournir une grande densité d'énergie. Il existe plusieurs méthodes de synthèse de LFMP telles que la synthèse hydrothermale, sol-gel et par voie solide. Bien que ces méthodes soient les plus utilisées actuellement pour la production à grande échelle, elles sont complexes et lentes [70]. Par conséquent, il est primordial d'explorer de nouvelles méthodes de synthèse qui permettraient de pallier ces inconvénients et de produire des matériaux de cathode de haute performance avec un coût minimal.

Dans ce contexte, la méthode de synthèse par fusion, élaborée en 2003 par le groupe de recherche de Michel Gauthier à l'UdeM [71, 72, 73], présente une solution prometteuse puisqu'elle est simple, fiable et capable de produire des matériaux de haute qualité pour la

production à grande échelle. En effet, la synthèse par fusion permet non seulement d'obtenir des matériaux d'une haute cristallinité, qui est similaire à celle obtenue pour les matériaux synthétisés par voie solide [70], mais aussi d'avoir un mélange chimique uniforme et une phase de haute pureté telle que le cas de la synthèse hydrothermale [70]. Cette méthode permet aussi de réduire le temps du processus de synthèse et les coûts de production puisqu'il est possible d'utiliser une source de matières premières à base de minerais, qui serait moins coûteuse que les sources de matières premières commerciales souvent utilisées [72, 74].

Bien que cette nouvelle méthode soit prometteuse, elle a été utilisée et testée seulement pour la synthèse des matériaux de cathode LFP et n'a jamais été utilisée pour la synthèse des matériaux de cathode LFMP. L'objectif de ce mémoire consiste donc à étudier l'utilisation de la méthode de synthèse par fusion afin de synthétiser les matériaux de cathode LFMP ($0 \leq x \leq 1$) avec une haute pureté et hautes performances électrochimiques.

Dans la première partie du travail, nous comparons la méthode de synthèse par fusion avec la méthode de synthèse par voie solide vu que cette dernière est largement utilisée dans les domaines académiques et industriels. Ainsi, nous comparons les performances électrochimiques des échantillons synthétisés par les deux méthodes en termes de capacité de décharge, capacité retenue et capacité à charger/décharger les batteries sous courants différents.

La deuxième partie de ce travail vise à étudier l'effet des paramètres de synthèse sur la pureté des matériaux synthétisés par la méthode de synthèse par fusion. Ainsi, nous varions plusieurs paramètres de synthèse tels que la composition chimique des matériaux, la source des réactifs (commerciaux de haute pureté ou des minerais de base), les conditions de synthèse et la procédure de revêtement de carbone afin d'évaluer leurs effets sur les propriétés électrochimiques des matériaux obtenus.

Chapitre II : Procédure expérimentale

Ce chapitre vise à décrire la procédure expérimentale adoptée dans ce travail pour la synthèse et la caractérisation des matériaux de cathode. On commence par présenter une description détaillée des méthodes de synthèse des matériaux de cathode LFMP qu'on a utilisés ainsi que la méthode de préparation des électrodes et des batteries. Ensuite, on présente les différentes techniques de caractérisation auxquelles on a eu recours pour caractériser les matériaux synthétisés. Celles-ci incluent la technique de diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle à balayage (DSC), la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET), la méthode de distribution granulométrique des particules, l'analyse par combustion, le cyclage galvanostatique et la technique de titration galvanostatique intermittente (PITT).

Méthodes de synthèses

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés électrochimiques des matériaux de cathode LFMP synthétisés par fusion. À des fins de comparaison, les matériaux LFMP ont été aussi synthétisés par la méthode classique par voie solide [70, 72]. Ainsi, les résultats obtenus par cette méthode sont comparés avec ceux de la méthode de synthèse par fusion.

Synthèse par voie solide (*solid-state synthesis*)

La méthode de synthèse par voie solide est une méthode conventionnelle pour la synthèse des matériaux de cathode comme les composés olivines LFP, LMP et LFMP. Elle consiste à faire réagir chimiquement des matériaux solides à haute température sans les mener jusqu'à la fusion. Ce traitement thermique permet d'induire une diffusion des différents éléments pour aboutir à la formation des phases les plus thermodynamiquement stables à la température de synthèse.

Les réactifs sélectionnés pour cette méthode sont le MnCO_3 , le $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le LiH_2PO_4 qui serviront comme source de Mn, Fe, [PO4], et Li. Ces réactifs sont pesés avec précision selon la composition du produit désiré. Ils sont ensuite mélangés et broyés

par un broyeur à boulets *high-energy ball-mill* (Spex) contenant des jarres et des billes en zirconium. Dans certaines expériences, des quantités d'acide stéarique (jouant le rôle d'un lubrifiant ou surfactant) et de carbone sont ajoutées pour limiter le frittage des particules au cours du chauffage [74, 75, 76, 77]. Par la suite, la poudre obtenue est chauffée à haute température (700 °C pour le LFP et entre 600-700 °C pour le LMP et le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$) sous atmosphère inerte (en présence de diazote, N_2) afin d'éviter l'oxydation du fer et la formation de sous-produits oxydés. Le chauffage et le refroidissement progressif de la poudre sont faits dans un four tubulaire avec une vitesse de 5 °C·min⁻¹.

Synthèse par fusion (*melt synthesis*)

La méthode de synthèse par fusion est une méthode plus rapide et plus complète par rapport à la méthode de synthèse par voie solide. Ainsi, la formation d'un milieu liquide facilite l'interaction des réactifs en améliorant la diffusion des ions trivalents, comme le Fe^{3+} et le PO_4^{3-} , qui ont un coefficient de diffusion très faible dans un milieu solide [73]. La méthode de synthèse par fusion était d'abord utilisée [71, 72] pour la synthèse de LFP qui est un composé à fusion congruente.

Pour la synthèse de LFMP, on a utilisé la même recette, réalisée par Talebi et ses collègues, pour la synthèse le LFP [71, 72]. Tous les échantillons de LFMP sont synthétisés avec un excès de Li et de P (3 mol%) pour compenser les pertes en Li et en P causées par la sublimation à haute température [78] et pour améliorer la pureté et les résultats électrochimiques du LFP dopé [71, 72].

Les réactifs utilisés pour synthétiser le LFMP par fusion sont le MnCO_3 ou le minerai de manganèse (comme source de Mn), le Fe_2O_3 , le Fe^0 et le LiPO_3 . Le Fe^0 est utilisé comme agent réducteur selon l'équation suivante :



Ces réactifs sont pesés et mélangés manuellement. Le mélange de poudre obtenu est mis par la suite dans un creuset en graphite (Figure 8-a) sur lequel une couche de noir de carbone et un couvercle en graphite (Grafoil®) sont déposés pour éviter l'oxydation de Fe durant la synthèse. Ensuite, le creuset est placé à l'intérieur d'un four préalablement chauffé (à 650 °C). La température est augmentée progressivement jusqu'à la température de fusion (entre 1000 °C

et 1100 °C). Après le refroidissement sous atmosphère inerte (en présence de N₂), le lingot formé (Figure 8-b) est ensuite cassé et broyé pour former une poudre de taille micrométrique.

Il existe différentes versions de cette méthode où on peut changer les paramètres de synthèse comme l'atmosphère à l'intérieur du four (réductrice ou partiellement réductrice), la température de synthèse (1000 °C ou 1100 °C) et la durée de synthèse (1h, 3h ou 5h).

Toutes les synthèses sont effectuées en présence des réducteurs comme le réactif Fe⁰ et le creuset en graphite. La synthèse sous atmosphère réductrice CO/CO₂ est réalisée en présence d'une couche de carbone et d'un couvercle en graphite à la surface de l'échantillon pour éviter l'oxydation du fer. Cependant, la synthèse sous atmosphère partiellement réductrice est effectuée en absence de la couche de carbone et de couvercle. Après la synthèse sous atmosphère réductrice, les échantillons sont refroidis en présence de N₂ (pour éviter l'oxydation des matériaux produits) et sous air dans le cas d'une synthèse sous atmosphère partiellement réductrice.



(a)



(b)

Figure 8. (a) Creuset en graphite après la synthèse. (b) Lingot de LiFe_{0.75}Mn_{0.25}PO₄ récupéré du creuset en graphite après la synthèse. Le lingot montre que le matériau synthétisé (LiFe_{0.75}Mn_{0.25}PO₄) est très cristallisé et de couleur olivine.

Revêtement de carbone (*carbon coating*)

Le revêtement de carbone de LFP, LFMP et LMP est nécessaire en raison de la faible conductivité électronique de ces matériaux. La qualité de revêtement contribue énormément

à l'amélioration des performances électrochimiques d'une batterie. Ainsi, différentes qualités de revêtement de carbone sont obtenues en fonction de la source (p. ex., le β -lactose, le polyéthylène et la cellulose) et de la quantité du carbone ajoutée.

Le revêtement de carbone est effectué à l'aide d'un broyeur agitateur à billes (*agitator bead mill*) pour tous les matériaux synthétisés par fusion. Dans le but de comparaison, les échantillons synthétisés par voie solide ont aussi été broyés et revêtus de carbone en utilisant la même méthode.

Le broyeur agitateur à billes (MicroCer by Netzsch) broie la poudre synthétisée (dont la taille maximale des particules est de $45\mu\text{m}$) en présence d'une source de carbone et d'isopropanol (IPA) à une vitesse de ~ 2250 tours par minute (*rotations per minute* – rpm). Après un temps de broyage d'une heure, le mélange est collecté et séché sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'une poudre complètement sèche. Ensuite, la poudre est chauffée dans un four tubulaire à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h sous atmosphère inerte (N_2). Cela sert à achever la carbonisation du β -lactose (source de carbone) et à obtenir des matériaux revêtus de carbone.

Assemblage des batteries

L'électrode négative (anode) utilisée dans les batteries commerciales est généralement en graphite. Toutefois, dans ce travail, on utilise, comme électrodes négatives, les électrodes de lithium métallique qui se trouvent dans les petites piles électriques appelées les piles boutons. Les électrodes positives (cathodes) sont formées par les matériaux LFMP. La méthode de leur préparation est décrite en détail dans la partie expérimentale du chapitre III. La même méthode est utilisée pour tous les échantillons.

La Figure 9 montre les composants d'une pile bouton [79]. Ces composants sont assemblés dans une boîte à gants sous atmosphère inerte afin d'éviter une réaction exothermique entre le lithium métallique et l'eau provenant de l'humidité ou l'air. La cale métallique et le joint en plastique (gasket) sont ajoutés dans la pile pour assurer son étanchéité. Finalement, la pile est bien fermée sous pression par une sertisseuse.

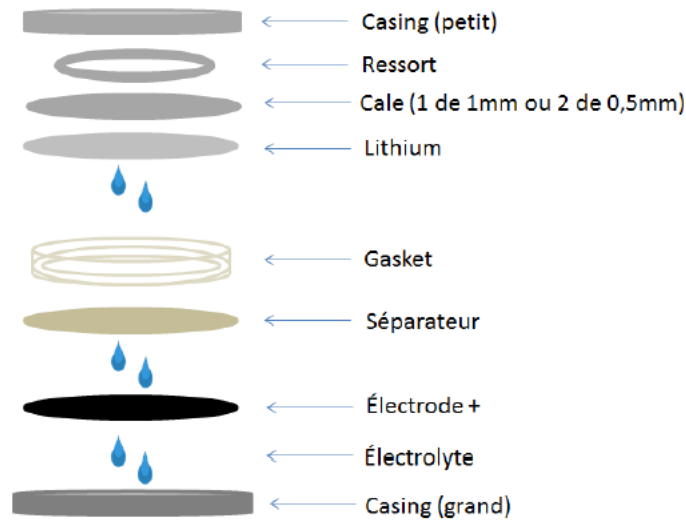


Figure 9. Schéma présentant les composants dans l'ordre d'assemblage d'une pile bouton standard [79].

Caractérisation

La performance d'une pile dépend des caractéristiques des matériaux de cathode telles que la pureté, la morphologie et la taille de leurs particules qui dépendent à leur tour des conditions de synthèse. Ainsi, dans cette section, on présente les méthodes de caractérisation physico-chimique et électrochimique des produits synthétisés.

Diffraction des rayons-X (DRX)

Les rayons X, découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, sont utilisés dans différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg [80] ont démontré que ces rayons peuvent servir aussi pour l'analyse structurale des matériaux cristallins dont les atomes sont répartis d'une façon ordonnée, périodique et dans des plans réticulaires tridimensionnels. Les premiers diffractogrammes des cristaux ont été faits par Von Laue qui était récompensé par le prix Nobel 1914.

Production des rayons X

Les rayons X sont générés dans un tube à rayons X appelé également un tube de Coolidge. La Figure 10 présente les constituants et le principe d'un tube à rayons X. La

cathode est constituée par un filament de tungstène chauffé par le passage d'un courant électrique pour générer des électrons. Les électrons produits sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50kV) vers une anode en métal pur (appelée aussi anticathode) [81].

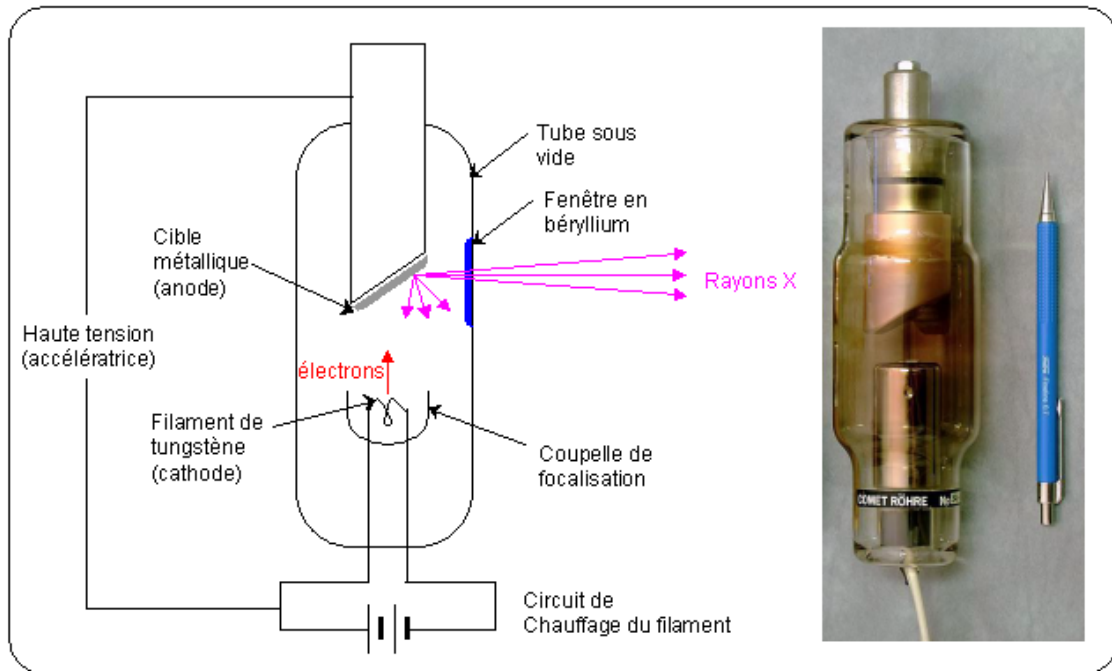


Figure 10. Illustration du principe de production des rayons X dans un tube à rayons X. Photographie H. Umland [82].

Quand les électrons sont freinés brutalement par l'anode, ils perdent 99% de la quantité d'énergie sous forme de chaleur et 1% de la quantité sous forme de rayons X par l'effet de Bremsstrahlung.

Le spectre d'émission d'une anode possède une forme caractéristique dépendante de la nature de l'anode utilisée. Ainsi, la Figure 11 présente le spectre d'émission d'une anode de cuivre. Il est formé par un fond continu qui correspond au rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung auquel se superpose des raies qui sont caractéristiques à l'anode de cuivre (p. ex., $K\beta$, $K\alpha$).

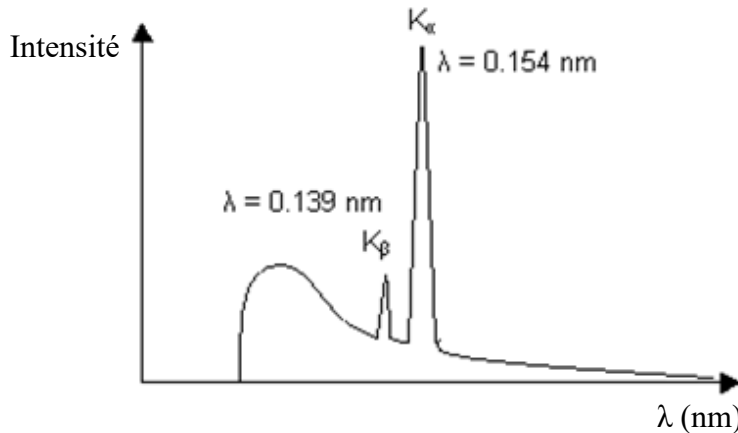


Figure 11. Allure d'un spectre d'émission d'un tube à rayons X obtenu à partir d'une cible en cuivre [83]. Ce spectre présente les principales raies de la série K superposées sur un fond continu. Figure reproduite avec l'autorisation de l'Université de Cambridge, Copyright (2004-2020).

On peut voir sur la Figure 11 les positions relatives des principales raies de la série K dans le spectre d'émission de cuivre. Pour simplifier, on parle souvent de raie $K\beta$ et $K\alpha$ pour représenter les doublets ($K\beta_1, K\beta_3$) et ($K\alpha_1, K\alpha_2$). En général, la raie $K\beta$ est filtrée et le doublet ($K\alpha_1, K\alpha_2$) est gardé dans tous les diffractogrammes sauf pour certaines applications qui nécessitent de travailler qu'avec la raie $K\alpha_1$ [84].

La Figure 12 présente le double pic $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Ils sont partiellement séparés dans une zone médiane du diffractogramme. Aux petits angles, ces deux pics sont confondus et ils sont séparés aux grands-angles [85].

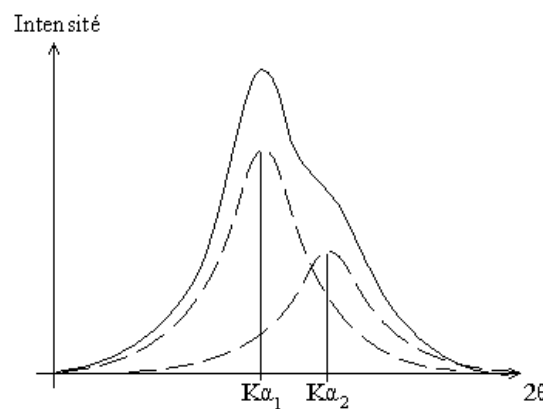


Figure 12. Double pics partiellement séparés dans une zone médiane du diffractogramme DRX [85].

Il est à noter qu'un bon rapport signal/bruit peut être obtenu pour les diffractogrammes par élimination du fond continu et de la fluorescence de l'échantillon.

Loi de Bragg

Quand un échantillon cristallin est exposé à un faisceau de rayons X, le rayonnement X se diffuse élastiquement par l'échantillon en formant des interférences constructives dans un nombre très limité de directions [86]. Ce phénomène de diffraction est représenté graphiquement dans la Figure 13. Les rayons X s'interfèrent d'une manière constructive lorsque la différence de marche entre les rayons X incidents et les rayons X diffractés par deux plans successifs est égale à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident. En d'autres termes, pour avoir une interférence constructive il faut que la loi de Bragg, définie par l'équation ci-dessous, soit satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

où d_{hkl} désigne la distance inter-réticulaire : distance entre deux plans cristallins d'indice de Miller (hkl), θ est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl), λ est la longueur d'onde des rayons X et n est un nombre entier qui représente l'ordre de diffraction.

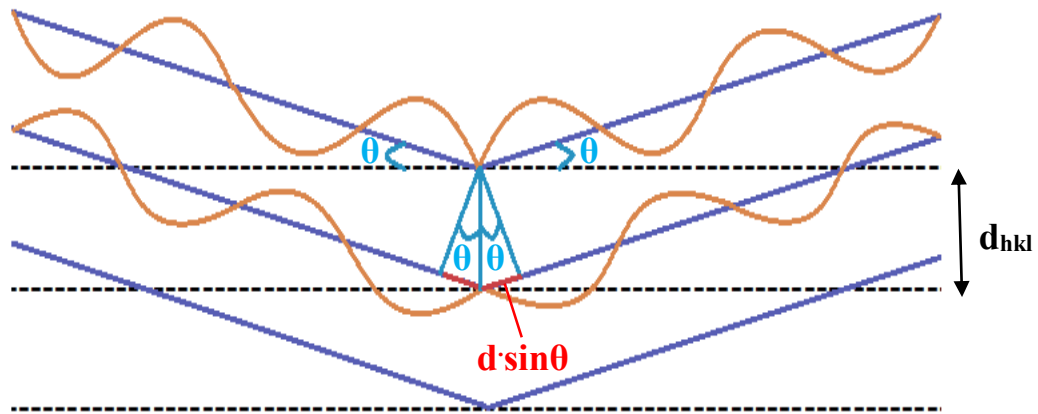


Figure 13. Schéma simplifié du principe de diffraction des rayons X par des plans atomiques (loi de Bragg).

Diffraction des rayons X sur poudres (DRXP)

Une poudre est formée de nombreuses cristallites d'orientations aléatoires. La désorientation complètement aléatoire des cristallites est préférable afin d'avoir un grand nombre de plan atomique qui respectent la relation de Bragg [84].

La technique de DRXP est une méthode d'analyse non destructive et rapide d'une poudre cristalline. Cette technique est utilisée dans ce travail pour analyser les matériaux de cathode en poudre. La méthode de base, développée en 1916 par les physiciens Peter Debye et Paul Scherrer, consiste à détecter les rayons diffractés par l'utilisation d'un film photographique. Plus récemment, le film photographique est remplacé par un détecteur mobile connecté à un diffractomètre.

Le montage de Debye-Scherrer consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique. Le rayon X diffracté forme un cône de diffraction dont le demi-angle au sommet est 2θ , comme le montre la Figure 14-a. Un film photographique est entouré par l'échantillon et intercepte l'ensemble des cônes qui forment de nombreux cercles concentriques appelés « anneaux de Debye ». La Figure 14-b présente une image d'un film photographique dont chaque cône de diffraction coupe ce film en deux arcs [87]. Les anneaux de Debye, sont spécifiques à chaque famille de plan hkl, comme il est présenté dans la Figure 14-c.

L'angle 2θ est calculé à partir de l'équation suivante :

$$4\theta = \frac{S \cdot 360}{R \cdot 2\pi} \quad (5)$$

Où S est la distance entre une paire d'arc (Figure 14-b) et R est le rayon du film photographique. Ensuite, la distance inter-réticulaire d_{hkl} peut être obtenue à partir de la relation de Bragg ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$). En traçant les intensités des cônes diffractés en fonction de l'angle 2θ , on obtient un diffractogramme.

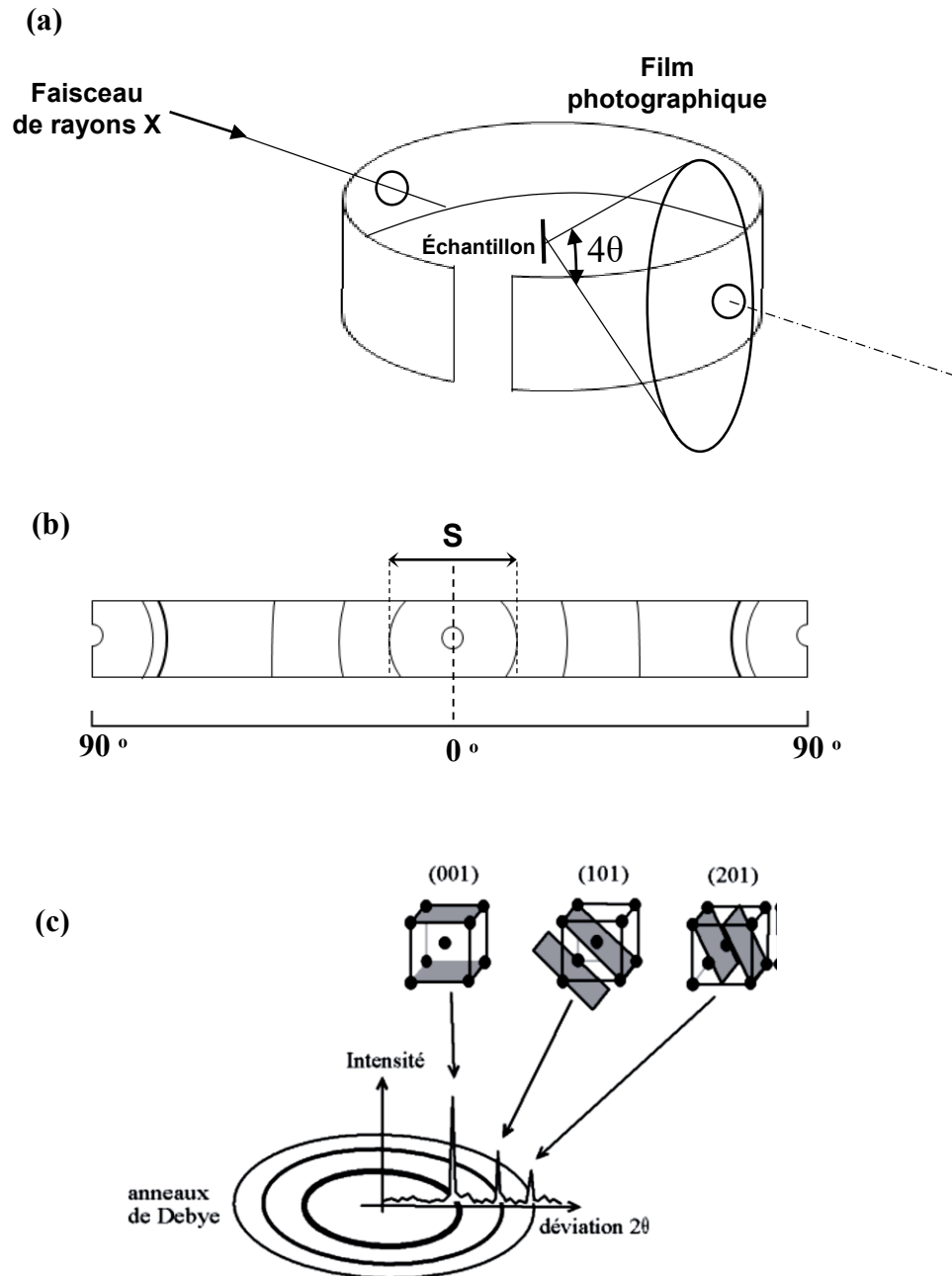


Figure 14. a) Représentation schématique du montage de Debye Scherrer, (b) du film photographique de Debye-Scherrer et c) des anneaux de Debye qui correspondent aux différents familles de plan hkl [88].

Les montages utilisés pour la DRXP aujourd'hui sont développés pour un usage simple et rapide en utilisant des diffractomètres automatiques. Le montage le plus commun étant celui de Bragg-Brentano qui existe en deux types (Figure 15) :

- Le montage type « θ - θ » ("thêta-thêta") où l'échantillon reste fixe, la source (tube de rayon X) et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ avec le plan horizontal de l'échantillon.

- Le montage type « θ - 2θ » ("thêta-2thêta") où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplacent en formant un angle θ et un angle 2θ respectivement avec le faisceau incident.

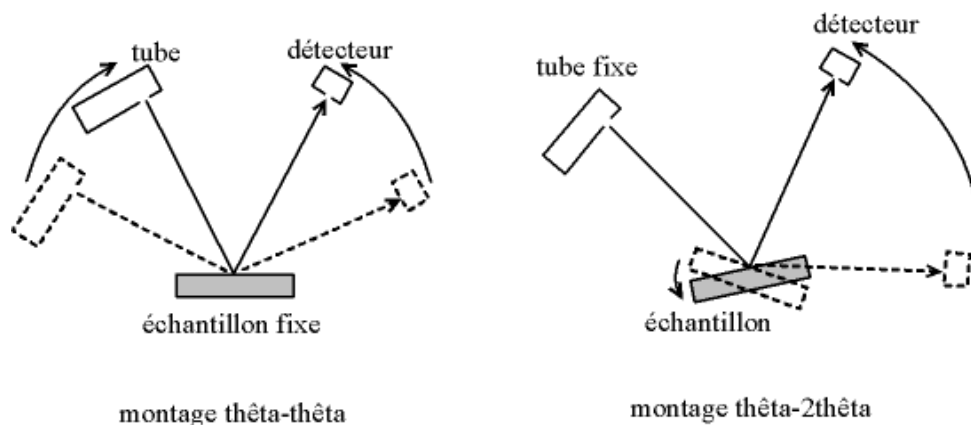


Figure 15. Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano [88].

Dans le cadre de ce travail, les analyses aux rayons X de la poudre ont été réalisées avec un diffractomètre à rayons X de type *Bruker D8 Advance* équipé d'un tube à rayons X en Cu et d'un détecteur *LYNXEYE XE-T* dispersif en énergie de haute vitesse et muni d'un filtre de fluorescence et de radiation $K\beta$. Les mesures de DRX ont été recueillies dans une configuration Thêta-Thêta (Figure 15) et en mode de balayage continu en utilisant le logiciel *Diffract.suite*.

Identification des phases et autres applications de diffractogramme de poudre

L'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon est faite à l'aide du logiciel EVA. La première étape consiste à chercher dans la base de données du logiciel des composés de référence (par exemple, la carte JCPDS n° 40-1499 pour LFP et n° 74-0375 pour LMP). Ainsi, on compare les positions et les intensités des pics de référence avec le diffractogramme enregistré. On continue la dernière étape en refusant ou en acceptant la comparaison jusqu'à l'identification de toutes les phases de l'échantillon.

Les « raies de diffraction » dans un diffractogramme de poudre sont caractérisées par trois types de paramètres, à savoir, les positions des raies, les intensités des raies et les formes des raies [84]. Les positions angulaires des raies de diffraction permettent de déterminer les paramètres de maille et le mode du réseau de Bravais (P, I, F ou C). Les intensités des raies dépendent de la nature et de la position des différents atomes dans la maille cristallographique. Quant à la forme de raie, elle est reliée aux micro-déformations (taux d'écroutissage), à la taille moyenne des cristallites et aux facteurs instrumentaux.

Les paramètres de maille sont déterminés dans ce travail par la méthode de pattern-matching dite méthode de Le Bail [89]. Cette méthode est une procédure d'ajustement du profil sans référence à un modèle structural [89]. Initialement, elle utilise des valeurs arbitraires d'intensités pour ajuster les profils de diffraction et des valeurs approximatifs de paramètres de maille. Cela permet d'imposer des contraintes sur les positions angulaires des raies de diffraction. Dans cette méthode, les paramètres sont ajustés par l'analyse de moindres carrés qui est un processus itératif. Les paramètres ajustés incluent les paramètres de maille, l'erreur de zéro, les paramètres de largeur de pic et les paramètres de forme de pic.

L'affinement pattern-matching est effectué par le programme FullProf Suite [90] lequel est introduit dans le logiciel WinPLOTR [91].

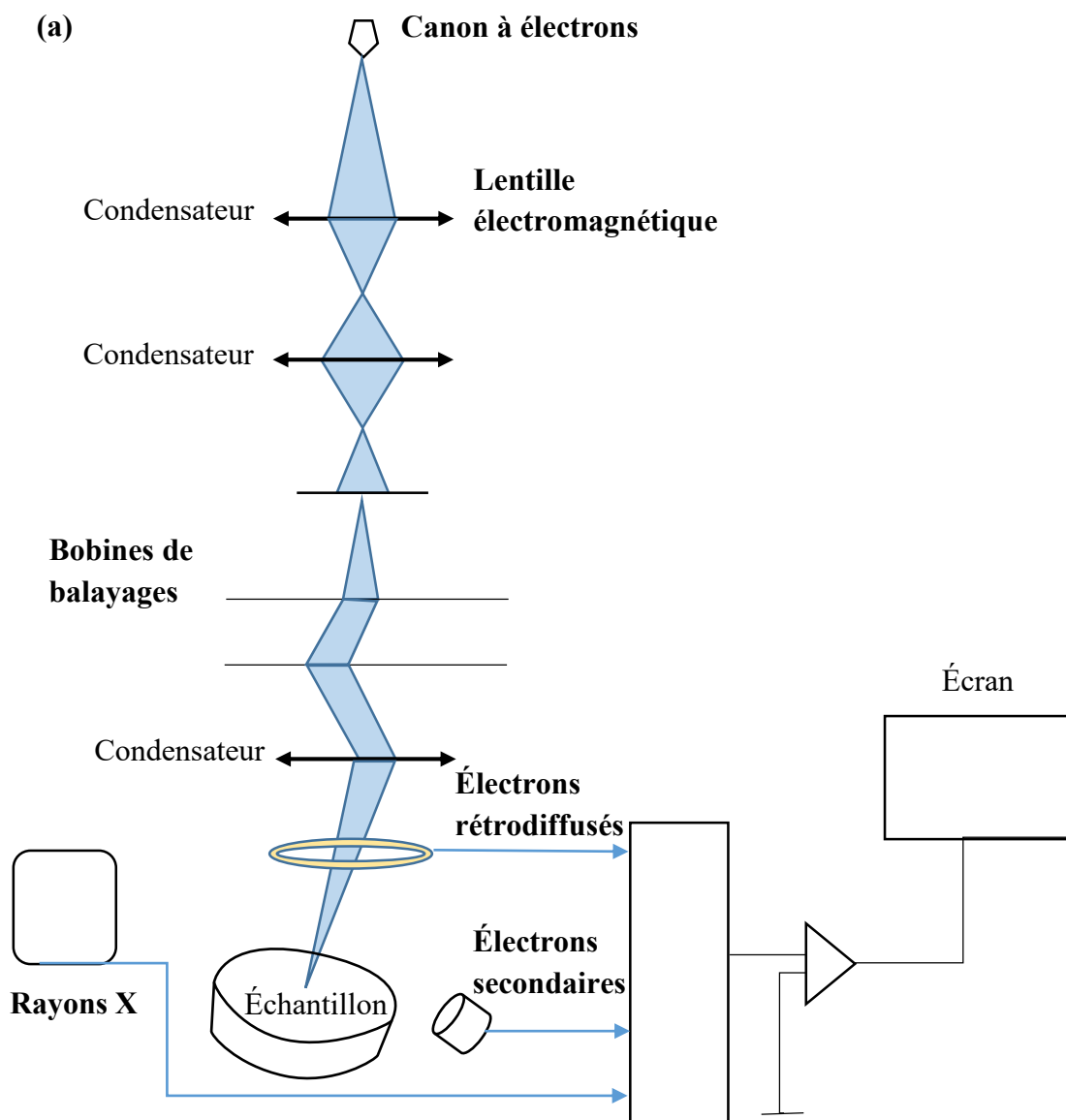
Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des matériaux d'électrode a un grand effet sur la performance d'une batterie, en particulier, sur sa densité d'énergie volumique [92, 93]. La microscopie électronique à balayage (MEB) (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) permet ainsi d'étudier la morphologie, la taille et la texture des particules de l'échantillon en réalisant une image agrandie de très haute résolution de leur surface.

La Figure 16-a montre les différents éléments constitutifs de MEB. Le canon à électron produit un faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon par des lentilles électromagnétiques. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à l'aide des bobines de balayage, comme le montre la Figure 16-a. L'interaction des électrons avec l'échantillon causent l'émission des électrons secondaires de très faible énergie. Ces électrons sont ensuite détectés par un détecteur d'électrons secondaires et convertis en signal électrique. L'ensemble des

signaux obtenus après un balayage régulier de l'échantillon permet de reconstituer une topographie de la surface de l'échantillon en fonction de la variation de nombre d'électrons diffusés détectés. La Figure 16-b présente une image obtenue par MEB dont la nuance de gris permet de déterminer la taille, la forme et la texture des particules de l'échantillon [94, 95, 96, 97].

Il est à noter que lors de l'interaction de faisceau d'électrons avec l'échantillon, d'autres types de diffusion peuvent avoir lieu comme les rayons X et les électrons rétrodiffusés. Cela permet de faire différentes analyses complémentaires comme par exemple, l'analyse de la composition de l'échantillon réalisée en détectant l'énergie des rayons X émis.



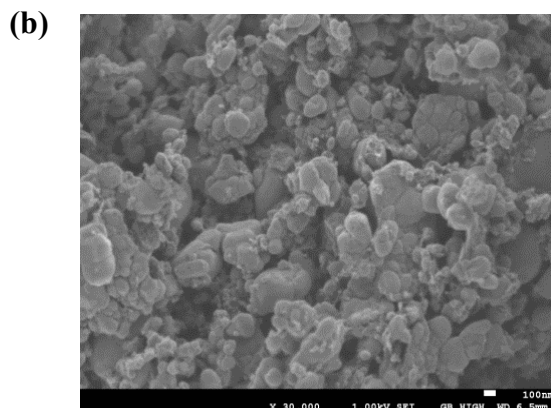


Figure 16.(a) Schéma des composants internes du microscope électronique à balayage (MEB) (b) Image de MEB d'un échantillon de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ synthétisé dans le cadre de ce travail.

Ce processus était réalisé dans le vide pour éviter l'interaction des particules d'air avec le faisceau d'électrons. Une telle interaction peut bloquer la trajectoire du faisceau d'électrons et fausser l'image de la surface de l'échantillon. De plus, les échantillons nécessitent avant l'analyse d'être déshydratés et métallisés pour qu'ils deviennent conducteurs.

Dans ce travail, on a étudié la morphologie et la taille des matériaux à l'aide d'une MEB (type *JEOL JSM 76 100*) équipée d'un canon à émission de champ assistée thermiquement (*TFE-FEG-SEM*). En effet, ce type de MEB permet d'avoir une imagerie de haute résolution nanométrique [98, 99, 100]. Ainsi, au niveau du canon à électron, une tension très élevée est appliquée entre la cathode formée d'une pointe métallique et l'anode. Un champ électrique très intense en résulte au voisinage de la cathode, ce que facilite l'émission du courant. La source d'électrons à émission de champ assistée thermiquement dépend non seulement d'un champ électrique intense mais aussi d'une température élevée de la pointe de la cathode (~ 1800 K) [95, 101].

Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) est parmi les méthodes d'analyse thermique les plus utilisées en plus de l'analyse thermogravimétrique (TGA). Elle mesure les variations d'enthalpie en fonction de la température ou du temps. Cette technique est utilisée alors pour l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux soumis à un cycle thermique. Elle permet de déterminer

l'enthalpie de la réaction ainsi que les températures de transition vitreuse (*glass transition*, T_g), de fusion et de cristallisation. Cette méthode est très rapide, sensible, facile à utiliser et ne nécessite que de très faibles quantités d'échantillon pour faire l'analyse.

Le principe de DSC est simple. Dans le four de l'appareil, il y a deux creusets, comme le montre la Figure 17. L'un de ces deux creusets contient l'échantillon et l'autre, vide, sert comme référence. Sous des effets thermiques tels que la fusion, la cristallisation et l'évaporation, l'échantillon absorbe ou libère des quantités de chaleur ce qui cause la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence. Deux thermocouples connectés à un ordinateur mesurent les températures détectées sur chaque creuset. La différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence est alors déterminée à partir de la différence de températures mesurées et à l'aide de l'équivalent thermique de la loi d'Ohm : $dQ = \frac{dT}{R}$, où dQ est la différence de flux de chaleur, dT est la différence de températures mesurées, R résistance thermique de conduction [102, 103].

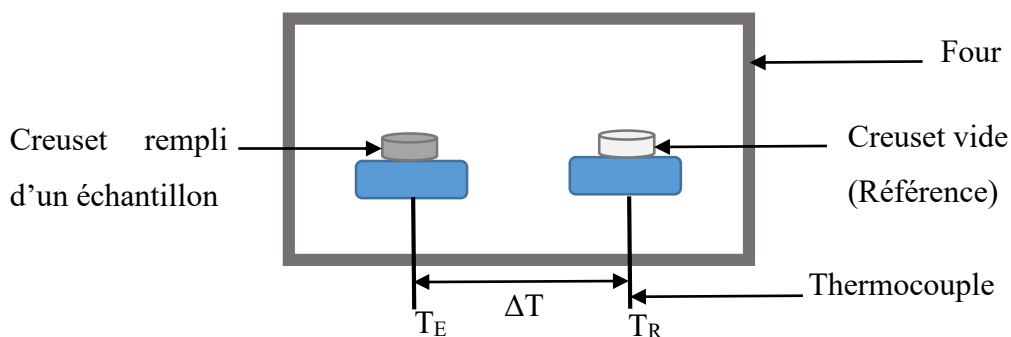


Figure 17. Schéma représentatif de la technique de DSC.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (*thermogravimetric analysis*, *TGA*) est une autre technique d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Elle est utilisée pour déterminer les caractéristiques des matériaux telles que la stabilité thermique, la cinétique des réactions chimiques ou les températures de dégradation. Elle permet également de déterminer l'humidité absorbée par le matériau [81, 104, 105].

L'équipement utilisé dans ce travail est un *Qseries Simultaneous DSC-TGA calorimeter (SDTQ600©)*. L'avantage de cet appareil est qu'elle permet de faire simultanément les mesures

de DSC et du ATG. Les creusets utilisés sont en platine. L'analyse a été faite à 5°C/minute et sous atmosphère inerte de diazote. Le programme *TA Universal Analysis*© a été utilisé pour collecter et analyser les données.

Brunauer, Emmett and Teller (BET)

La théorie de Brunauer, Emmett and Teller (BET) a été développée en 1938 par Stephen Brunauer, Paul Emmett, et Edward Teller [106]. Elle est l'extension de la théorie de Langmuir à une adsorption multicouche. La méthode de BET est utilisée pour déterminer la surface spécifique d'un échantillon à partir de l'adsorption physique des petites molécules de gaz sur sa surface solide. Cette méthode nécessite seulement une petite quantité d'échantillon pour déterminer sa surface spécifique.

L'analyse commence par chauffer l'échantillon à 200°C avec purge à l'azote dans un manteau de chauffage électrique afin d'éliminer l'eau et les autres contaminants qui peuvent fausser la valeur de la surface mesurée. En raison de la faible interaction entre les molécules de gaz et la surface solide de l'échantillon, la mesure de volume de gaz adsorbé est faite à très faible température (-196°C) pour augmenter cette interaction. Pour cela, après l'étape de dégazage, le tube est placé dans un contenant d'azote liquide afin de refroidir l'échantillon et le maintenir à une température constante.

L'analyse est faite dans des conditions de vide partielle et en présence d'azote gazeux libéré graduellement dans l'échantillon. La pression relative est augmentée progressivement jusqu'à l'atteinte de la pression de saturation, c.-à-d., quand l'azote gazeux ne s'adsorbe plus à la surface de l'échantillon et les couches d'adsorption se forment. Ensuite, l'échantillon est chauffé pour libérer l'azote adsorbé qui va être quantifié [107].

La surface spécifique peut être calculée en appliquant les étapes suivantes. D'abord, on considère l'équation de BET suivante [106] :

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (6)$$

où p est la pression de vapeur partielle du gaz adsorbé en équilibre avec la surface (en pascal, Pa), p_0 est la pression standard du gaz adsorbé (en Pa), V_a est le volume de gaz adsorbé

en millilitre (ml) à température et à pression standards (STP) (273 K and 1 atmosphère), V_m est le volume de gaz adsorbé à STP lorsque toute la surface de l'adsorbant est complètement recouverte d'une couche unimoléculaire (en ml), C est une constante sans dimension liée à l'enthalpie d'adsorption du gaz adsorbé sur l'échantillon de poudre.

À partir de l'équation précédente, une droite de $\frac{1}{V_a(\frac{P_0}{P}-1)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est tracée. Ensuite, à partir de la droite on peut déterminer les valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente qui sont aussi égales à $\frac{1}{V_m C}$ et $\frac{C-1}{V_m C}$, respectivement (d'après l'équation de BET mentionné ci-dessus). On peut utiliser ces deux équations pour calculer les deux constantes V_m et C .

La surface spécifique se calcule alors en utilisant l'équation suivante :

$$S = \frac{V_m N a}{m \times 22400} \quad (7)$$

où N est la constante d'Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a est la section efficace d'une molécule d'adsorbé (en mètres carrés, m^2), m est la masse de la poudre en gramme (g). Le volume occupé par 1 mole de gaz adsorbé à STP est 22400 ml.

En général, l'azote gazeux est souvent utilisé en tant qu'adsorbé en raison de sa haute pureté et de sa forte capacité à s'adsorber sur la majorité des solides. Le gaz d'hélium est aussi utilisé dans cette méthode pour faire l'analyse à blanc puisque qu'il ne s'adsorbe pas sur l'échantillon. Ainsi, il est utilisé pour étalonner le volume mort dans le tube de l'échantillon avant et après chaque mesure [107, 108].

L'appareil utilisé dans ce travail pour déterminer la surface spécifique d'un échantillon est de type *Micromeritics Gemini V*.

Distribution granulométrique des particules

La taille des particules est un paramètre important pour l'analyse des résultats électrochimiques. Il est donc nécessaire de déterminer la taille moyenne des particules pour la précision d'analyse et pour pouvoir comparer la taille des particules des différents échantillons.

La distribution granulométrique des particules (*particle size distribution, PSD*) est décrite par des valeurs D qui divisent la population (grains de l'échantillon) en des pourcentages. Ainsi, la population est divisée en 3 trois valeurs de diamètres D : D10, D50 et D90, comme le montre la Figure 18. La valeur D50 est la plus fréquemment utilisée. Elle est appelée la médiane car elle divise la population en deux moitiés égales. D50 signifie que 50% des particules ont un diamètre inférieur à la valeur D50, de même pour D10 et D90 [109].

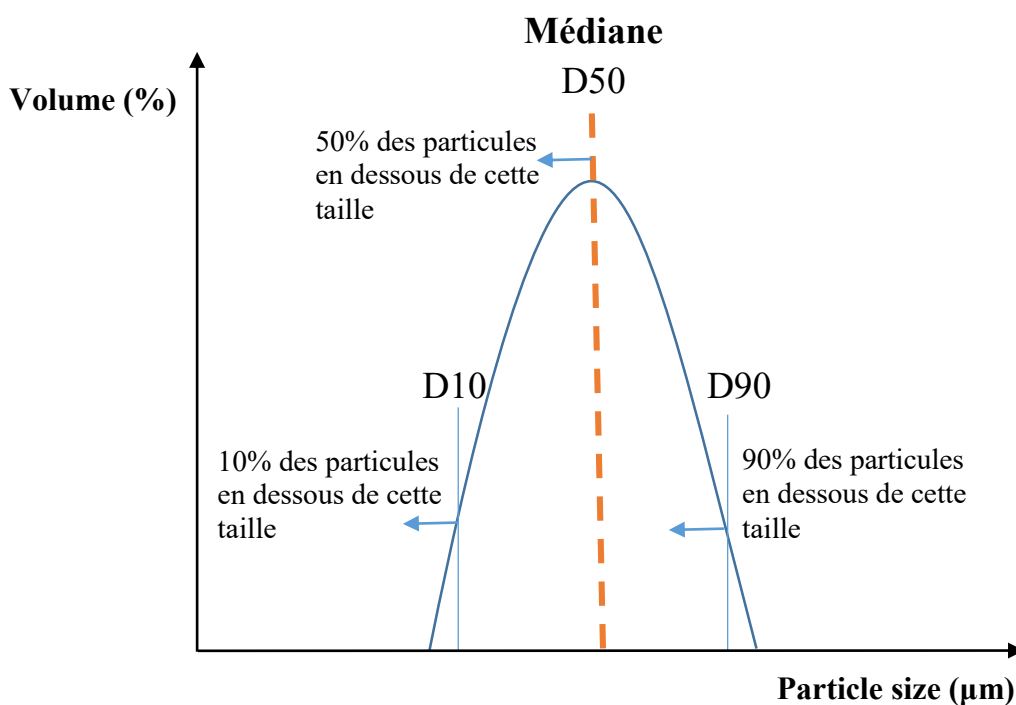


Figure 18. Représentation de la distribution granulométrique des particules. Les particules sont réparties en 3 régions selon leurs tailles et selon les trois valeurs D10, D50 et D90 présentées sur l'axe x.

La PSD est déterminée à partir de la technologie de diffraction laser. Cette technologie consiste à bombarder un échantillon de particules dispersées par un faisceau laser monochromatique. Une série de détecteurs collecte et mesure l'intensité de la lumière diffusée sur une large gamme d'angles. En général, dans le cas de grosses particules l'intensité de la lumière diffusée est élevée et elle est obtenue aux petits angles de diffusion, comme le montre la Figure 19. Par contre, les petites particules diffusent une faible intensité de la lumière et aux grands angles de diffusion.

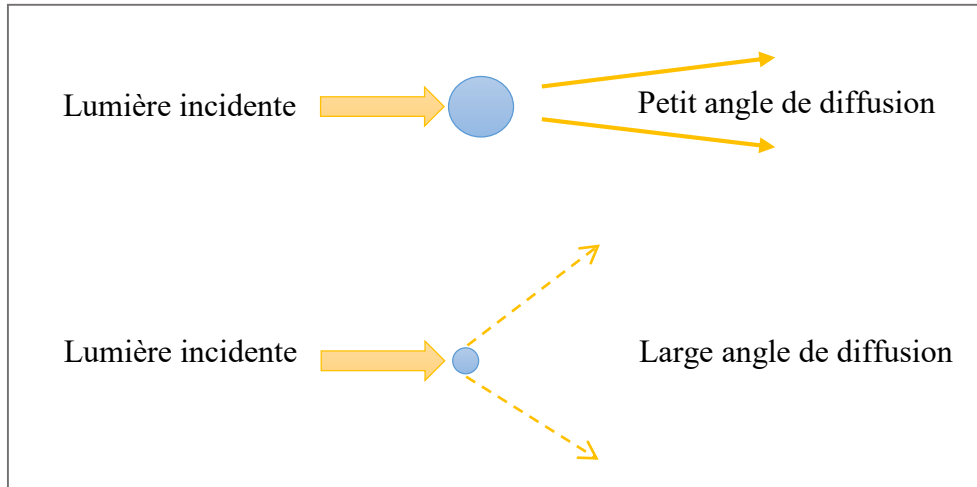


Figure 19. Diffraction laser par des grosses et petites particules. L'intensité de la lumière diffusée et les angles de diffusion dépendent de la taille des particules.

La diffraction de la lumière laser est décrite mathématiquement par la théorie de Mie. Cette théorie présente une solution particulière des équations de Maxwell et permet de résoudre le problème de la diffusion d'une onde plane monochromatique par une particule sphérique homogène de n'importe quelle taille. Elle prend en compte d'autres phénomènes (à part la diffraction) comme la transmission à travers la particule, pour cela elle nécessite la connaissance de l'indice de réfraction du matériau. La théorie de Mie permet, en se basant sur les équations du champ électromagnétique de Maxwell, de calculer la taille des particules et de prédire l'intensité de la diffusion induite par toutes les particules [110, 111]. Le diamètre de la sphère calculé par la théorie de Mie correspond à la taille de la particule ayant le même volume que la sphère [109, 112, 113].

La diffusion de la lumière laser par une seule particule sphérique peut être décrite mathématiquement par l'équation suivante [114]:

$$I_s(m, x, \theta) = \frac{I_0}{2k^2r^2} (|S_2|^2 + |S_1|^2) \quad (8)$$

Où I_s est l'intensité de diffusion, I_0 est l'intensité de la lumière incidente, k est le nombre d'onde, r est la distance entre une particule qui diffuse et le détecteur, S_1 et S_2 sont deux fonctions complexes décrivant les changements d'amplitude de la lumière polarisée perpendiculairement et parallèlement. Cette équation nécessite 3 paramètres : le rapport d'indice m , l'angle de

diffusion θ et le paramètre de taille x à partir duquel la taille de la particule est déterminée. Le rapport d'indice m et le paramètre de taille x sont calculées comme suit :

$$m = \frac{n_p(\text{indice de réfraction de la particule})}{n_m(\text{indice de réfraction du milieu})}$$

$$x = \frac{\pi D(\text{diamètre de particule})}{\lambda (\text{longueur d'onde du laser})}$$

Dans ce travail, la distribution granulométrique des particules est déterminée en utilisant un granulomètre à diffraction laser Mastersizer 3000, en mode de dispersion sèche.

Analyse de carbone par combustion

Le taux de carbone dans les échantillons solides peut être déterminé à partir d'une analyse par combustion. La première étape de cette analyse consiste à peser l'échantillon puis le mettre dans un creuset en céramique préalablement taré. La masse de l'échantillon enregistré sert à la fin de l'analyse à calculer le pourcentage du carbone (C) total dans l'échantillon. Ensuite, l'échantillon est chauffé dans un four à haute température (1350 °C) sous atmosphère pure d'oxygène pour assurer une combustion complète et très rapide. La matière se dégrade et le C se transforme en dioxyde de carbone (CO₂) gazeux. Les gaz de CO₂ produits sont détectés par une cellule Infra-Rouge qui permet de quantifier le carbone en se basant sur les propriétés d'absorption des radiations infrarouges par les gaz. Le pourcentage du carbone dans l'échantillon est finalement calculé et affiché par un système informatisé [115, 116].

Dans cette étude, l'analyseur de carbone utilisé est celui de la compagnie LECO, série CS744.

Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste à imposer un courant constant aux bornes d'une cellule électrochimique au moyen d'un galvanostat. Cette technique permet de mesurer le potentiel de la cellule en fonction du temps et de tracer les courbes de charge/décharge de la cellule électrochimique.

La fenêtre de potentiel, fixée par l'utilisateur, dépend du potentiel des couples redox et de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte mis en jeu. Par exemple, dans le cas d'une batterie de LFMP, les cycles de charge et de décharge sont réalisés de 2.2 V à 4.5V vs. Li^+/Li parce que le potentiel du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ est égal à 4.1 V vs. Li^+/Li et l'électrolyte EC : DEC (1 :1 v/v), 1 M LiPF_6 est stable dans cette fenêtre de potentiel. Au cours de l'expérience, lorsque le potentiel enregistré atteint le potentiel limite fixé par l'utilisateur, le sens du courant s'inverse. Un grand nombre de cycles peut être obtenu et peut servir à déterminer la réversibilité de la capacité, la durée de vie et la stabilité de la cellule.

La mesure de la stabilité consiste à charger et décharger les batteries aux différentes densités de courant. La densité de courant, exprimée en ampères/grammes (A g^{-1}), est notée C/n où C est la capacité nominale d'une batterie, exprimé en A h g^{-1} et n représente la durée nécessaire pour charger ou décharger la cellule (exprimé en heure, h). Par exemple, un régime de $C/10$ signifie que la charge (ou la décharge) dure théoriquement 10 heures.

Technique de titration galvanostatique intermittente (GITT)

La technique de titration galvanostatique intermittente (GITT) a été introduite en 1977 par Weppner et Huggins [117]. C'est une technique électrochimique couramment utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamique et cinétique des matériaux d'électrode.

La procédure de la GITT consiste en une série d'impulsions de courant appliquée à la cellule. Ces impulsions sont entrecoupées par des périodes de relaxation pendant lesquelles aucun courant ne passe à travers la cellule. Cela se répète jusqu'à l'atteinte de la limite du potentiel supérieur ou inférieur de la batterie qui a été fixée par l'utilisateur. Le courant est positif pendant la charge et négatif pendant la décharge.

La Figure 20 présente les deux premières impulsions d'une courbe GITT de charge. Durant une impulsion, le potentiel de la cellule augmente rapidement due à la chute iR où R désigne la résistance de la cellule, puis, progressivement. L'impulsion est suivie d'une période de relaxation durant laquelle les ions Li diffusent pour homogénéiser la composition dans l'électrode et l'électrode revient à l'équilibre. Le temps de retour à l'équilibre dépend de la chute iR . Ces étapes se répètent jusqu'à ce que la batterie soit complètement chargée [118]. L'inverse se produit durant la décharge.

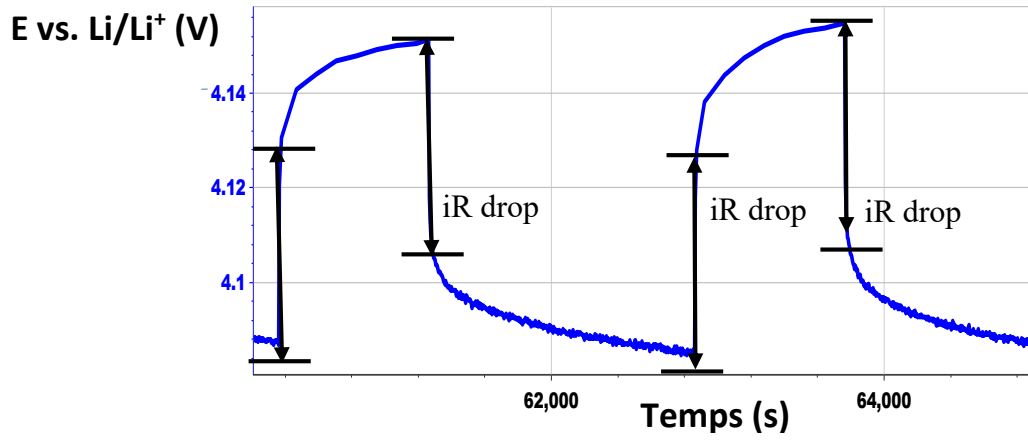


Figure 20. Courbe GITT de charge de $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$. Chaque impulsion est suivie d'une période de relaxation.

Chapitre III : Synthesis and characterization of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) lithium ion battery cathode synthesized via a melting process

Résumé

La méthode de synthèse par fusion est une méthode simple, rapide et de faible coût en comparaison avec les méthodes de synthèse à grande échelle telles que les synthèses par voie solide et hydrothermale. Cette méthode permet de synthétiser des matériaux de cathode de hautes qualités et de hautes propriétés électrochimiques. Dans cet article, la méthode de synthèse par fusion est utilisée pour la première fois pour la synthèse des matériaux de cathode de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) avec une haute performance électrochimique. La structure, la morphologie et la performance électrochimique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ sont caractérisées par la technique de DRX, la MEB et le cyclage galvanostatique de charge et de décharge. Dans le but de comparaison, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ est aussi synthétisé par voie solide. Les résultats de la synthèse par fusion et par voie solide sont similaires en termes de capacité retenue et capacité à charger/décharger les batteries à différents courants. Cependant, $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisé par fusion présente une capacité de décharge plus élevée que celle synthétisée par voie solide (142 mAh/g vs. 130 mAh/g). Cet article présente de nouvelles perspectives pour la production, à grande échelle, de matériaux de cathode de hautes performances en utilisant la méthode de synthèse par fusion.

L'article est l'aboutissement du travail de tous les auteurs : Elaa Ben Fredj a réalisé les expériences, caractérisé les matériaux, interprété les résultats et rédigé l'article, Steeve Rousselot a régulièrement donné de précieux commentaires, aidé à l'interprétation des résultats et l'amélioration de l'article, Laurence Danis a réalisé des expériences et des batteries au cours des premières avancées du projet, Thomas Bibienne a participé aux réunions du projet et a partagé ses idées, Michel Gauthier et Guoxian Liang ont participé aux réunions et à la révision du papier, et enfin Mickael Dollé a supervisé tout le travail. Il a donné des remarques très utiles, aidé à l'interprétation des résultats et l'amélioration de l'article, qui est publié dans Journal of Energy Storage depuis le 11 Décembre 2019.

**Synthesis and characterization
of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) lithium ion battery
cathode synthesized via a melting process**

*Elaa Ben Fredj[†], Steeve Rousselot[†], Laurence Danis[†], Thomas Bibienne[†], Michel Gauthier[†],
Guoxian Liang[‡], and Mickael Dollé^{*†}*

[†] Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Solids, Department of Chemistry,
Montreal University, Montreal H3C 3J7, Quebec, Canada

[‡] Johnson Matthey Battery Materials Ltd, Candiac J5R 6X1, Quebec, Canada

Journal of Energy Storage

Corresponding author email: mickael.dolle@umontreal.ca

Received 11 July 2019, Revised 30 October 2019, Accepted 25 November 2019,

Available online 11 December 2019.

© 2019 Elsevier B.V.

Keywords: Molten-state synthesis; $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ cathode; solid-state synthesis; lithium-ion battery

Abstract

Compared to large-scale solid-state and hydrothermal methods, melt synthesis is a simple, fast and low-cost method to synthesize cathode materials with high quality and high electrochemical results. In this paper, melt synthesis is used for the first time to synthesize electrochemically active $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) cathode materials with high electrochemical performance. The structure, the morphology and the electrochemical performance of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and galvanostatic charge/discharge cycling. The properties of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ materials synthesized by the molten-state process were compared with those of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ materials synthesized by the well-known solid-state process. The obtained results show that molten- and solid-state syntheses provide similar performances in terms of discharge capacity, capacity retention and rate capability, and even better in the case of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ made from melt synthesis (142 mAh g^{-1} vs. 130 mAh g^{-1}). This paper offers new perspectives for the large-scale production of high potential cathode materials using melting process that could compete with the current synthetic techniques.

1. Introduction

The future is tending to be all electric, particularly in the transport sector. The main advantage of this trend is that the fossil fuel is progressively replaced by the electrical energy storage for the sake of reducing the greenhouse gas emissions [119]. One of the major energy storage systems is the lithium-ion battery as it combines high energy and power density as well as durability [120, 121]. For more than 20 years, lithium transition metal phosphates with olivine structure have been widely studied as cathode materials owing to their high energy density, low cost of raw materials, safety and environmental harmlessness [122, 123]. Among all olivines, lithium iron phosphate (LiFePO_4 , LFP) has drawn much attention and is now commercially available [120]. Although it is characterized by a highly theoretical capacity of 170 mAh g^{-1} , its operating potential of $3.45 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ is low compared to other members of the olivine family. Hence, in comparison with LFP, LiMnPO_4 (LMP) with similar theoretical specific capacity (171

mAh g⁻¹), but about 20% higher energy density considering the higher operating potential of Mn³⁺/Mn²⁺ (4.1V) seems to be more interesting than LFP [77, 124, 125, 126] . Nevertheless, LMP suffers from very low capacity and poor rate capability due to its very poor electronic conductivity ($\sigma \sim 10^{-11}$ S cm⁻¹ at room temperature, versus 10⁻⁹ S cm⁻¹ for LFP [127]) and to poor kinetics upon charge/discharge cycling [128]. The latter arises from Jahn–Teller distortion and the large volumetric change between LiMnPO₄ and MnPO₄ during charge /discharge process [129, 130]. Therefore, the poor electrochemical properties of LMP electrodes have impeded its commercialization. Over the last two decades, these problems were solved by particle size reduction, carbon coating and Fe-doping [125, 131, 132, 133] .

In this context, LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ (LFMP) represents a promising candidate as it combines the advantages of both Fe (higher conductivity) and Mn (higher energy density). As for the synthetic methods, they are generally designed for low-temperatures (such as hydrothermal method). Nevertheless, H. Fang and his co-workers found that such low-temperature reactions could lead to Mn²⁺ disorder on Li⁺ sites in LMP (anti-site substitutions), therefore restraining the electrochemical activity of LMP [134, 135] by blocking the one-dimensional (1D) diffusion path of Li ions. Moreover, the synthesis methods currently used to produce LiFePO₄/C material at a large scale (including hydrothermal and solid-state methods) require expensive precursors or long processing time. On the other hand, in order to meet the increasing demands for electric vehicles, it is crucial to develop simple synthesis methods capable of reducing energy consumption, cost, and processing time.

Melt synthesis method reported by our group could solve these issues as it is a quick and low-cost method for producing LFP material [71, 72, 73]. Besides, it has been shown previously that low-cost iron ore precursors could be used in this method resulting in high quality of LFP. By proper control of the melt synthesis, doped LFP can be produced leading to comparable electrochemical performance and even better cycling stability compared to the material made from pure and expensive precursors [71, 72] .

In this work, the melting process is used for the first time to synthesize LFMP materials. An investigation of the effect of the synthesis temperatures on the electrochemical performances of the synthesized materials is conducted in this work. The synthesis of LFMP at high temperatures (over 1000°C) and slowly cooling the obtained phase to room temperature should

minimize the anti-site substitutions (Mn^{2+} and Fe^{2+} disorder on the Li^+ sites). The melt-synthesis method shows faster reaction kinetics due to an ideal-liquid phase reaction in comparison with the conventional solid-state synthesis method [72]. In addition to that, it is an easy, reliable, simple, quick and low-cost (since it is possible to use ores as reactants) method which can be easily scaled up for commercialization [70, 136, 137].

2. Experimental Section

2.1. Reagents for the melt synthesis method

Fe metal (Atomet 1001HP from Rio Tinto-Quebec Metal Powder (QMP)), LiPO_3 made from dehydration of LiH_2PO_4 (from Sichuan Tianqi Lithium Industries Inc., China (TQC)), Fe_2O_3 (99+%, Sigma Aldrich) and MnCO_3 (99.5%, CSC).

The Fe^0 is used as a Fe^{3+} reducing agent, according to this equation



The same iron mass ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^0$, equal to 0.349, was used for all the samples. The total amount of Fe was adjusted to fit the targeted stoichiometry $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$).

The weight of precursors for $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.75$) is presented in Table S1 (annexe 1).

2.2. Reagents for the solid-state synthesis method

MnCO_3 (99.5%, CSC), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiH_2PO_4 , stearic acid and polyethylene (Sigma-Aldrich). The stearic acid, which is a process control agent (also known as a surfactant or a lubricant), is added to the reagents mixture to prevent the powder from sticking during milling [75] and to reduce particle growth [76].

2.3. Synthesis and Characterization of LFMP

$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) were synthesized by a melting process where precise amounts of MnCO_3 , LiPO_3 , Fe_2O_3 and Fe^0 were mixed together and then placed in a graphite crucible [71, 72]. For all the samples synthesized via this method, a slight excess of Li and P (3 mol%) was used according to a previous work demonstrating that this excess provides better material purity and electrochemical results for doped LFP [71] and to compensate Li and P loss caused by sublimation at high temperatures [71, 78]. Almost 1 ± 0.1 g of carbon black, i.e.

0.5 cm thick layer, was laid on the top of the mixed powder to avoid oxidation of iron during synthesis. This carbon does not properly participate to the reaction but is solely used to keep a reducing atmosphere during the melting and cooling step of the mix. The crucible was then placed in a furnace previously heated at 650°C under air atmosphere. After that, the temperature was increased to 1000°C or to 1100°C for 1 hour to form the desired materials in the molten-state. Following the heating step, the materials were cooled down to form an ingot at room temperature under N₂ protective atmosphere. Finally, the obtained ingot was first crushed and then manually ground using a mortar and pestle to form micrometer-sized LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ powder.

LFMP was also synthesized via a solid-state reaction method. Stoichiometric amounts of MnCO₃, FeC₂O₄.2H₂O and LiH₂PO₄ precursors were mixed with 2 wt.% of polyethylene and 2 wt.% stearic acid over the total weight of precursors and were added in the crucible prior to the milling. The polyethylene, carbon source, is added to improve the poor electrochemical properties of LFMP and to limit particle growth during the synthesis [75, 78]. 2.5g of precursors were mixed and ground using a high-energy ball-mill (Spex -8000D) for 30 min in zirconia crucible and 8-10 mm diameter zirconia balls with a 10:1 ball to powder ratio. The as-prepared powder was then heated at 650°C for 2h under N₂ atmosphere in a tubular furnace (5 °C min⁻¹ heating and cooling rate).

2.3.1. Powder X-ray Diffraction (XRD)

X-ray analyses of the ground powder were performed with a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer equipped with a Cu X-ray tube and a LYNXEYE XE detector. XRD measurements were collected in a Theta-Theta configuration and continuous scan mode using Diffract.suite software. The phase purity of the samples was checked by comparing the diffraction patterns with the standard data (JCPDS card no. 40-1499 for LFP and no. 74-0375 for LMP). The unit cell parameters of the prepared powders were determined using pattern matching program FullProf Suite.

2.3.2. Specific surface area (SA)

The specific surface area of the powders was determined by the Brunauer, Emmett, Teller (BET) method (Micromeritics Gemini V). Prior to measurements, the samples (100–300

mg of powder) were degassed for 2 h at 200 °C under N₂ gas to eliminate water and other adsorbed contaminants.

2.3.3. Particle size distribution (PSD)

The PSD was analyzed by using Aero dry powder disperser connected to a Mastersizer 3000 particle size analyzer.

2.3.4. Morphology and particle size

The morphology and the particle size of the samples were observed by JSM-7600F JEOL Scanning Electron Microscopy (SEM).

2.3.5. Material Composition

A Perkin Elmer NexION 300x was used for the quantification of Li, P, Mn and Fe. ICP-MS standards certified traceable to NIST were used. ICP-MS analyses were performed in triplicate measurements with 20 readings each and an integration time of 1s. All samples closely presented the targeted composition. It must be noted though that a slight loss of P (less than 1%) was noticed for all samples made by the melting process. The loss of P was the same whatever the synthesis temperature used during melting. No Li sublimated during both processes.

2.3.6. Carbon content

The carbon content of the LFMP/C was analyzed using a LECO C, S analyzer (LECO-CS744).

2.4. Sample processing for electrochemical measurements

3g of the obtained powder was further milled in isopropyl alcohol (IPA 99.5%, VWR) using a continuous-flow agitator bead mill (MicroCer by Netzsch). β -lactose (80% β , 20% α , Acros Organics) (11 wt.% with respect to the active materials) was added to the mixture as a carbon source. The milling was carried out using 140 ml yttria-stabilized zirconia beads with the size of 0.5 mm for 1h at a speed of ~2250 rpm. Thereafter, the mixture was collected and dried up on a hot plate until IPA was completely evaporated. The dry powder was then annealed at 700°C for 2 h under N₂ atmosphere to finally achieve LFMP/C. For comparison matter, the powder

prepared by solid-state process was also milled and carbonized in the same way as for melt samples.

For electrochemical evaluation, electrodes were prepared by combining 84 wt.% of the LFMP/C powder, 9 wt.% of conductive carbon (Timcal super C65), and 7 wt.% of polyvinylidene difluoride (PVDF Mw=140.000 g mol⁻¹, Sigma Aldrich) in n-methyl pyrrolidone (NMP 99.5% anhydrous Sigma Aldrich) solvent to form a uniform slurry. The latter was mixed several hours to homogeneity in a Turbula shaker (Type: T2F) and then it was spread on an aluminum foil current collector using the doctor blade technique. The resulting electrode was dried overnight at 70 °C under vacuum. After drying, the electrodes were cut in a 16 mm diameter shaped-disc. The average loading of the obtained electrodes is in the range of 1.9-2.8 mg cm⁻². Standard coin cells (2032) were assembled in an Ar-filled glove box after being dried with the electrodes overnight at 70 °C under vacuum. A lithium-metal foil 0.75 mm thick (99.9%, Alfa Aesar) was used as both counter and reference electrodes, a Celgard 2400 as the separator and 1 M LiPF₆ in mixture of ethylene carbonate and diethyl carbonate (1:1 volume ratio) solvents (Sigma Aldrich Battery Grade) as the electrolyte.

The electrochemical tests were performed on the cells using an Arbin battery tester BT2000 at room temperature with cut-off voltages of 2.2V and 4.5 V versus Li⁺/Li. The cells were charged and discharged at the same current rate (C-rate), 0.1C, for galvanostatic cycling, and at different C-rates to study their power performances. The galvanostatic intermittent titration technique (GITT) tests were performed on the cells on a VMP2 multichannel potentiostat (Bio-Logic Science Instruments). The GITT measurements consist of a series of current pulses equivalent to 0.1 C rate applied for 15 minutes followed by a 3 hours relaxation period. The procedure was continued until the voltages reach 2.2 V and 4.2 V. For each sample, three cells were assembled to ensure reproducibility and a standard deviation of less than 4 mAh g⁻¹ was obtained for all measured capacities.

3. Results and Discussion

In this Section, the results of the Molten-State (MS) and the Solid-State (SS) synthesis methods of LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ (x = 0.25, 0.50 and 0.75) are compared. In the following, the focus

is on the composition of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ ($x=0.75$) as it is expected to have the highest energy density. Each sample type is tested in triplicate.

3.1. Material Characterizations

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) powders obtained directly after synthesis at 1000°C are illustrated in Figure 21-a. The sharp diffraction peaks of all the samples are indicative of a highly crystalline product. In agreement with the standard LFP material (JCPDS No. 40-1499) and that of LMP (JCPDS No. 74-0375), the main peaks of all the samples are indexed on the basis of orthorhombic olivine-type structure with Pnma space group.

All materials made by MS and SS methods have good purity and high crystallinity (Figure 37), in agreement with previously reported results for SS [138, 139] and hydrothermal processes [140]. However, very small amounts of $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ impurities are detected for the different samples as well as $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ which accounts for less than 2 vol.% of the material (Figure 21-a). Li_3PO_4 phase impurity is not present in these samples but it is detected for materials synthesized at 1100°C via melting process.

Figure 21-b compares the unit cell parameters of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) samples synthesized via MS at two different temperatures (1000°C and 1100°C) and via SS methods. For the three methods, the cell parameters follow a linear trend. According to Vegard's law, the linear variations in lattice parameters indicate the formation of homogeneous solid solutions of LFMP [141]. The systematic variations in the unit cell parameters are explained by the fact that the ionic radius of Mn^{2+} ions is bigger than that of Fe^{2+} ion (Mn^{2+} , 0.83 \AA ; Fe^{2+} , 0.78 \AA) [142].

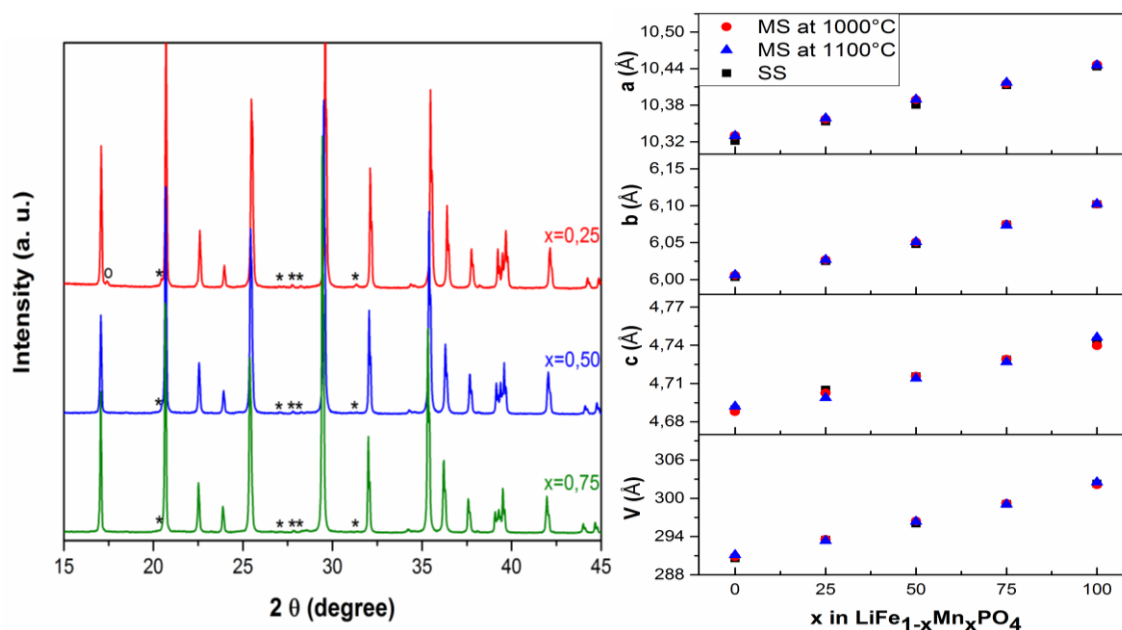


Figure 21. (a) X-ray diffraction patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized by MS at 1000°C and (b) variations of the unit cell parameters of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods. The symbols within the figure represent the location of possible impurities for these samples (open circle = $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$, filled star = $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$)

Furthermore, when comparing the XRD patterns of LFMP before (Figure 21-a) and after (Figure 38) the carbon coating procedure we note that there is no appearance of new impurities after the carbon coating of LFMP particles. The only difference lies in peak broadening and loss of diffraction intensity for carbon coated LFMP/C characteristic of nano-sized particles, which is expected after the wet milling procedure.

In addition to the material structure, particle size and morphology are other key factors for olivine material characterization. The morphological characterization of the synthesized samples was then carried out by SEM. Figure 22 shows SEM images of the obtained carbon coated $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ samples synthesized by different methods and at different temperatures. All the samples have a pebble like morphology consisting of agglomerated particles with an average size of 200-400 nm. Therefore, the particle morphologies are unaffected by the synthesis method and the compositions of LFMP, and they are very similar to that of LFP material synthesized by melting procedure [72].

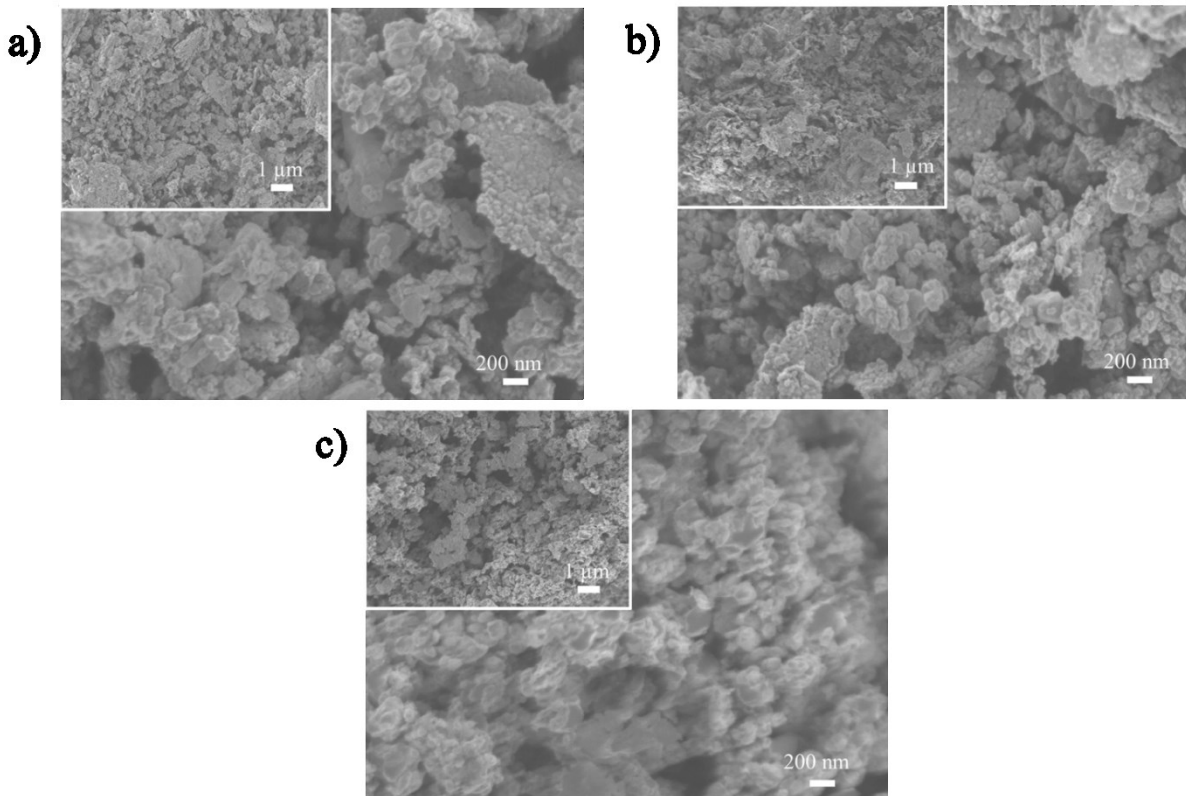


Figure 22. SEM images of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}$ after pyrolysis. The samples are synthesized by MS at (a) 1000°C , (b) 1100°C and (c) by SS methods

In order to accurately determine the PSD, Dynamic Light Scattering (DLS) technique was carried out. The PSD results reported in Tableau I show that samples synthesized by melting procedure exhibit similar particle size distribution in the 300 to 400 nm range for d_{50} . However, the particle size distribution of the SS sample is smaller and almost half the size resulting in a d_{50} of ~ 200 nm. The smaller particle size of the SS samples is also observed for the other compositions of LFMP. In the case of the SS method, the extra grinding step led to further particle reduction. In addition, the presence of carbon limits the particle sintering during the synthesis-step [126].

The carbon-coating as well as the particle size have a great impact on the performance of olivine materials. A good quality of carbon-coating can enhance the electrode conductivity. Subsequently, the details of carbon coating such as carbon content and surface area of carbon coated LFMP are evaluated and provided in Tableau I.

Tableau I. BET, LECO and particle size distribution results of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}$ samples

Synthesis temperature (°C)	Synthesis Method	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Carbon content (wt.%)	d10 (nm)	d50 (nm)	d90 (nm)
1000	MS	34	2.3	200	330	690
1100	MS	33	2.2	220	370	780
650	SS	33	3.1	140	220	480

The carbon content of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ after pyrolysis is determined to be 2.2-2.3 wt.% for MS samples while it is 3.1 wt.% for SS one. For the same composition, the surface area is the same *ca.* $33\text{-}34 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, whichever synthesis method is used. More generally, all the samples of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized by melting process present a carbon content around *ca.* 2.3% with a surface area decreasing from 40 to $34 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ with the increase of manganese content. This decrease may be attributable to the fact that Mn is less amenable to carbon coating compared to Fe and to the lowered strong interaction between Fe and C, which improve the carbon coating of LFMP, when Fe is replaced by Mn [56]. The adjustment of carbon amount according to the percentage of Mn in all the samples may control the resulting carbon content and surface area. The higher carbon content in SS samples is likely due to the additional quantity of carbon added in the first step of the process. The differences in carbon content and in the surface area may have a significant impact on the electrochemical performances of the different LFMP materials.

3.2. Electrochemical properties of LFMP /C

In this section, a comparison of the electrochemical behavior of the different compositions of LFMP synthesized at 1000°C is made. The galvanostatic curves at 0.1 C rate presented in Figure 23 exhibit two voltage plateaus; the one near 4.1 V corresponds to $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox couple, while the second one near 3.45 V corresponds to the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple. The discharge capacity increases slightly with the increase of iron content i.e. 142 mAh g^{-1} in $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$; 146 mAh g^{-1} in $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ and 153 mAh g^{-1} in $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$, while the charge-discharge voltage polarization decreases. As expected, the increase of iron content in the solid solutions improves the electrochemical activity of LFMP due to the

enhancement of Li^+ ion transport properties [143, 144, 145, 146, 147, 148] and to the less Jahn-Teller effect [129].

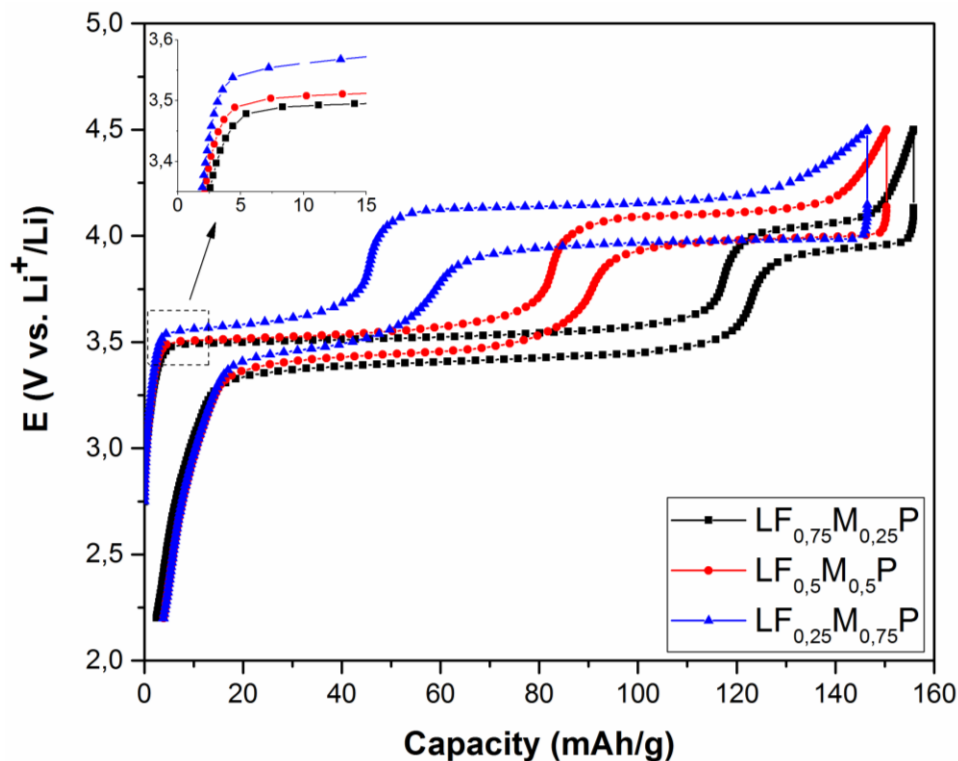


Figure 23. Galvanostatic curves at $C/10$ of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ solid solutions ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) synthesized by MS at 1000°C .

Furthermore, these samples exhibit approximately more than 97% of reversible capacity. The obtained capacities of LFMP are in conformity with results obtained by SS, hydrothermal and sol-gel methods in other studies [138, 139, 140, 149, 150]. As it is clearly seen in the zoomed image presented as an insert in Figure 23, the redox potential of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in the LFMP solid solution slightly increases with approximately 60 mV upon increasing the substitution of Mn^{2+} for Fe^{2+} (from $x=0.25$ to $x=0.75$). The same behavior is seen for the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ couple and for the SS materials. Such systematic shift in the charge/discharge voltage plateaus is also confirmed by GITT measurements (Figure 39). Muraliganth and his co-worker [151] found that the changes in the lattice parameters and metal-oxygen bond lengths are mainly responsible for the shift of the redox potential for both $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ in LFMP materials [145, 146, 152].

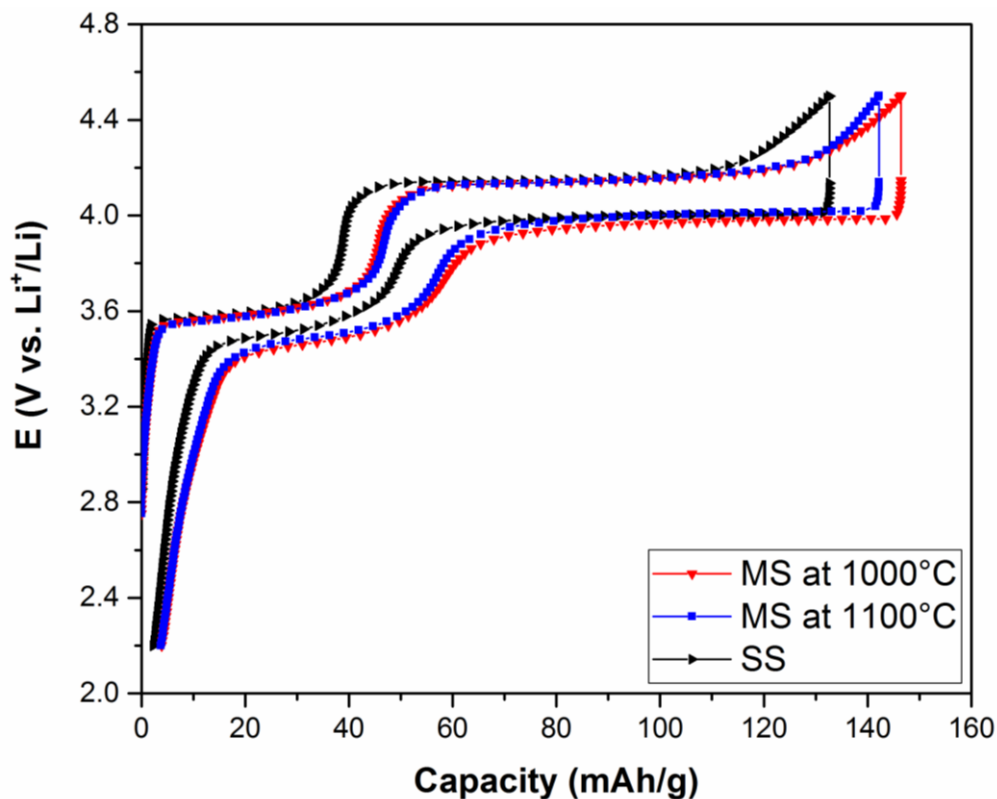


Figure 24. Galvanostatic curves at C/10 of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods.

Next a comparison of the electrochemical activity of LFMP made from MS and SS synthesis methods is drawn and illustrated in Figure 24, Figure 25 and Figure 26. Figure 24 depicts the galvanostatic curves of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by MS and SS methods. There is a slight difference in terms of capacity for the two solid-solutions of LFMP synthesized by MS, namely, 142 mAh g^{-1} for the 1000°C material while it is 138 mAh g^{-1} for the 1100°C material. As for the material synthesized by SS method, its capacity is lower than that of melt materials with only 130 mAh g^{-1} . The provided capacities are again in conformity with results obtained in literature. For example, capacities of 142 mAh g^{-1} and 143 mAh g^{-1} were obtained at C/20 and C/10 for $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by high-energy mechanical milling process [151] and for $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ synthesized by hydrothermal method [149], respectively. In all cases, similar polarization is observed.

For $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$, the calculated percentages of active manganese are the same (~70%) for the three different synthesis methods as estimated by

$$\%Mn = \frac{Q_{(LFMP)} - Q_{(Fe \text{ in } LFMP)}}{Q_{(LFMP)}} * 100 \quad , \text{ where } Q \text{ refers to the charge capacity.}$$

Therefore, the contribution of the reaction $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ to the total capacity of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ is the same for the three materials. However, $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ made by SS method has the lowest capacity. This is most likely due to a different microstructure of the composite electrode, associated with smaller particle size of the SS sample, which can impact important factor like electronic and ionic percolation, or porosity and then the final electrochemical properties [153, 154].

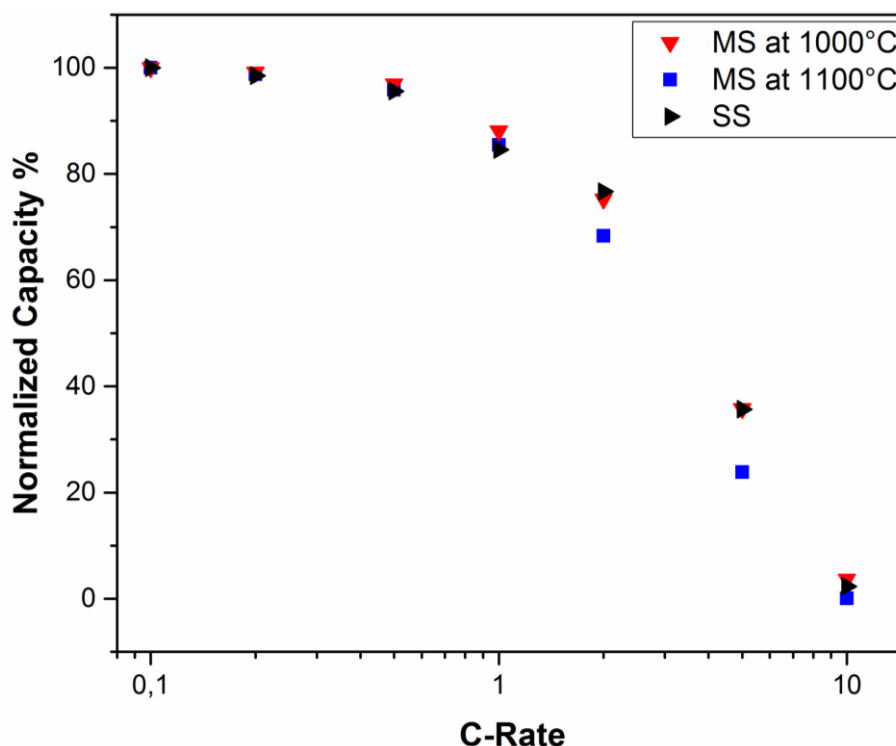


Figure 25. Discharge curves of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods at various current rates

To test the rate capability, LFMP/C materials were discharged at various C-rates from 0.1 to 10 C, as illustrated in Figure 25. The capacity of the SS sample is normalized by the capacity obtained at 0.1 C because it is lower than that of MS samples (Figure 24). The rate

capability of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$, is the same for all the samples synthesized via SS and MS methods (Figure 25). At 1 C, around 85% of the initial capacity is maintained for the three materials and more than 70% at 2C. However, at 5 C rate the capacities drop significantly until they reach negligible values at 10 C. After cycling at different C-rates, the initial capacity at 0.1 C is again obtained for all the samples, indicating that even at high rate cycling the material is not degraded [150]. The power performance is the same for all three materials which indicates that the slight differences in terms of carbon content and surface area are not necessarily detrimental for the material powder performance

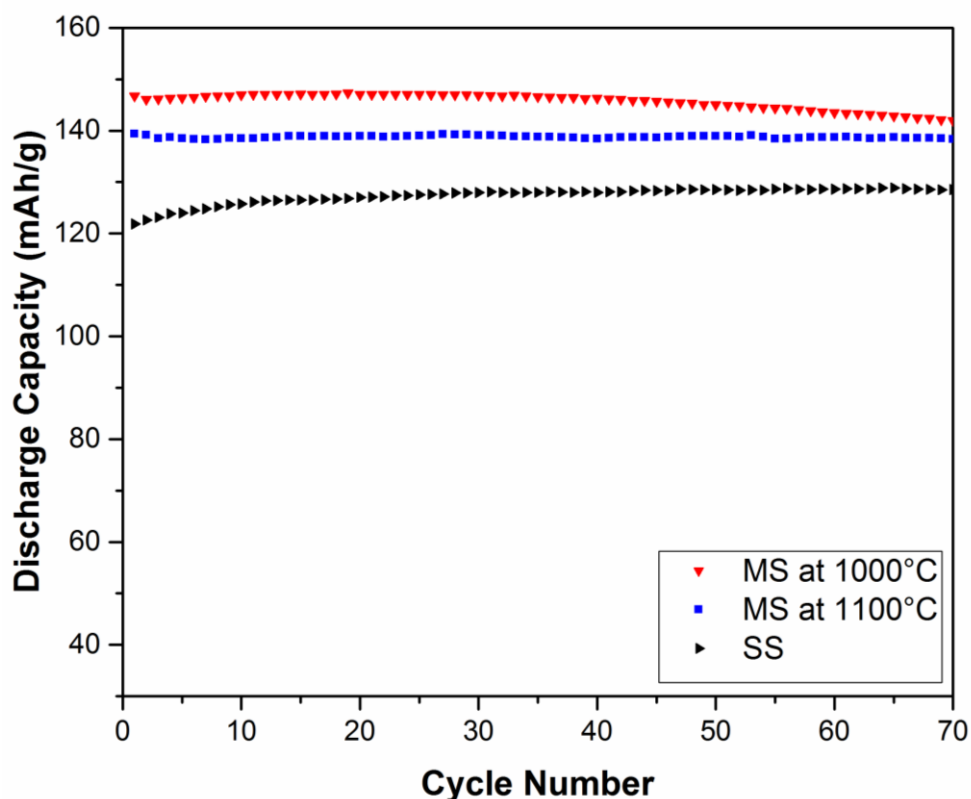


Figure 26. Cycling performances at C/10 rate of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthesized by MS at 1000°C and 1100°C and by SS methods

Figure 26 shows the cycle life of the $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ solid solutions synthesized at 1000°C and at 1100°C via MS and SS methods over 70 cycles. For $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ sample synthesized via SS method, the discharge capacity slightly increases from 120 mAh g^{-1} during the first few cycles before stabilization at 125 mAh g^{-1} . The increase of capacity is mainly caused

by the de-agglomeration of particles, making the surface more accessible for the electrolyte. The capacity of $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ sample synthesized at 1000°C slightly fade after 50 cycles, however, all the other $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ solid solutions exhibit stable cycle performances. The reason for this slight fade is not necessarily significant especially when the same material produced at 1100°C shows stable cycle life. The capacity retention of all of these samples is higher than 97% on 50 cycles indicating the high quality of the material and of its carbon coating for all the compositions. This definitely confirms that the melting process can be used to synthesize high quality LFMP materials with electrochemical performances as good as that of the best materials commonly reported in literature.

4. Conclusion

LFMP cathode materials are synthesized by a melting process using different amounts of Mn. The results show that the synthesis temperature (1000°C or 1100°C) has no effect on the electrochemical performance of LFMP electrodes. Solid solution systems are also obtained for all the compositions of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$.

The electrochemical behaviors are compared for LFMP prepared by melting process and solid-state processes used as reference after the same particle size reduction protocol. It is found that the two methods have comparable microstructure, based on XRD and electrochemical performances despite slightly lower particle size in solid-state process.

For the first time, it has been shown that it is possible to prepare LFMP material using melt synthesis method which is simple, easy, fast and scalable. In the future work, the focus will be on the melt synthesis of LFMP using cheap raw materials, such like Fe and/or Mn ores, as was previously done with LFP, and on the optimization of the melting procedure in order to obtain pure LFMP materials. This could allow the large scale and cheap production of higher density energy, longer lifetime and low-cost lithium-ion batteries based on LFMP cathodes.

Declaration of Competing Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors sincerely acknowledge Pierre Sauriol for his technical support. They also gratefully acknowledge the financial support from Johnson-Matthey Inc (Previous Phostech Lithium Inc.) and Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Automotive Partnership Canada.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.est.2019.101116](https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101116).

Chapitre IV : Effets des paramètres de synthèse sur les propriétés électrochimiques de LFMP synthétisé par fusion

Dans ce chapitre, on étudie les différents paramètres qui peuvent avoir un impact sur la pureté et les propriétés électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ afin d'optimiser le processus de synthèse et d'améliorer davantage les propriétés électrochimiques des matériaux synthétisés. Ainsi, on étudie l'impact des conditions de synthèse (température, durée, atmosphère), de la composition chimique, de la source des réactifs (commerciaux de haute pureté ou des minerais de base) et du processus de revêtement de carbone de LFMP.

L'étude des matériaux commence d'abord par une analyse thermique (étape de présynthèse). Ensuite, on caractérise tous les échantillons par la technique de diffraction des rayons X suivie d'une caractérisation électrochimique en cyclage galvanostatique.

Analyse thermique (étape de présynthèse)

Avant la synthèse de grandes masses de LFMP, une analyse thermique par DSC est effectuée tout d'abord pour de faibles quantités de masse de matériaux, ce qui permet d'éviter des problèmes de sécurité. L'analyse thermique permet de déterminer les températures de fusion et de cristallisation suite aux réactions endothermique et exothermique. De plus, elle permet de suivre la chaleur de la réaction exothermique qui peut dans certains cas se libérer rapidement et en grande quantité. Par conséquent, cette analyse est importante pour contrôler et éviter tout système réactionnel instable comme par exemple, la réaction de LiPO_3 et MnO_2 . À une haute température ($>500^\circ\text{C}$), LiPO_3 forme un mélange visqueux et collant. En même temps, MnO_2 se réduit spontanément en Mn_2O_3 avec un dégagement de O_2 selon l'équation suivante :



O_2 dégagé forme des bulles de gaz dans le mélange visqueux qui peuvent amener les réactifs à sortir du creuset et venir toucher les résistances du four et l'endommager. Dans ce cas, l'analyse

thermique est une étape très importante, car elle permet d'éviter préalablement le risque d'endommager le four.

La Figure 27 présente les résultats de l'analyse thermique faite par DSC pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). Ce dernier est formé à partir de MnCO_3 , LiH_2PO_4 et $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

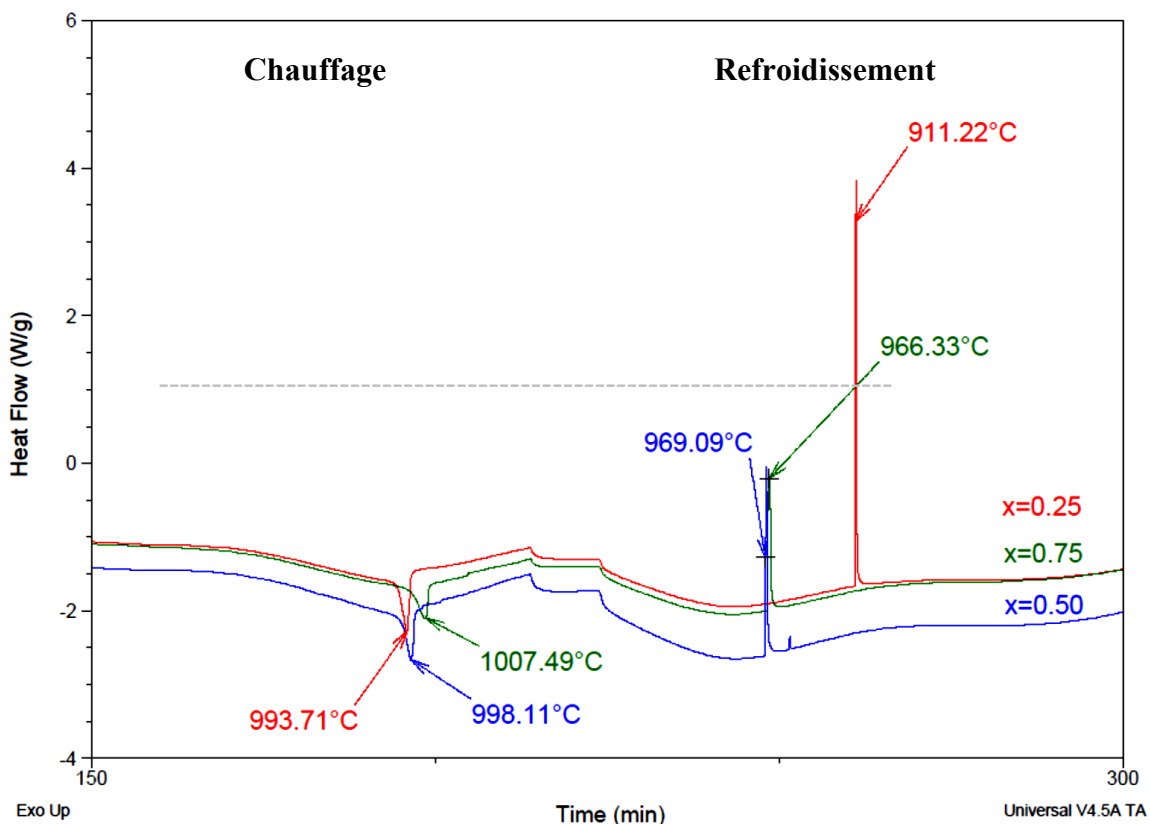


Figure 27. Courbes de DSC : flux de chaleur échangé pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en fonction du temps. Les échantillons sont chauffés de 600°C à 1100°C sous atmosphère inerte à une vitesse de montée en température égale à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Figure 27 montre le premier cycle de chauffage et de refroidissement pour chacun des trois échantillons de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). Chaque courbe de DSC présente un pic exothermique et un pic endothermique. Un deuxième petit pic exothermique à 949°C dans le cas de $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ est présent fort probablement à cause d'un artefact puisque ce pic disparaît après les 2 premiers cycles. La réaction endothermique qui se produit est liée à

l'étape de fusion des produits du mélange ayant réagi, tandis que la réaction exothermique est reliée à l'étape de cristallisation des produits. Les températures de fusion de LFMP avec les différentes compositions sont très proches et varient entre 993 °C et 1007 °C. Les réactions exothermiques de $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ et $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ se produisent en même temps et à la même température (~969 °C). Cependant, la réaction exothermique de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ se produit à une température inférieure (911 °C).

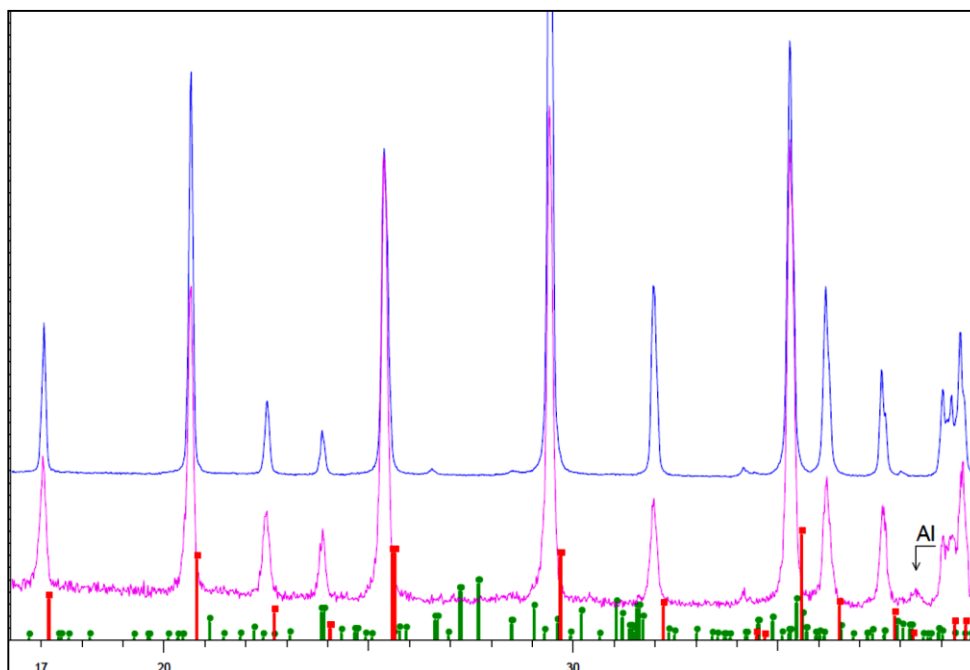
Synthèse de LFMP par fusion

Atmosphère de synthèse

La synthèse de LFMP était effectuée sous atmosphère réductrice et partiellement réductrice (les détails de la méthode de synthèse se trouvent dans le chapitre II).

Les échantillons de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ synthétisés sous atmosphère réductrice et partiellement réductrice ont la même structure olivine orthorhombique de groupe d'espace Pnma , comme le montre la Figure 28. Ainsi, les diagrammes de DRX des deux échantillons préparés sous différentes atmosphères correspondent aux positions des pics de la référence LFP qui a une structure olivine orthorhombique. Ces échantillons contiennent la même impureté $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ en faible quantité. Le pic d'Al provient du porte-échantillon.

Intensité
(Unités arbitraires)



2 Thêta (degré)

Figure 28. Diagrammes de DRX de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ synthétisés durant 1h à 1100°C sous atmosphère réductrice (en bleue) et partiellement réductrice (en rose). Les traits d'indication en rouge correspondent à la référence LFP et celles en vert à $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Les propriétés électrochimiques de ces deux échantillons sont similaires. Les capacités de décharge de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ revêtu de C) synthétisés sous atmosphère réductrice et partiellement réductrice sont proches à $144 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ et $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement (Figure 29).

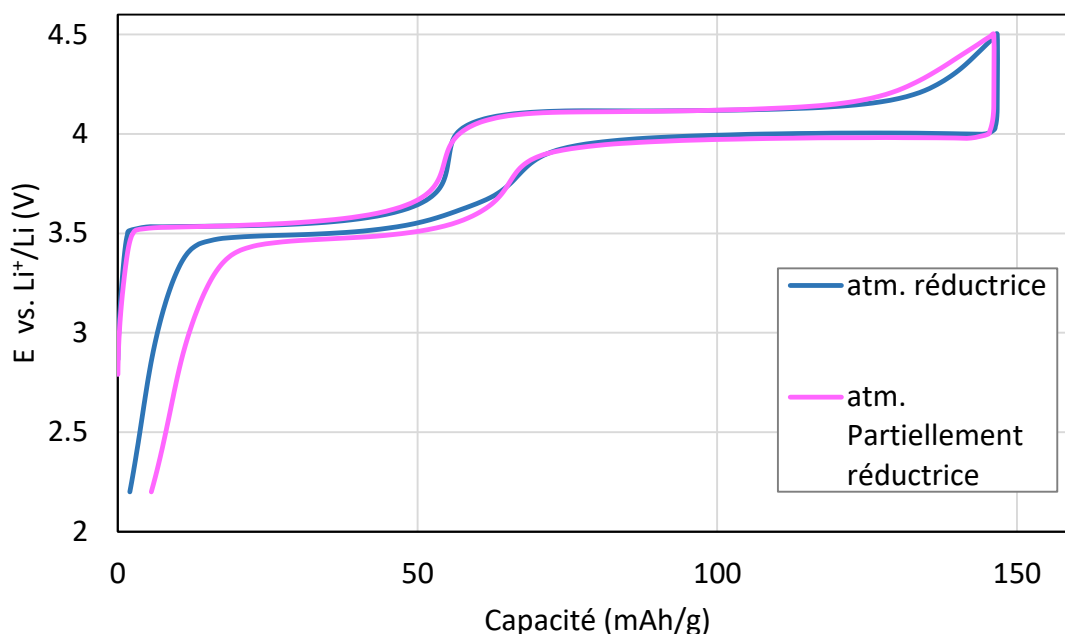


Figure 29. Courbes galvanostatiques à C/10 de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisés durant 1h à 1100 °C sous atmosphère réductrice et partiellement réductrice.

Le processus de charge de $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ (ou de toute composition proche de celle-ci comme $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$) est divisé en 3 régions, tel que rapporté dans les ouvrages scientifiques [155, 156, 157, 158, 159, 160, 161] : deux régions biphasiques ($\text{L}_y\text{FMP}/\text{L}_{1-y}\text{FMP}$ et $\text{L}_{1-y}\text{FMP}/\text{FMP}$) situées sur les deux plateaux de potentiel de Fe (à 3.6V) et de Mn (4.2V) et une région intermédiaire qui correspond à une solution solide (L_{1-y}FMP). De plus, il a été démontré que les réactions redox de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ se déroulent simultanément dans la région intermédiaire de la solution solide, entraînant une occupation aléatoire de Fe et de Mn dans les sites du métal-d dans la structure [155, 156, 158]. Les transformations de phases sont les mêmes qui se produisent durant la charge et la décharge. Cependant, pour certains échantillons de LFMP la courbe de décharge est asymétrique par rapport à la courbe de charge. En d'autres termes la courbe de décharge présente un comportement inattendu et différent de celui de la courbe de charge (une hystérèse) au niveau de la zone intermédiaire [156, 157].

Dans ce contexte, les courbes galvanostatiques de la Figure 29 montrent que le $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ synthétisé sous atmosphère réductrice présente une hystérèse durant la décharge. Le comportement asymétrique de la courbe galvanostatique de LFMP a été aussi

observé dans plusieurs travaux [155, 156, 157, 162]. Drozhzhin et ses collègues supposent que ces transformations de phase asymétriques dans le cas de $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ ($\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ est de composition proche) [156] sont principalement reliées à l'existence de la région de la solution solide. Elles sont aussi reliées aux différents changements relatifs des rayons cationiques de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ et au changement de leur configuration électronique respective au cours de la (dé)lithiation. En effet, le rayon cationique de Mn^{2+} est plus grand que celui de Fe^{2+} (0.83 Å vs. 0.78 Å), mais les rayons cationiques de Mn^{3+} et de Fe^{3+} sont proches (0.645 Å) [63, 156]. Par conséquent, à la fin de l'étape de charge, la taille moyenne des rayons cationiques de Mn^{3+} et de Fe^{3+} est 0.645 Å. Cependant, au cours de la décharge, l'obtention des cations Mn^{2+} de plus grand rayon ionique (0.83 Å) cause un grand changement de volume entre les phases FMP et L_{1-y}FMP .

Température de synthèse

La synthèse de LFMP a été effectuée à 1000 °C ou à 1100 °C. Les lingots de LFMP ($x=0.25, 0.5, 0.75$) obtenus après une heure de synthèse à 1000 °C et à 1100 °C sont présentés dans la Figure 30. Plus il y a de fer dans l'échantillon, plus le matériau est cristallisé avec la formation de gros cristaux.

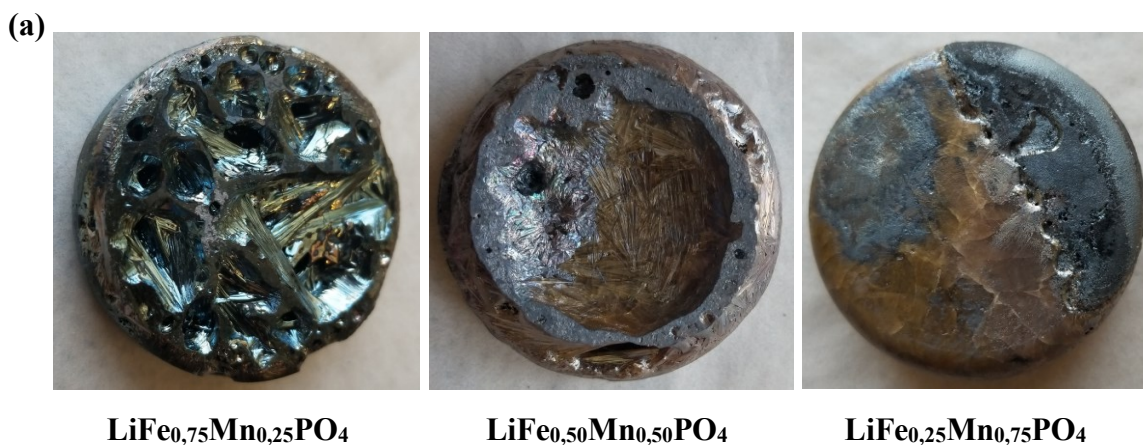




Figure 30. Lingots de LFMP ($x= 0.25, 0.5, 0.75$) synthétisés : a) à 1000 °C et b) à 1100 °C sous atmosphère réductrice.

Le chapitre III et l'annexe 1 présentent les résultats et les propriétés chimiques et électrochimiques de $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$ synthétisés à 1000 °C et à 1100 °C. Il est aussi à noter que les courbes de charge et de décharge de $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$ synthétisés à 1000 °C et à 1100 °C sont symétriques et ne présentent pas d'hystérèse au niveau de la courbe de décharge (voir Figure 24).

On prend maintenant l'exemple de $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$ synthétisé à 1000 °C et à 1100 °C. D'après le diagramme de DRX de la Figure 21-a, l'échantillon synthétisé à 1000 °C contient les impuretés $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ et $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ en faibles quantités. Cependant, $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$ synthétisé à 1100 °C comporte une phase de Li_3PO_4 , comme le montre la Figure 37-a de l'annexe 1.

Pour la même température de synthèse, les mêmes impuretés apparaissent en général pour toutes les compositions de LFMP ($x= 0.25, 0.5, 0.75$). Par exemple, à 1000 °C, les LFMP contiennent le $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ et aussi le $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ qui n'existe que dans les échantillons riches en fer ($\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$). Cependant, à une température plus élevée (à 1100 °C), une seule impureté, le Li_3PO_4 , est présente dans toutes les compositions de LFMP ($x= 0.25, 0.5, 0.75$).

Quant aux résultats électrochimiques, les échantillons de $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$ synthétisés à 1000 °C et à 1100 °C ont la même capacité de décharge (153 mAh/g). Cependant, $\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$ synthétisé à 1100 °C présente une hystérèse au niveau de la zone intermédiaire de la solution solide, comme le montre la Figure 31.

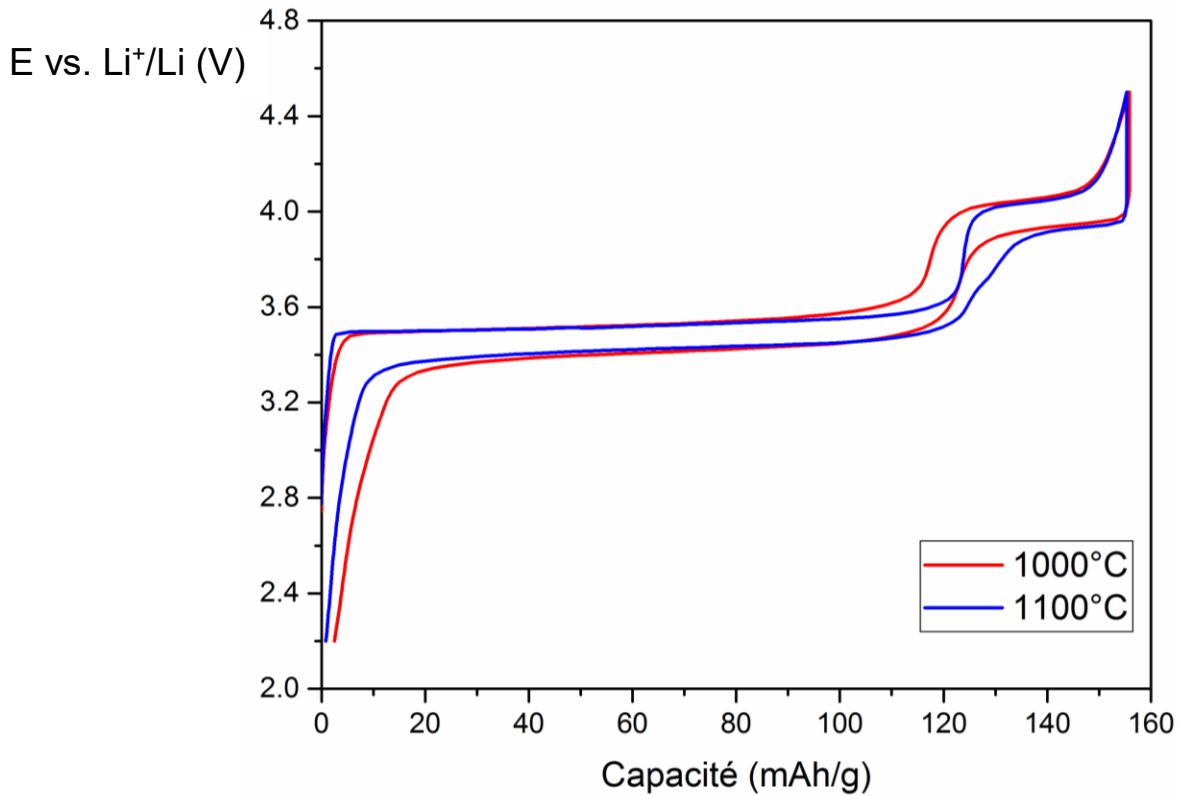


Figure 31. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisés à 1000°C et à 1100°C .

Malgré que ces deux échantillons ont les mêmes tailles de particules, durées de vie et capacités, l'apparition de l'hystérèse pour l'un des deux seulement n'est pas encore claire. De plus, la courbe GITT du $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ synthétisé à 1100°C ne présente pas l'hystérèse (Figure 1 de l'annexe 2).

En conclusion, pour la même composition, il n'y a pas de différence entre les échantillons synthétisés à 1000°C et à 1100°C en termes de taille de grain, morphologie, degré de pureté, capacité de décharge et durée de vie. Par contre, la présence d'hystérèse entre les deux plateaux relatifs au Mn et Fe pourrait refléter un comportement structural différent entre les deux échantillons lors du processus de lithiation, cela demande à être confirmée par une analyse structurale fine.

Durée de synthèse

Les durées de synthèse testées pour le LFMP sont 1h et 5h. D'après la Figure 32, les deux échantillons de $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisés à 1100°C pendant 1h et 5h sont bien cristallisés dans une structure olivine orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pnma. L'impureté Li_3PO_4 est présente dans ces deux échantillons, mais, en plus grande teneur dans le cas de la synthèse de 5h.

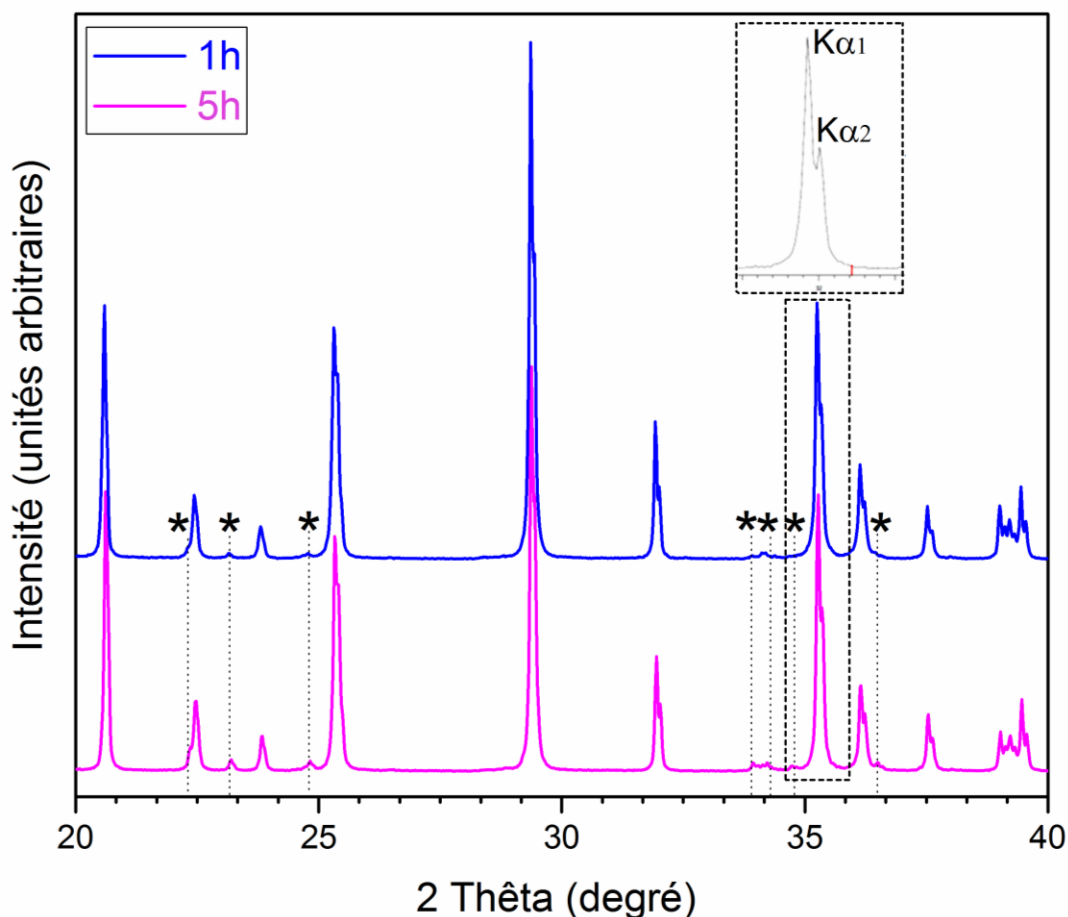


Figure 32. Diagrammes de DRX de $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisés durant 1h et 5h à 1100°C . L'étoile correspond à l'impureté Li_3PO_4 . En insert : le pic positionné sur 35.5 est agrandi et correspond au double pic partiellement séparé de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

Afin d'étudier l'effet de la durée de synthèse sur les propriétés électrochimiques de LFMP, les deux échantillons de $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisés durant 1h et 5h étaient chargés et déchargés à $C/10$. La Figure 34 présente les courbes galvanostatiques de charge/décharge obtenues. Les capacités de décharge enregistrées pour les synthèses de 1h et 5h sont très proches

et égales à 133 mAh/g et 136 mAh/g, respectivement. La même polarisation est observée pour les deux courbes pendant la charge et la décharge.

$\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisé durant 1h à 1100°C a une capacité comparable aux capacités reportées dans la littérature [149, 151] et à celle de l'échantillon de 5h. De plus, $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisé durant 1h présente un cycle de vie stable dont plus de 97% de la capacité est retenue durant 100 cycles (Figure 26). Pour ces raisons, la majorité des synthèses de LFMP étaient effectuées durant 1h. Ces résultats présentent une véritable preuve pour confirmer que la méthode de synthèse par fusion est une méthode simple et rapide.

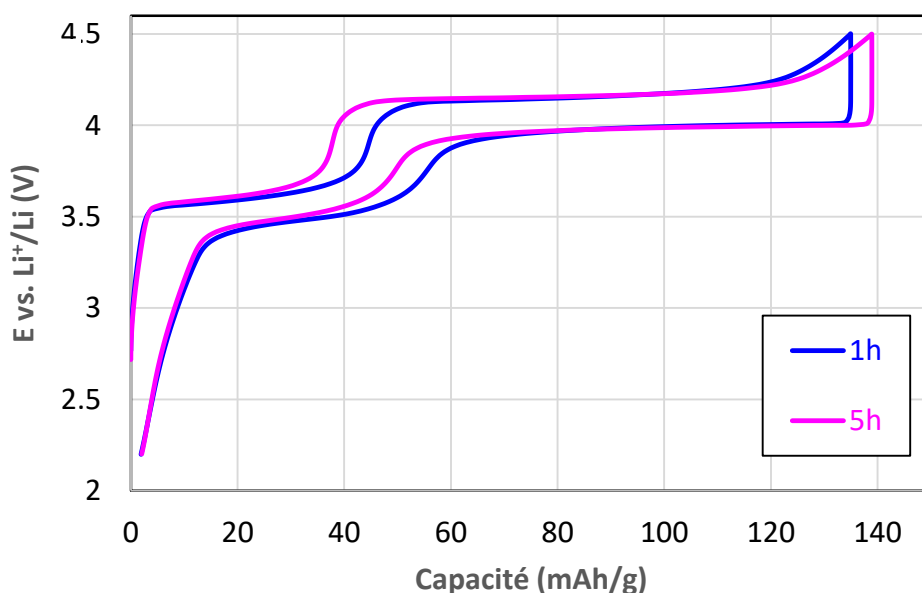


Figure 33. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisés durant 1h et 5h à 1100°C .

Composition chimique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

Dans ce travail, les échantillons de LFMP avec $x = 0.05, 0.25, 0.5, 0.66, 0.75, 0.8$ ont été synthétisés par fusion. Les principaux résultats électrochimiques de chaque composition de LFMP en termes de réversibilité de la capacité, de la puissance spécifique et de la densité d'énergie spécifique sont présentés dans le Tableau II.

Dans ce tableau, la densité de l'énergie spécifique (DE) a été déterminée à partir de l'aire sous la courbe de décharge (potentiel=f(capacité spécifique)) calculée à l'aide d'un calcul

d'intégrales. La puissance spécifique (P) a été calculée à partir de la densité d'énergie selon la formule suivante :

$$P(mW/g) = \frac{DE (mWs/g)}{\text{temps de décharge (s)}} \quad (12)$$

Tableau II. Tableau récapitulatif des résultats de capacités, puissance spécifique et densité d'énergie spécifique de LFMP/C pour un régime de C/10.

LFMP/C (synthétisés à 1100 °C)	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)	Puissance spécifique (mW/g)	Densité d'énergie spécifique (mWh/g)
LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO₄/C (atmosphère part. réd.)	157	151	58	521
LiFe_{0.75}Mn_{0.25}PO₄/C (atmosphère réd.)	155	154	61	549
LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C (atmosphère réd.)	148	145	63	537
LiFe_{0.34}Mn_{0.66}PO₄/C (atmosphère réd.)	146	144	65	553
LiFe_{0.25}Mn_{0.75}PO₄/C (atmosphère réd.)	142	138	65	512
LiFe_{0.2}Mn_{0.8}PO₄/C (atmosphère réd.)	142	137	67	537

D'après le Tableau II, en augmentant la quantité de Mn de 5% à 80% dans LFMP/C, la capacité diminue de 157 à 142 mAh/g. Ce résultat est attendu puisque, d'une part, le fer a plus d'affinité pour le carbone, donc il contribue à l'amélioration de la conductivité de LFMP/C [56]. D'autre part, l'effet de distorsion de Jahn-Teller engendré par les ions actifs de Mn³⁺ gêne la diffusion ionique de Li⁺ [63]. En outre, Budumuru et al. ont démontré qu'au voisinage de Mn, la barrière d'activation augmente, créant ainsi une barrière d'énergie (~0.15eV) pour la diffusion

de Li^+ [143]. Par conséquent, le ralentissement de la diffusion de Li^+ explique la perte de l'activité électrochimique des composés riches en Mn [145].

Les résultats de la puissance et de la densité d'énergie spécifiques de LFMP ($x= 0.05, 0.25, 0.5, 0.66, 0.75, 0.8$) sont présentés dans le Tableau II. Les valeurs sont proches et sont entre 58-67 mW/g pour la puissance spécifique et entre 512-553 mWh/g pour la densité d'énergie spécifique.

Cependant, expérimentalement, la composition $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ a la densité d'énergie la plus élevée (553 mWh/g) par rapport aux autres compositions de LFMP, atteignant environ 85% de sa densité d'énergie théorique (653 mWh/g).

Revêtement de carbone (*carbon coating*)

Le revêtement de carbone est nécessaire pour que les matériaux de LFMP deviennent des conducteurs électroniques. Afin d'améliorer la qualité de revêtement de carbone et les performances électrochimiques de LFMP, il faut optimiser la technique de revêtement.

Pour rappeler, le processus de revêtement de carbone consiste en deux étapes :

- Ajout du C durant un broyage contenu du matériau en présence de l'IPA comme solvant ;
- Un traitement thermique de 2h à 700 °C sous atmosphère inerte (N_2).

Une température plus élevée que 700 °C peut augmenter davantage la conductivité de revêtement de C, mais elle contribue également à la formation des impuretés [163]. De plus, une température de frittage inférieure à 500 °C, conduisent à l'apparition des ions Fe^{3+} dans la poudre LFMP [164]. Pour ces raisons, les températures de 650 °C et 700 °C sont souvent sélectionnées dans les études de synthèse et de traitement thermique de LFMP ($0 \leq x \leq 1$) [71, 165, 164].

Dans ce qui suit, on étudie l'impact de la quantité de carbone, de la durée de broyage et des sources de carbone sur les résultats électrochimiques de LFMP afin de pouvoir améliorer davantage la qualité du revêtement de carbone.

Quantités de carbone

Les différents pourcentages de β -lactose utilisés pour le revêtement de carbone de $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{P}$ sont 11%, 16% et 21%. L'effet de la variation du pourcentage de C sur les propriétés électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{P}$ est illustré dans la Figure 34. Les échantillons revêtus par 11% et 16% de β -lactose ont la même capacité de décharge (~ 142 mAh/g) et même polarisation au niveau des deux régions biphasiques. La région de la solution solide est plus large dans le cas d'un revêtement de 11% de carbone pour des raisons qui ne sont pas encore claires. Les pourcentages de C dans LFMP sont proches (voir Tableau III) et sont égaux à 2.42% et 2.57% pour les échantillons revêtus par 11% et 16% de β -lactose, respectivement.

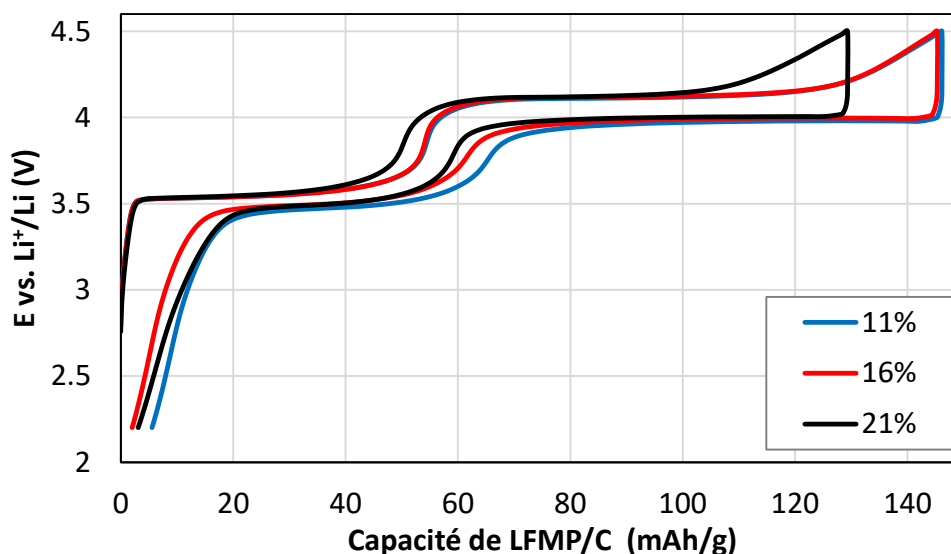


Figure 34. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ préparées à partir de différents pourcentages de carbone : 11%, 16% et 21% de β -lactose.

Cependant, un pourcentage plus élevé de carbone (21%) n'augmente pas la capacité de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ (126 mAh/g), comme le montre la Figure 34. En effet, une grande quantité de carbone dans l'échantillon forme une couche épaisse ou dure de carbone sur les particules de LFMP, ce qui empêche l'exposition de la surface à l'électrolyte et limite l'accès des ions Li^+ dans LFMP. De plus, l'augmentation de la quantité de carbone diminue la densité tapée (*tap density* en anglais), et par conséquent, la densité d'énergie volumique de la batterie [56, 166]. D'après le Tableau III, 4.37% est le pourcentage final du C obtenu pour l'échantillon revêtu initialement par 21% de β -lactose. Il est clair que 4.37% de carbone constitue une masse

morte (*dead mass* en anglais), conduisant à une perte de capacité de 4.37%, ce qui est défavorable pour le développement de matériaux commerciaux de haute performance [70].

Parmi les % de C testés, 11% semble être le meilleur choix par rapport à 16% et 21% puisqu'il assure la plus haute conductivité avec la plus faible masse morte possible.

Tableau III. Pourcentages de carbone dans $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ avant et après le processus de revêtement de C.

% de carbone ajouté dans $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$	% de carbone dans $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$
11% de β -lactose	2,42
16% de β -lactose	2,57
21% de β -lactose	4,37

Sources de carbone

Les sources de carbone utilisées pour le revêtement de carbone de LFMP sont le β -lactose (composé d'une molécule de β -D-galactose et d'une molécule de α/β -D-glucose), le polyéthylène (PE) (polymères d'éthylène de formule brute $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$) et la cellulose (constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-glucose). Les précurseurs de carbone choisis contiennent également de l'hydrogène qui joue le rôle d'un agent réducteur [56, 165, 167].

Pour le même % de carbone ajouté, l'échantillon recouvert par le PE présente la plus faible capacité de décharge (115 mAh/g) par rapport aux autres échantillons (126 mAh/g) (voir Figure 35). De plus, d'après le Tableau IV, cet échantillon contient le plus faible % de C dans le produit final (0.88%) par rapport aux autres échantillons dont 2.61% et 2.46% de C ont été détectés dans les échantillons contenant le β -lactose et la cellulose, respectivement. Cette perte de carbone, engendrée par l'évaporation de PE au cours du processus de revêtement de C, cause la diminution de la conductivité électronique, et par conséquent, la diminution de la capacité de l'échantillon.

Tableau IV. Tableau présentant l'effet de la source de carbone sur le pourcentage de C total dans $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ après le processus de revêtement de C.

Sources de carbone	% massique de carbone dans $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$
11% de β -lactose	2,61
11% de polyéthylène	0,88
11% de cellulose	2,46

Le glucose est souvent utilisé comme une source de C, car il génère une couche poreuse de carbone, ce qui facilite la pénétration de l'électrolyte et fournit des capacités de décharges élevées. Le β -lactose est aussi une source de C intéressante, de bas prix et il est utilisé pour la production en masse de C- LiFePO_4 [56, 70, 165].

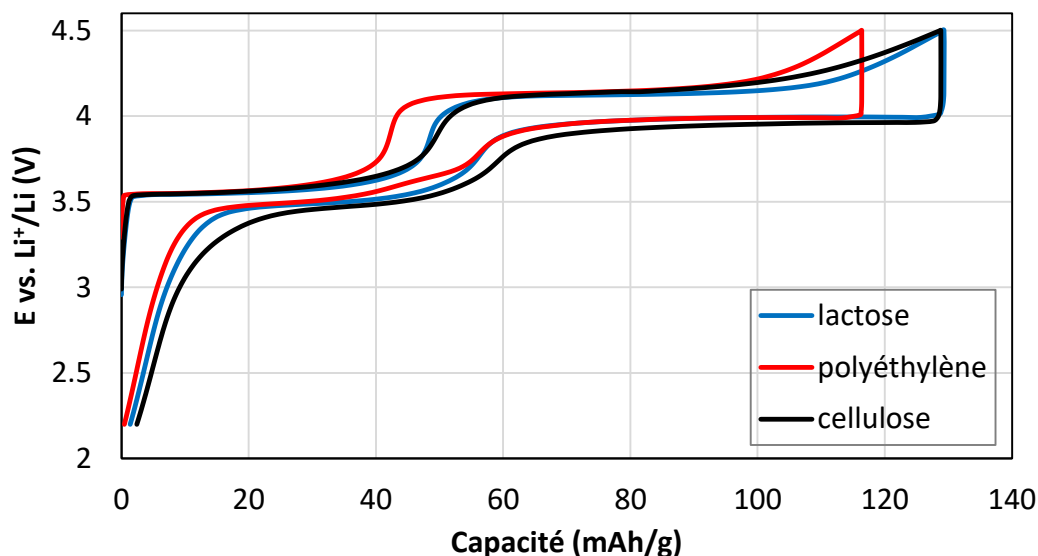


Figure 35. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ préparées à partir de différentes sources de carbone : le β -lactose, le polyéthylène et la cellulose.

Durée de broyage

Pour étudier l'impact de la durée du broyage, on a broyé l'échantillon en présence de β -lactose (source de carbone) pendant une heure et trois heures. La Figure 36 montre les courbes galvanostatiques de chaque échantillon pour les deux durées de broyage étudiées. Les capacités de décharge obtenues pour les premiers cycles des deux échantillons sont très proches

et sont égales à 143 mAh/g et 141 mAh/g pour une heure et trois heures de broyage, respectivement. Par conséquent, dans les études futures une durée d'une heure de broyage devrait suffire pour avoir un revêtement de la même qualité que celle de 3 heures.

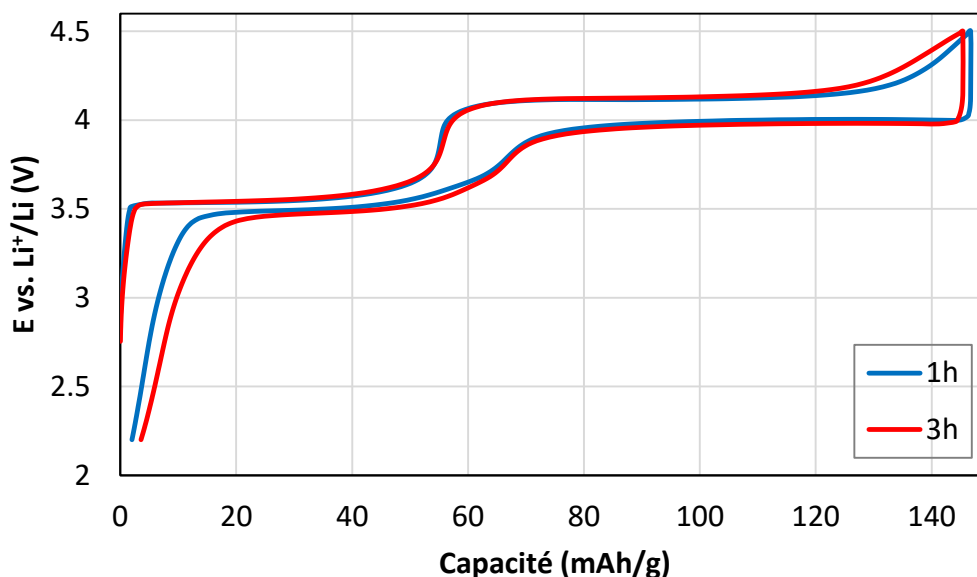


Figure 36. Courbes galvanostatiques de $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4/\text{C}$ dont le processus de broyage de revêtement de carbone a duré soit 1h ou 3h.

Conclusions

Les paramètres de synthèse de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) tels que les conditions de synthèse, la composition chimique des matériaux, la source des réactifs (commerciaux de haute pureté ou des minerais de base) et la procédure de revêtement de carbone ont un grand effet sur la pureté et les propriétés électrochimiques des matériaux synthétisés.

D'après les résultats de la DRX, les principales impuretés qui existent dans les échantillons de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ sont $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ et Li_3PO_4 . Ces impuretés dépendent peu de la composition chimique, mais surtout de la température de synthèse et de la source des réactifs. Ainsi, à 1000 °C, les impuretés qui apparaissent dans $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ sont le $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ et aussi le $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ qui est seulement présent dans les échantillons riches en Fe.

Toutefois, à une température plus élevée (c.-à-d., à 1100 °C), l'impureté Li_3PO_4 , existe dans tous les échantillons de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ avec $x=0.25$; 0.50, et 0.75.

Au niveau de l'analyse électrochimique, la variation des conditions de synthèse comme l'atmosphère, la température, la durée de synthèse n'a pas un grand effet sur les capacités électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ et donc sur sa densité d'énergie. Néanmoins, le phénomène d'hystérèse qui apparaît pour certains échantillons durant la décharge dépend des conditions de synthèse. Par exemple, une température élevée de 1100 °C ou une atmosphère réductrice peut augmenter davantage l'apparition de l'hystérèse. D'après les résultats obtenus, l'hystérèse n'a pas d'effet sur la capacité et la rétention de la capacité durant 100 cycles de charges/décharges à C/10. Une étude plus approfondie, en utilisant, par exemple, les techniques de DRX in situ et de titration potentiostatique intermittente (PITT), peut être utile pour investiguer davantage l'effet de l'hystérèse sur la performance électrochimique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

Les échantillons de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ étaient également synthétisés à partir de minerai de manganèse, qui est une source non pure et beaucoup moins chère que la source commerciale utilisée pour les autres échantillons. On a étudié l'effet de la température et de l'atmosphère sur la pureté des matériaux synthétisés. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de synthétiser $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ de bonne qualité à partir d'une source de minerai. En effet, on a trouvé que $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ synthétisé à 1100 °C à partir d'une source de minerai présente les impuretés de $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ et Li_3PO_4 , qui sont les mêmes qui existent dans les échantillons synthétisés à partir d'une source pure de manganèse. D'autre part, les premiers résultats électrochimiques obtenus pour $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$, synthétisé à partir de minerai de manganèse, présentent une faible capacité ($124 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) par rapport à celle de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ ($153 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) synthétisé dans les mêmes conditions à partir d'une source pure.

Les premiers résultats obtenus sur la qualité et l'électrochimie des matériaux synthétisés à partir de minerai de manganèse sont prometteurs. Par conséquent, en optimisant la méthode et les conditions de synthèse, on peut espérer obtenir des matériaux de haute qualité et de hautes performances électrochimiques comparables à celles des matériaux obtenus à partir de sources pures.

Conclusions

Dans ce mémoire, on s'intéresse à la synthèse et la caractérisation des matériaux de cathode vu leur impact important sur le prix et la densité d'énergie des batteries lithium-ion. En particulier, on s'intéresse aux matériaux de cathode de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) qui sont connus pour être non toxiques, stables thermiquement et pour offrir une haute densité d'énergie théorique avec un coût assez faible. La méthode de synthèse peut davantage abaisser les prix de production des matériaux de cathode. D'où l'intérêt de ce travail d'étudier les matériaux de cathode de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ synthétisés, pour la première fois, par fusion qui est une méthode simple, rapide et de faible coût par rapport aux autres méthodes de synthèse actuellement utilisées (par exemple, la synthèse par voie solide).

La méthode de synthèse par voie solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans les laboratoires académiques et à l'échelle industrielle. Pour cette raison, on l'a adopté dans ce travail pour valider la méthode de synthèse par fusion en comparant la pureté et les propriétés électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) synthétisés par voie solide et par fusion. Après l'étape de synthèse par les deux méthodes, les matériaux obtenus subissent le même protocole de réduction de la taille des particules. Les résultats présentés dans le chapitre III montrent que les solutions solides obtenues sont de hautes puretés et de hautes performances électrochimiques. En effet, la rétention de la capacité de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ et sa capacité à se charger/décharger à différentes densités de courant sont similaires pour les deux méthodes et sont proches des résultats rapportés dans la littérature. Cependant, $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ synthétisé par fusion présente une capacité de décharge plus élevée que celle synthétisée par voie solide. Les résultats fructueux de la méthode de synthèse par fusion, nous ont incité à exploiter davantage cette méthode par l'optimisation de ces paramètres de synthèse afin de produire des matériaux de cathode de très haute pureté, cristallinité et densité d'énergie. En effet, les paramètres de synthèse tels que la composition chimique des matériaux, la source des réactifs (commerciaux de haute pureté ou des minerais de base), les conditions de synthèse (température, durée, atmosphère) et la procédure de revêtement de carbone ont un grand impact sur les propriétés des matériaux produits.

Ainsi, la température de synthèse a plus d'effet sur la nature des impuretés que sur la performance électrochimique d'une électrode $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. Contrairement à la température, la variation de la durée de synthèse ne contribue pas à l'apparition de nouvelles impuretés, mais, elle influence la capacité de décharge de la batterie $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. Quant à la composition chimique, on a trouvé qu'en augmentant le pourcentage de Mn dans le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.05, 0.25, 0.5, 0.66, 0.75, 0.8$), la capacité de décharge diminue et la puissance augmente. La composition $\text{LiFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$ présente la densité d'énergie la plus élevée (~85% de la densité d'énergie théorique) par rapport aux autres compositions de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

En général, les conditions de synthèse de la méthode de synthèse par fusion ont plus d'effet sur la pureté alors que la composition chimique et la méthode de revêtement de carbone ont plus d'impact sur les propriétés électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ était aussi synthétisé dans ce travail à partir du minerai de manganèse qui est une source non pure et peu coûteuse. Les échantillons obtenus sont de haute cristallinité et de bonne qualité. De plus, ils présentent les mêmes impuretés ($\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ et (Li_3PO_4) qui existent dans les échantillons synthétisés à partir d'une source pure. Notre équipe a démontré auparavant [72] qu'il est possible de synthétiser LFP avec une haute qualité et bonne propriété électrochimique par la méthode de fusion et à partir d'une source de minerais. Ce qui confirme de plus la fiabilité et le faible coût de cette méthode. Par conséquent, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ synthétisé à partir de minerai de manganèse pourrait également être produit avec haute qualité et bons résultats électrochimiques. Dans ce travail, on s'est plus concentré sur l'amélioration de la qualité des matériaux, dans le but d'obtenir des matériaux de très haute qualité avant de passer aux analyses électrochimiques. Dans le futur travail, on peut faire un prétraitement de la source non pure et optimiser encore les paramètres de synthèse. De plus, il sera aussi utile d'étudier les performances électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ pour achever la caractérisation de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ synthétisé par fusion et à partir d'une source de minerais.

Par ailleurs, pour certains échantillons on observe un phénomène d'hystérèse durant la décharge qui dépend des conditions de synthèse comme la température et l'atmosphère. Cependant, en variant la température ou l'atmosphère de synthèse, la capacité de décharge et la rétention de la capacité durant 100 cycles de charges/décharges ne changent pas. L'étude du phénomène d'hystérèse peut constituer un point d'étude intéressant. Une profonde investigation

de ses origines et de son impact sur les performances électrochimiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ peut être réalisée, par exemple, par les techniques de DRX in situ et de titration potentiostatique intermittente (PITT).

Le futur travail peut inclure aussi des études approfondies sur la qualité des matériaux et sur les anomalies structurales qui peuvent exister à haute température.

Ainsi, il existe, peut-être, des impuretés dans les échantillons qui ne sont pas détectées par la technique de DRX. Ces impuretés peuvent avoir une influence sur la performance électrochimique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. Par conséquent, leur détection aide à comprendre leurs origines et à améliorer la qualité de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ produit. En effet, la détection et la visualisation des impuretés peuvent être réalisées par une analyse plus poussée à l'aide des techniques de cartographie avancées (*advanced mapping techniques*) telles que les cartographies de Raman, de spectroscopie d'énergie dispersive et de micro fluorescence à Rayons X [168, 169].

D'autre part, la diffraction des neutrons est une technique similaire à la DRX, elles permettent de fournir des informations complémentaires. Dans ce travail, la diffraction des neutrons aidera à étudier la position du Li dans les phases intermédiaires, puisque Li est trop léger et n'est pas bien visible avec la DRX. Une étude plus approfondie par diffraction des neutrons de la structure de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ pourrait être utile pour examiner les anomalies structurales, si elles existent, suite à une synthèse par fusion à très haute température. Une synthèse à basse température peut causer des substitutions d'anti-sites [134, 135]. Par conséquent, la comparaison des résultats structuraux pour les différentes températures peut compléter la comparaison des deux méthodes de synthèse par voie solide et par fusion.

Les résultats prometteurs de la synthèse par fusion, présentés dans ce travail, ouvrent la porte à de nouvelles perspectives pour la production à grande échelle de matériaux de cathode à hauts potentiels. La méthode de synthèse par fusion est capable de concurrencer avec les méthodes de synthèse actuellement utilisées pour la production à grande échelle.

Bibliographie

- [1] «Tracking clean energy progress 2017,» IEA, Paris, 2017.
- [2] H. Ibrahima, A. Ilinca et J. Perron, «Energy storage systems— Characteristics and comparaisons,» *ScienceDirect*, vol. 12, pp. 1221-1250, 2008.
- [3] E. Graham-Rowe, B. Gardner, C. Abraham, S. Skippon, H. Dittmar, R. Hutchins et J. Stannard, «Mainstream consumers driving plug-in battery-electric and plug-in hybrid electric cars: A qualitative analysis of responses and evaluations,» *Transportation Research Part A*, vol. 46, pp. 140-153, 2012.
- [4] A. Poullikkas, «Sustainable options for electric vehicle technologies,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, pp. 1277-1287, 2015.
- [5] J. B. Goodenough et Y. Kim, «Challenges for rechargeable Li batteries,» *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 587-603, 2010.
- [6] J.-M. Tarascon et M. Armand, «Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,» *Nature*, vol. 414, pp. 359-367, 2001.
- [7] M. Armand et J.-M. Tarascon, «Building better batteries,» *Nature*, vol. 451, pp. 652-656, 2008.
- [8] *Electrochemistry Dictionary and Encyclopedia*, The Electrochemical Society, 2014.
- [9] «Lithium ion battery market to reach USD 109.72 billion by 2026,» Reports and data, 18 march 2019. [En ligne]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/03/18/1756530/0/en/Lithium-Ion-Battery-Market-To-Reach-USD-109-72-Billion-By->

2026.html?fbclid=IwAR2xbYGbRAN9e1QslTuCkw3f-FHfjQQjvc21P8HH5Z9Xc75SPTSdwwGmB4E. [Accès le 11 06 2019].

- [10] H. H. Girault, *Electrochimie Physique et Analytique*, PPUR presses polytechniques, 2007, p. 572.
- [11] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee et G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and future,» *Materials Today*, vol. 18, pp. 252-264, 2015.
- [12] S. Terny et M. A. Frechero, «Study of phosphate polyanion electrodes and their performance with glassy electrolytes: potential application in lithium ion solid-state batteries.,» *Advanced Electrode Materials*, pp. 321-354, 2016.
- [13] T. Sasaki, Y. Ukyo et P. Novák, «Memory effect in a lithium-ion battery,» *Nature Materials*, vol. 12, p. 569, 2013.
- [14] M. S. Islam et C. A. J. Fisher, «Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties,» *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 185-204, 2014.
- [15] J. B. Goodenough et K.-S. Park, «The Li-ion rechargeable battery: a perspective,» *Journal of the American Society*, vol. 135, p. 1167–1176, 2013.
- [16] G. N. Lewis et F. G. Kbybs, «The potential of the lithium electrode,» *American Chemical Society*, vol. 35, pp. 340-344, 1913.
- [17] «How do lithium batteries work,» Battery university, [En ligne]. Available: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries. [Accès le 06 2019].
- [18] M. S. Whittingham, «Intercalation chemistry and energy storage,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 29, pp. 303-310, 1979.
- [19] M. S. Whittingham, «Lithium batteries and cathode materials,» *American Chemical Society : Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4271-4301, 2004.
- [20] B. Scrosati, «History of lithium batteries,» *Jouranl of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1623-1630, 2011.

- [21] M. S. Whittingham, «Electrical energy storage and intercalation chemistry,» *Science*, vol. 192, pp. 1126-1127.
- [22] E. Peled, «The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems--The solid electrolyte interphase model,» *Journal of the Electrochemical Society : Electrochemical Science and Technology*, vol. 126, pp. 2047-2051, 1979.
- [23] E. Peled et S. Menkin, «Review—SEI: Past, present and future,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, pp. A1703-A1719, 2017.
- [24] F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudouin, J. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuisen, E. de Beer et P. Notten, «In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells,» *Journal of Power Sources*, pp. 918-921, 1999.
- [25] M. Armand et J. D. M. Chabagno, «Extended abstract of the second international meeting on solid electroclytes,» St Andrews, Scotland, 1978.
- [26] M. Armand, J. Chabagno et D. M., «Fast ion conduction in solids,» chez *Elsevier*, New York, 1979.
- [27] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, J. N. Carides et J. V. Waszczak, «Topochemical reactions of rutile related structures with lithium,» *Materials Research Bulletin*, vol. 13, pp. 1395-1402, 1978.
- [28] M. Lazzari et B. Scrosati, «A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes,» *The Electrochemical Society: Accelerated brief communication*, pp. 773-774, 1980.
- [29] M. Thackeray, W. David, P. Bruce et J. Goodenough, «Lithium insertion into maganese spinels,» *Materials Research Bulletin*, vol. 18, pp. 461-472, 1983.
- [30] A. K. Padhi, K. Nanjundaswamy et J. B. Goodenough, «Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 1188-1194, 1997.

- [31] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman et J. Goodenough, « Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density,» *Materials Research Bulletin*, vol. 15, pp. 783-789, 1980.
- [32] J. W. Fergus, «Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 939-954, 2010.
- [33] A. R. Armstrong et P. G. Bruce, «Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries,» *Letters to Nature*, vol. 381, pp. 499-500, 1996.
- [34] C. F., P. Gravereau et C. Delmas, «A new variety of LiMnO , with a layered structure,» *Solid State Ionics*, vol. 89, pp. 197-202, 1996.
- [35] H. XIA, Y. Menh, L. LU et G. CEDER, «Electrochemical behavior and Li diffusion study of LiCoO_2 thin film electrodes prepared by PLD,» *Advanced Materials for Micro-and Nano-systems*, 2007.
- [36] X. Shi, C. Wang, X. Ma et J. Suna, «Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary battery,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, pp. 780-783, 2009.
- [37] J. Zhao, Z. Wang, J. Wang, H. Guo, X. Li, W. Gui, N. Chen et G. Yan, «Anchoring K^+ in Li^+ sites of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material to suppress its structural degradation during high-voltage cycling,» *Energy Technology*.
- [38] Y. Ito et Y. Ukyo, «Performance of LiNiCoO_2 materials for advanced lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 146, pp. 39-44, 2005.
- [39] M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, J. Xiao, A. Genc, K. T. S. Amine, D. R. Baer, J.-G. Zhang, N. D. Browning, J. Liu et C. Wang, «Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries,» *ACS NANO*, vol. 7, pp. 760-767, 2013.
- [40] B. e. a. Ammundsen, *proc. int. symp. electrochem. soc.*, pp. 57-67, 2000.

- [41] K.-S. Lee, S.-T. Myung, J.-S. Moon et Y.-K. Sun, «Particle size effect of Li[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ prepared by co-precipitation,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 6033-6037, 2008.
- [42] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, M.-H. Kim et J. Prakash, «Synthesis and characterization of Li[(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.8}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_{0.2}]O₂ with the microscale core-shell structure as the positive electrode material for lithium batteries,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 13411-13418, 2005.
- [43] N. Yabuuchi et T. Ohzuku, «Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, pp. 171-174, 2003.
- [44] D. Guyomard et J. Tarascon, «The carbon/Li_{1-x}Mn₂O₄ system,» *Solid State Ionics*, vol. 69, pp. 222-237, 1994.
- [45] Y. Xulai, X. Junlong, L. Xu, W. Tao, P. Wen et X. Jia, «Performance improvement and failure mechanism of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite cells with biphenyl additive,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 24373-24381, 2014.
- [46] T. Aoshima, K. Okahara, C. Kiyohara et K. Shizuka, «Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature,» *Journal of Power Sources*, pp. 377-380, 2001.
- [47] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Moller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler et A. Hammouche, «Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 269-281, 2005.
- [48] M. Saulnier, A. Auclair, G. Liang et S. Schougaard, «Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials».
- [49] S. M. Oh, H. G. Jung, C. S. Yoon, S. Myung, Z. Chen, K. Amine et Y. K. Sun, «Enhanced electrochemical performance of carbon-LiMn_{1-x}FexPO₄

- nanocomposite cathode for lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6924-6928, 2011.
- [50] M. Jo, H. Yoo, Y. S. Jung et J. Cho, «Carbon-coated nanoclustered $\text{LiMn}_{0.71}\text{Fe}_{0.29}\text{PO}_4$ cathode for lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 216, pp. 162-168, 2012.
- [51] G. Amatucci, A. Du Pasquier, A. Blyr, T. Zheng et J.-M. Tarascon, «The elevated temperature performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system: failure and solutions,» *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 255-271, 1999.
- [52] S. Komaba, B. Kaplan, T. Ohtsuka, Y. Kataoka, N. Kumagai et H. Groul, «Inorganic electrolyte additives to suppress the degradation of graphite anodes by dissolved $\text{Mn}(\text{II})$ for lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, pp. 378-382, 2003.
- [53] A. Manthiram, A. V. Murugan, A. Sarkar et T. Muraliganth, «Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion,» *Energy & Environmental Science*, vol. 621, pp. 621-638, 2008.
- [54] J. B. Goodenough et Y. Kim, «Challenges for rechargeable Li batteries,» *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 587-603, 2010.
- [55] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada et J. B. Goodenough, «Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates,» *The Electrochemical Society*, vol. 144, p. 1609, 1997.
- [56] A. Mauger et M. C. Julien, «Olivine positive electrodes for Li-ion batteries: status and perspectives,» *Batteries*, vol. 4, pp. 1-32, 2018.
- [57] M. Armand, M. Gauthier, J.-F. Magnan et N. Ravet, «Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size,» *Patent Application Publication*, 2004.
- [58] N. Ravet, Y. Chouinard, J. Magnan, S. Besner, M. Gauthier et M. Armand, «Electroactivity of natural and synthetic triphylite,» *Journal of Power Sources*, pp. 503-507, 2001.

- [59] C. Liu, Z. G. Neale et G. Cao, «Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries,» *Materials Today*, vol. 19, pp. 109-123, 2016.
- [60] A. Gutierrez, N. A. Benedek et A. Manthiram, «Crystal-chemical guide for understanding redox energy variations of $M^{2+/3+}$ couples in polyanion cathodes for lithium-ion batteries,» *Chemistry of Materials*, pp. 4010-4016, 2013.
- [61] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon et C. Masquelier, «Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn$) electrode materials,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. A913-A921, 2005.
- [62] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee et S. Madhavi, « $LiMnPO_4$ – A next generation cathode material for lithium-ion batteries,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, p. 3518, 2013.
- [63] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama et R. Kanno, «Electrochemical, magnetic, and structural investigation of the $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ olivine phases,» *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 804-813, 2006.
- [64] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter et Y.-M. Chiang, «Strain accommodation during phase transformations in olivine-based cathodes as a materials selection criterion for high-power rechargeable batteries,» *Advanced Functional Materials*, vol. 17, pp. 1115-1123, 2007.
- [65] L. Wang, F. Zhou et G. Ceder, «Ab initio study of the surface properties and nanoscale effects of $LiMnPO_4$,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6, pp. A94-A96, 2008.
- [66] T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono et I. Exnar, «Effect of particle size on $LiMnPO_4$ cathodes,» *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 949-953, 2007.

- [67] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon et C. Masquelier, «One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO₄ powders,» *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 93-99, 2004.
- [68] J. Fan, Y. Yu, Y. Wang, Q.-H. Wu, M. Zheng et Q. Dong, «Nonaqueous synthesis of nano-sized LiMnPO₄@C as a cathode material for high performance lithium ion batteries,» *Electrochimica Acta*, vol. 194, pp. 52-58, 2016.
- [69] A. Yamada et S.-C. Chung, «Crystal chemistry of the olivine-type Li(MnyFe_{1-y})PO₄ and (MnyFe_{1-y})PO₄ as possible 4 V cathode materials for lithium batteries,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. A960-A967, 2001.
- [70] J. Wang et X. Sun, «Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries,» *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 5163-5185, 2012.
- [71] M. Talebi-Esfandarani, S. Rousselot, M. Gauthier, P. Sauriol, M. Duttine, A. Wattiaux, Y. Liu, A. X. Sun, G. Liang et M. Dollé, «Control of the LiFePO₄ electrochemical properties using low-cost iron precursor in a melt process,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, p. 3481–3490, 2016.
- [72] M. Talebi-Esfandarani, S. Rousselot, M. Gauthier, P. Sauriol, G. Liang et M. Dollé, «LiFePO₄ synthesized via melt synthesis using low-cost iron precursors,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, pp. 1821-1829, 2016.
- [73] M. Gauthier, C. Michot, N. Ravet, M. Duchesneau, J. Dufour, G. Liang, J. Wontcheu, L. Gauthier et D. D. MacNeil, «Melt casting LiFePO₄ I. Synthesis and characterization,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. A453-A462, 2010.
- [74] D. D. MacNeil, L. Devigne, C. Michot, I. Rodrigues, G. Liang et M. Gauthier, «Melt casting LiFePO₄ II. Particle size reduction and

- electrochemical evaluation,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. A463-A468, 2010.
- [75] C. Suryanarayana, «Mechanical alloying and milling,» *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [76] Q. Li, F. Zheng, Y. Huang, X. Zhang, Q. Wu, D. Fu, J. Zhang, Jinchao et H. Wang, «Surfactants assisted synthesis of nano-LiFePO₄/C composite as cathode materials for lithium-ion batteries,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 2025-2035, 2015.
- [77] N. P. Pieczonka, L. Zhongyi, H. Ashfia et J.-H. Kim, «Comparative study of LiMnPO₄/C cathodes synthesized by polyol and solid-state reaction methods for Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 230, pp. 122-129, 2013.
- [78] M. Amemiya, «Sublimation of oxygen and lithium from Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ during heat-treatment,» *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 34, pp. 3405-3417, 1972.
- [79] S. Rousselot, «Schéma de l'assemblage d'une pile bouton, LCES,» Université de Montréal, Montréal, Canada, 2016.
- [80] W. H. Bragg et W. L. Bragg, «The reflection of X-rays by crystals,» *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, pp. 428-438, 1913.
- [81] D. A. Skoog, F. J. Holler et T. A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, de boeck, 2003.
- [82] C. Simand, «CultureSciences-Physique,» 01 11 2007. [En ligne]. Available: <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/imagerie-medicale-radiographie-principe.xml#ref2>. [Accès le 03 03 2019].
- [83] M. Vickers, B. Barber et C. Best, «DoITPoMS,» UK Centre for Materials Education and the Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, [En ligne]. Available: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/production.php>. [Accès le 20 08 2020].

- [84] P. Gravereau, «Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres,» 2012. [En ligne]. Available: <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/document>.
- [85] H. P. Klug, L. E. Alexander, R. W. Cheary et A. A. Coelho, 1974-1992. [En ligne]. Available: <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx9.html>.
- [86] L. E. Smart et E. A. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*, 4th ed. éd., CRC Press, 2012.
- [87] R. E. Smallman et A. H. W. Ngan, *Characterization and analysis, Modern physical metallurgy*, 2014.
- [88] F. Serna, J. Lagneau et J.-M. Carpentier, «Diffraction des rayons X et catalyse,» Centre de recherche de l'industrie Belge de la céramique, [En ligne]. Available: <http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf>. [Accès le 06 03 2019].
- [89] A. Le Bail, H. Duroy et J. L. Fourquet, «Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction,» *Materials Research Bulletin*, vol. 88, pp. 447-452, 1988.
- [90] J. Rodriguez-Carvajal, «FULLPROF: A program for rietveld refinement and pattern matching analysis.,» chez *Proceedings of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the international Union of Crystallography*, Toulouse France, 1990.
- [91] T. Rosine et I. J. Rodriguez-Carvajal, «A windows tool for powder diffraction patterns analysis,» chez *7th European Powder Diffraction Conference*, 2000.
- [92] L. Wen, X. Hu, H. Luo, F. Li et H. Cheng, «Open-pore LiFePO₄/C microspheres with high volumetric energy density for lithium ion batteries,» *Particuology*, vol. 22, pp. 24-29, 2015.
- [93] A. Cao et A. Manthiram, «Shape-controlled synthesis of high tap density cathode oxides for lithium ion batteries,» vol. 14, pp. 6724-6728, 2012.

- [94] E. Ray F., «An introduction to TEM, SEM, and AEM,» chez *Physical Principles of Electron Microscopy*, Canada, Springer, p. 174.
- [95] B. Hafner, «Scanning electron microscopy primer,» University of Minnesota, 16 4 2007. [En ligne]. Available: http://www.charfac.umn.edu/sem_primer.pdf. [Accès le 07 03 2019].
- [96] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott et D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer, 2017.
- [97] D. C. Joy et B. a. o. J. Ford, «Scanning electron microscope,» Encyclopaedia Britannica, inc., 30 01 2019. [En ligne]. Available: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. [Accès le 30 09 2019].
- [98] D. Tuggle, L. W. Swanson et J. Orloff, «Application of a thermal field emission source for high resolution, high current e-beam microprobes,» *Journal of Vacuum Sciences & Technology*, vol. 16, pp. 1699- 1703, 1979.
- [99] L. W. Swanson et N. A. Martin, «Field electron cathode stability studies: Zirconium/tungsten thermal-field cathode,» *Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. 2029- 2050, 1975.
- [100] W. P. Dyke et W. W. Dolan, «Field Emission,» chez *Advances in electronics and electron physics*, vol. 8, L. Marton, Éd., Academic press, 1956, pp. 89-185.
- [101] M. E. Good R.H., «Field emission,» chez *Electron-emission gas discharges*, vol. 4, Springer, Berlin, Heidelberg, 1956, pp. 176-231.
- [102] P. Gill, S. Sauerbrunn et M. Reading, *Journal of Thermal Analysis*, 1993.
- [103] T. W. Tong, *Thermal conductivity*, Western Hemisphere: Technomic, 1994.
- [104] «EAG LABORATORIES,» A eurofins company, [En ligne]. Available: <http://www.eaglabs.fr/cm/analyse-thermique.html>. [Accès le 08 03 2019].

- [105] «Calnesis,» calnesis SAS, [En ligne]. Available: <https://calnesis.com/atg-analyse-thermogravimetrique/>. [Accès le 08 03 2019].
- [106] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, «Adsorption of gases in multimolecular layers,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [107] P. M. V. Raja et A. R. Barron, «Physical Methods in Chemistry and Nano Science,» chez *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles*.
- [108] «Particle analytical,» Analysis for the Pharmaceutical Industry, [En ligne]. Available: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>. [Accès le 11 03 2019].
- [109] H. G. Merkus, Particle size measurements : fundamentals, practice, quality., vol. 17, Springer Science & business Media, 2009.
- [110] G. Mie, «Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,» *Annalen Der Physik*, vol. 3, pp. 377-445, 1908.
- [111] C. F. Bohren et D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, New York, 1983.
- [112] «mastersizer 3000,» Malvern Panalytical, [En ligne]. Available: https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000?gclid=CjwKCAjw96fkBRA2EiwAKZjFTZBWeyIzc7QRFOxVCuzUX_JaawECIii4j3ZCrFigzKq6E5HVIZgw4xoC3BsQAvD_BwE. [Accès le 14 03 2019].
- [113] G. L. G. J. M. U. & S. M. J. Eshel, «Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis,» *Soil Science Society of America Journal*, vol. 3, 2004.
- [114] J. Bodycomb, «Horiba scientific,» 03 2012. [En ligne]. Available: [https://www.bing.com/videos/search?q=Laser+Diffraction+Particle+Sizing&&view=detail&mid=E4F2D16751CABCCEE003E4F2D16751CABCCEE003&&FORM=VRDGAR&ru=%2Fvideos%2Fsearch%3Fq%3DLaser%](https://www.bing.com/videos/search?q=Laser+Diffraction+Particle+Sizing&&view=detail&mid=E4F2D16751CABCCEE003E4F2D16751CABCCEE003&&FORM=VRDGAR&ru=%2Fvideos%2Fsearch%3Fq%3DLaser%2F)

- 2BDiffraction%2BParticle%2BSizing%26FORM%3DHDRSC3. [Accès le 02 09 2020].
- [115] «Leco empowering results,» Leco France, [En ligne]. Available: <https://fr.leco-europe.com/product/832-series-sulfur-carbon/>. [Accès le 08 04 2019].
- [116] «Méthode d'analyse,» Centre d'expertise en analyse environnementale du québec, 10 10 2006. [En ligne]. Available: <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf>. [Accès le 08 04 2019].
- [117] W. Weppner et R. A. Huggins, «Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 124, pp. 1569-1578, 1977.
- [118] «Metrohm Autolab B.V. Technique, galvanostatic intermittent titration,» Metrohm, 20 03 2014. [En ligne]. Available: https://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_BAT03.pdf. [Accès le 15 03 2019].
- [119] E. Graham-Rowe, B. Gardner, C. Abraham, S. Skippon, H. Dittmar, R. Hutchins et J. Stannard, «Mainstream consumers driving plug-in battery-electric and plug-in hybrid electric cars: A qualitative analysis of responses and evaluations,» *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, vol. 46, p. 140–153, 2012.
- [120] N. Nitta, F. Wu, J. Tae Lee et G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and future,» *Materials Today*, vol. 18, pp. 252-264, 2015.
- [121] J.-M. Tarascon et M. Armand, «Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,» *Nature*, vol. 414, pp. 359-367, 2001.
- [122] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy et J. B. Goodenough, «Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries,» *The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 1188-1194, 1997.

- [123] S.-Y. Chung, J. T. Bloking et Y.-M. Chiang, «Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes,» *Nature Materials*, vol. 1, pp. 123-128, 2002.
- [124] L. Chen, E. Dilella, A. Paolella, G. Bertoni, A. Ansaldi, M. Colombo, S. Marras, B. Scrosati, L. Manna et S. Monaco, «Relevance of LiPF₆ as etching agent of LiMnPO₄ colloidal nanocrystals for high rate performing Li-ion battery cathodes,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, pp. 4069-4075, 2016.
- [125] J. Kim, D.-H. Seo, S.-W. Kim, Y.-U. Park et K. Kang, «Mn based olivine electrode material with high power and energy,» *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 1305 - 1307, 2010.
- [126] G. Cheng, P. Zuo, L. Wang, W. Shi, Y. Ma, C. Du, X. Cheng, Y. Gao et G. Yin, «High-performance carbon-coated LiMnPO₄ nanocomposites by facile two-step solid-state synthesis for lithium-ion battery,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 19, pp. 281- 288, 2014.
- [127] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee et S. Madhavi, «LiMnPO₄ – A next generation cathode material for lithium-ion batteries,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 3518-3539, 2013.
- [128] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama et R. Kanno, «Comparative kinetic study of olivine Li_xMPO₄ (M= Fe, Mn),» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, pp. A1352-A1356, 2004.
- [129] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, K. Itoh, M. Yonemura et T. Kamiyama, «Electrochemical, magnetic, and structural investigation of the Li_x(M_yFe_{1-y})PO₄ olivine phases,» *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 804- 813, 2006.
- [130] N. Meethong, H.-Y. Shadow Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter et Y.-M. Chiang, «Strain accommodation during phase transformations in olivine-based cathodes as a materials selection criterion for high-power rechargeable batteries,» *Advanced Functional Materials*, vol. 17, pp. 1115-1123, 2007.

- [131] H. Li et H. Zhou, «Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future,» *Chemical Communications*, vol. 48, pp. 1201-1217, 2012.
- [132] G. Li, H. Azuma et M. Tohda, «Optimized $\text{LiMnyFe}_{1-y}\text{PO}_4$ as the cathode for lithium,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A743-A747, 2002.
- [133] H. Xu, J. Zong, F. Ding, Z.-w. Lu, W. Li et X.-j. Liu, «Effects of Fe^{2+} ion doping on LiMnPO_4 nanomaterial for lithium ion batteries,» *RCS Advances*, vol. 6, pp. 27164-27169, 2016.
- [134] H. Fang, Z. Pan, L. Li, Y. Yang, G. Yan, G. Li et S. Wei, «The possibility of manganese disorder in LiMnPO_4 and its effect on the electrochemical activity,» *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 1071-1073, 2008.
- [135] J. Chen et M. S. Whittingham, «Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate,» *Electrochemistry Communications*, vol. 8, p. 855–858, 2006.
- [136] W. Kasprzak, D. Li, G. S. Patience, P. Sauriol, H. Villazón Amarís, M. Dollé, M. Gauthier, S. Rousselot, M. Talebi-Esfandarani, T. Bibienne, X. Sun, Y. Liu et G. Liang, «Using induction melting to make lithium-ion battery material,» *Advanced Materials and Processes*, vol. 175, p. 16, 2017.
- [137] M. N. Banis, Z. Wang, S. Rousselot, Y. Liu, Y. Hu, M. Talebi-Esfandarani, T. Bibienne, M. Gauthier, R. L. G. Li, M. Dollé, P. Sauriol, T.-K. Sham et X. Sun, «Chemical speciation and mapping of the Si in Si doped LFP ingot with synchrotron radiation technique,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 9999, 2018.
- [138] X. Zhou, Y. Deng, L. Wan, X. Qin et G. Chen, «A surfactant-assisted synthesis route for scalable preparation of high performance of $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode using bimetallic precursor,» *Journal of Power Sources*, vol. 265, pp. 223-230, 2014.
- [139] X. Zhou, Y. Xie, Y. Deng, X. Qin et G. Chen, «The enhanced rate performance of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material via synergistic

- strategies of surfactant-assisted solid state method and carbon coating,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 996 - 1004, 2015.
- [140] N. Trinh, Z. Ai, G. Liang et S. Schougaard, «Structural changes in electrochemically cycled $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$,» *Solid State Ionics*, vol. 324, pp. 33-39, 2018.
- [141] A. R. Denton et N. W. Ashcroft, «Vegard's law,» *The American Physical Society*, vol. 43, pp. 3161-3164, 1991.
- [142] R. D. Shannon, «Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,» *Acta Crystallographica*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [143] A. K. Budumuru, M. Viji, A. Jena, B. Nanda et C. Sudakar, «Mn substitution controlled Li-diffusion in single crystalline nanotubular LiFePO_4 high rate-capability cathodes: Experimental and theoretical studies,» *Journal of Power Sources*, vol. 406, pp. 50-62, 2018.
- [144] A. M. Hashambhoy et J. F. Whitacre, «Li diffusivity and phase change in $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$: A comparative study using galvanostatic intermittent titration and cyclic voltammetry,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 4, pp. A390-A395, 2011.
- [145] B. Zhang, X. Wang, H. Li et X. Huang, «Electrochemical performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with high Mn content,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6992-6996, 2011.
- [146] D. Di Lecce et J. Hassoun, «Lithium transport properties in $\text{LiMn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ olivine cathodes,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, pp. 20855-20863, 2015.
- [147] Z. Yang, H. Yu, C. Wu, G. Cao, J. Xie et X. Zhao, «Preparation of nano-structured $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$) by reflux method and research on the influences of Fe(II) substitution,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 28, pp. 823-827, 2012.

- [148] L. Chen, Y.-Q. Yuan, X. Feng et M.-W. Li, «Enhanced electrochemical properties of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composites synthesized from $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanocrystallites,» *Journal of Power Sources*, vol. 214, pp. 344-350, 2012.
- [149] A. Klein, P. Axmann et M. Wohlfahrt-Mehrens, «Synergetic effects of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4\text{-LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ blend electrodes,» *Journal of Power Sources*, vol. 309, pp. 169-177, 2016.
- [150] J. Ding, Z. Su et H. Tian, «Synthesis of high rate performance $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composites for lithium-ion batteries,» *Ceramics International*, vol. 42, pp. 1-5, 2016.
- [151] T. Muraliganth et A. Manthiram, «Understanding the shifts in the redox potentials of olivine $\text{LiM}_{1-y}\text{MyPO}_4$ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) solid solution cathodes,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 15530- 15540, 2010.
- [152] G. Kobayashi, A. Yamada, S.-i. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno et H. Miyashiro, «Shift of redox potential and kinetics in $\text{Li}_x(\text{M}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$,» *Journal of Power Sources*, vol. 189, pp. 397-401, 2009.
- [153] C. Fongy, A.-C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard et B. Lestriez, «Ionic vs electronic power limitations and analysis of the fraction of wired grains in LiFePO_4 composite electrodes,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, pp. A885-A891, 2010.
- [154] M. Gaberscek, «Towards optimized preparation of cathode materials: How can modeling and concepts be used in practice,» *Journal of Power Sources*, vol. 189, n° 11, pp. 22-27, 2009.
- [155] K.-W. Nam, W.-S. Yoon, K. Zaghib, K. Y. Chung et X.-Q. Yang, «The phase transition behaviors of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ during lithium extraction studied by in situ X-ray absorption and diffraction techniques,» *Electrochemistry Communications*, vol. 11, pp. 2023-2026, 2009.

- [156] O. A. Drozhzhin, V. D. Sumanov, O. M. Karakulina, A. M. Abakumov, J. Hadermann, A. N. Baranov, K. J. Stevenson et E. V. Antipov, «Switching between solid solution and two-phase regimes in the $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ cathode materials during lithium (de)insertion: combined PITT, in situ XRPD and electron diffraction tomography study,» *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 149-157, 2016.
- [157] N. Kosova, E. Devyatkina, A. Ancharov, A. Markov, D. Karnausenko et V. Makukha, «Structural studies of nanosized $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ under cycling by in situ synchrotron diffraction,» *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 564-569, 2012.
- [158] R. Malik, F. Zhou et G. Ceder, «Phase diagram and electrochemical properties of mixed olivines from first-principles calculations,» *Physical Review B*, vol. 79, p. 214201, 2009.
- [159] A. Yamada, Y. Kudo et K.-Y. Liu, «Phase diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 < x, y < 1$),» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. A1153-A1158, 2001.
- [160] M. R. Roberts, G. Vitins, G. Denuault et J. R. Owen, «High throughput electrochemical observation of structural phase changes in $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ during charge and discharge,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, pp. A381-A386, 2010.
- [161] N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baetz et H. Ehrenberga, «Synchrotron diffraction study of lithium extraction from $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, pp. A379-A381, 2005.
- [162] D. B. Ravnsbæk, K. Xiang, W. Xing, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. Gionet, K. W. Chapman, P. J. Chupas et Y.-M. Chiang, «Extended solid solutions and coherent transformations in nanoscale olivine cathodes,» *Nano letters*, vol. 14, pp. 1484-1491, 2014.

- [163] Y. Liu, J. Liu, J. Wang, M. N. Banis, B. Xiao, A. Lushington, W. Xiao, R. Li, T.-K. Sham, G. Liang et X. Sun, «Formation of size-dependent and conductive phase on lithium iron phosphate during carbon coating,» *Nature Communications*, 2018.
- [164] C. M. Julien, K. Zaghib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane et F. Gendron, «Characterization of the carbon coating onto LiFePO₄ particles used in lithium batteries,» *Journal of Applied Physics*, vol. 100, 2006.
- [165] M. Trudeau, D. Laul, R. Veillette, A. Serventi, A. Mauger, C. Julien et K. Zaghib, «In situ high-resolution transmission electron microscopy synthesis observation of nanostructured carbon coated LiFePO₄,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 7383-7394, 2011.
- [166] Z.-R. Chang, H.-J. Lv, H.-W. Tang, H.-J. Li, X.-Z. Yuan et H. Wang, «Synthesis and characterization of high-density LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 4595-4599, 2009.
- [167] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, J. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron et C. Julien, «Mechanism of the Fe³⁺ reduction at low temperature for LiFePO₄ synthesis from a polymeric additive,» *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 2595-2602, 2007.
- [168] Y. Liu, M. N. Banis, W. Xiao, R. Li, Z. Wang, K. R. Adair, S. Rousselot, S. Sauriol, M. Dollé, G. Liang, T.-K. Sham et X. Sun, «Visualization of the secondary phase in LFP ingots with advanced mapping techniques».
- [169] Y. Liu, J. Liu, J. Wang, M. N. Banis, B. Xiao, A. Lushington, W. Xiao, R. Li, T.-K. Sham, G. Liang et X. Sun, «Formation of size-dependent and conductive phase on lithium iron phosphate during carbon coating,» *Nature Communications*, 2018.
- [170] W. Mabrouk, Synthesis and characterization of new protonic membranes : applications in proton exchange membrane fuel cell, Hal, 2012.

- [171] «Particle characterization,» Horiba Scientific, [En ligne]. Available: <http://www.horiba.com/uk/scientific/products/particle-characterization/education/general-information/data-interpretation/understanding-particle-size-distribution-calculations/>. [Accès le 14 03 2019].
- [172] «Détecteur LYNXEYE XE,» Bruker, [En ligne]. Available: <https://www.bruker.com/fr/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/components/xrd-components/detectors/lynxeye-xe.html>. [Accès le 21 03 2019].
- [173] Y. Xia, M. Yoshio et H. Noguchi, «Improved electrochemical performance of LiFePO₄ by increasing its specific surface area,» *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 240-245, 2006.
- [174] «Tracking clean energy progress: 2017,» IEA, [En ligne]. Available: <https://www.iea.org/etp/tracking2017/>. [Accès le 15 03 2019].
- [175] C.-Z. Lu, G. T.-K. Fey et H.-M. Kao, «Study of LiFePO₄ cathode materials coated with high surface area carbon,» *Power Sources*, vol. 189, pp. 155-162, 2009.
- [176] «Cristallographie Site de cristallogénèse,» [En ligne]. Available: http://cristallographie.free.fr/?title=Diffraction_des_rayons_X. [Accès le 5 03 2019].
- [177] «Chapitre 1 - Le MEB conventionnel,» Editions Ellipses, [En ligne]. Available: https://www.editions-ellipses.fr/index.php?controller=attachment&id_attachment=37032. [Accès le 05 01 2020].
- [178] A. Paoletta, G. Bertoni, E. Dilena, S. Marras, A. Ansaldo, L. Manna et C. George, «Redox centers evolution in phospho-olivine type (LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄) nanoplatelets with uniform cation distribution,» *Nano Letters*, vol. 14, pp. 1477-1483, 2014.

- [179] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama et R. Kanno, «Comparative kinetic study of olivine Li_xMPO_4 (M= Fe, Mn),» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, pp. A1352-A1356, 2004.

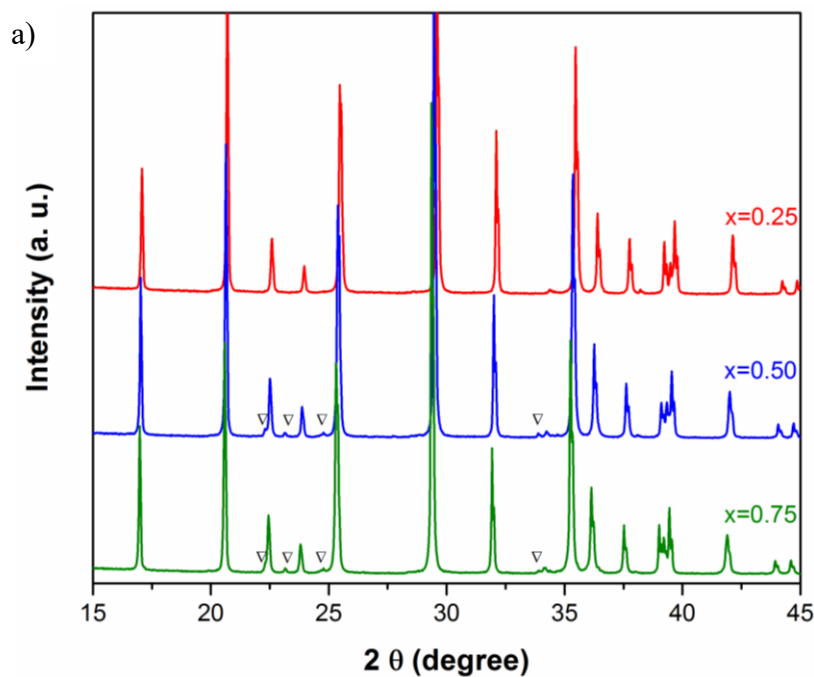
Annexe 1 : Données supplémentaires pour chapitre III

Synthesis and characterization of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$)
lithium ion battery cathode synthesized via a melting process

Elaa Ben Fredj^{†*}, *Steeve Rousselot*[†], *Laurence Danis*[†], *Thomas Bibienne*[†], *Michel Gauthier*[†],
Guoxian Liang[‡], and *Mickaël Dollé*^{†*}

[†] Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Solids, Department of Chemistry,
Montreal University, Montreal H3C 3J7, Quebec, Canada

[‡]Johnson Matthey Battery Materials Ltd, Candiac J5R 6X1, Quebec, Canada



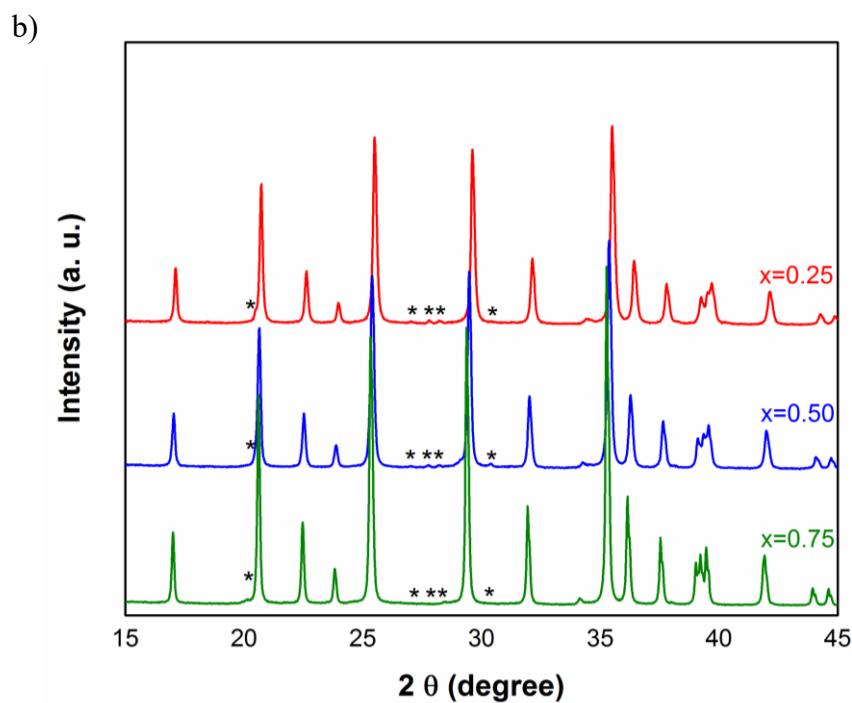


Figure 37.(figure S1) X-ray diffraction patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized by (a) MS at 1100°C and by (b) SS methods. The symbol within the figure represents the location of possible impurities for these samples (white down-pointing triangle = Li_3PO_4 , filled star = $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$)

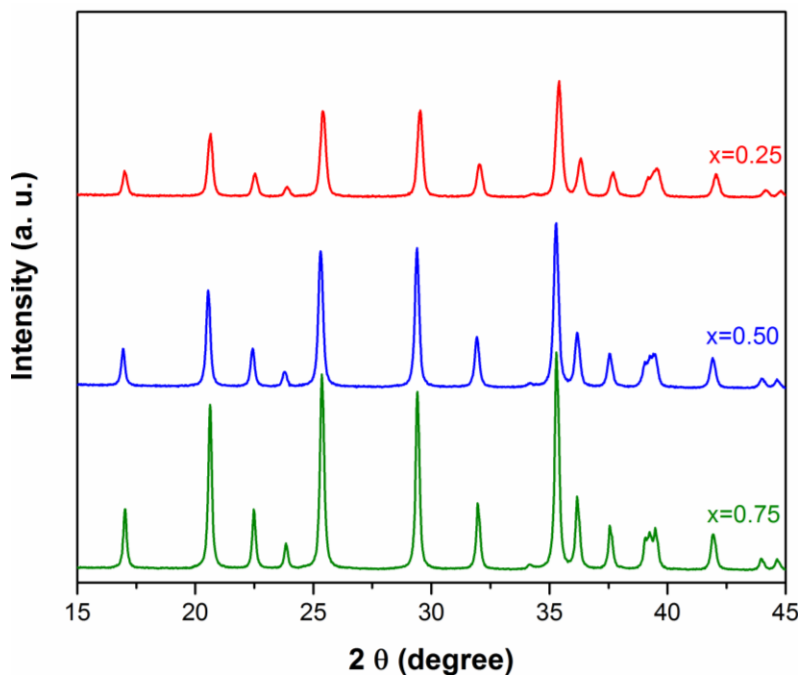
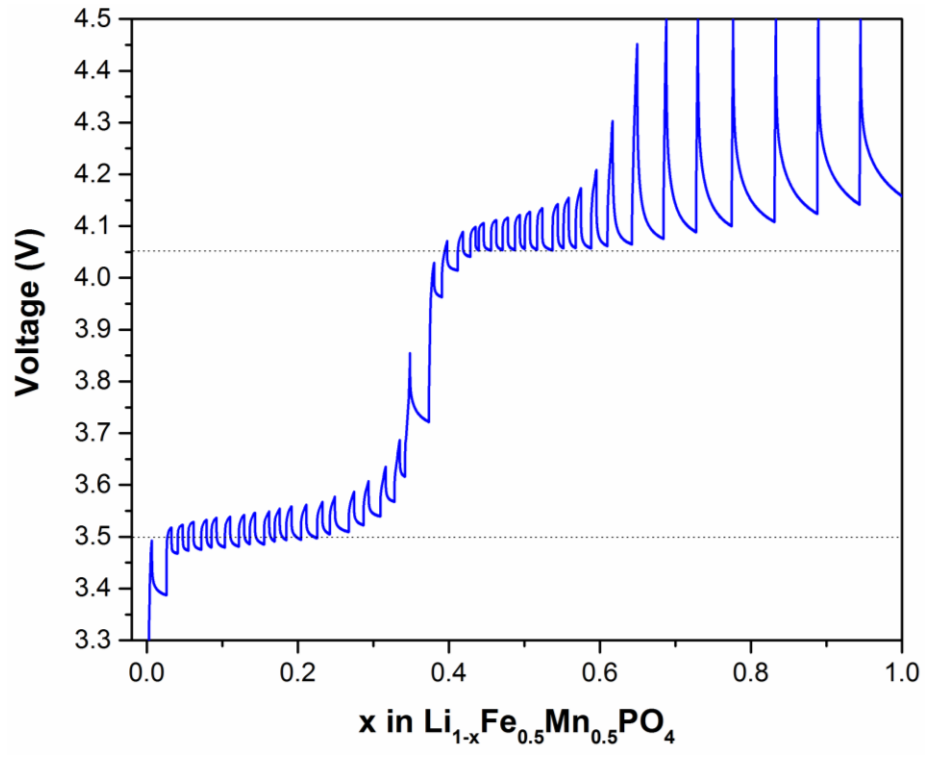
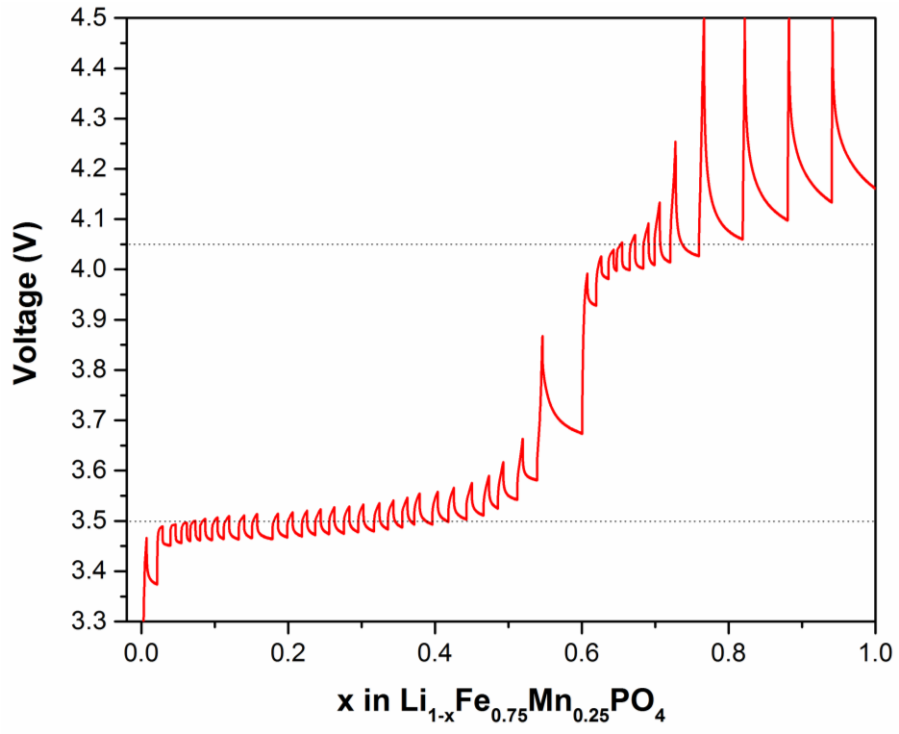


Figure 38.(Figure S2) X-ray diffraction patterns of carbon coated $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized at 1000°C



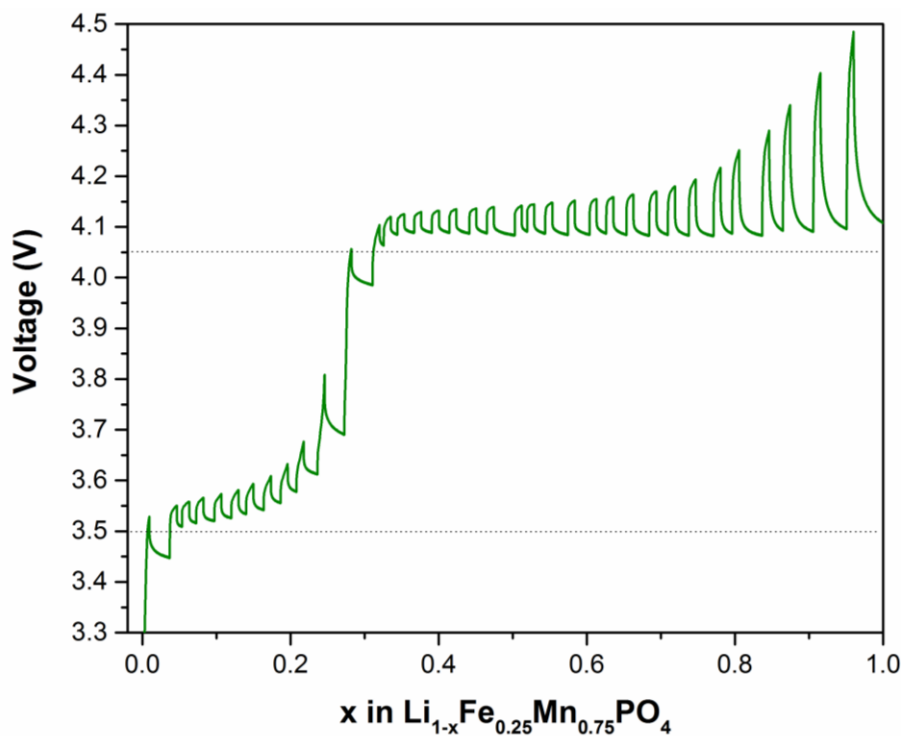


Figure 39.(Figure S3) GITT curves for $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) synthesized at 1000°C

Table S1. Weight of precursors used for the preparation of the MS and SS samples $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ at $x=0.75$. For SS sample, the weight is given for each crucible

Synthesis Method	Weight of Precursors (g)			
	MnCO_3	Fe_2O_3	Fe^0	LiPO_3
MS	13.791	2.139	0.741	14.082
SS	MnCO_3	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	LiH_2PO_4	
	0.932	0.486	1.124	

Annexe 2

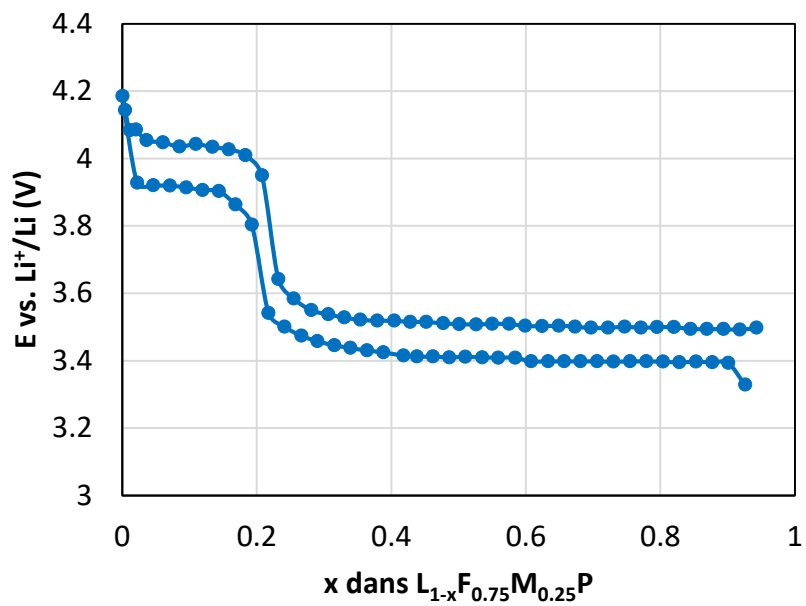


Figure 1. Courbes GITT de charge et de décharge de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}$ synthétisé à 1100°C