

Université de Montréal

**Synthèse du Li_xFePO_4 par voie fondue et l'étude de la
couche de carbone sur LiFePO_4**

Par
Benjamin DAHERON

Département de chimie
Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maitre ès Sciences (M. Sc)
en chimie

Mars 2011
© Benjamin DAHERON, 2011

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire est intitulé

**Synthèse du Li_xFePO_4 par voie fondue et l'étude de la
couche de carbone sur LiFePO_4**

Présenté par
Benjamin DAHERON

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Frank Schaper : Président rapporteur
Dean MacNeil : Directeur de recherche
Richard Martel : Membre du jury

Mémoire accepté le :

Résumé

Le LiFePO_4 est un matériau prometteur pour les cathodes des batteries au lithium. Il possède une bonne stabilité à haute température et les précurseurs utilisés pour la synthèse sont peu coûteux. Malheureusement, sa faible conductivité nuit aux performances électrochimiques. Le fait de diminuer la taille des particules ou d'enrober les particules d'une couche de carbone permet d'augmenter la conductivité. Nous avons utilisé une nouvelle méthode appelée « synthèse par voie fondue » pour synthétiser le LiFePO_4 . Cette synthèse donne des gros cristaux et aucune impureté n'est détectée par analyse Rayon-X. En revanche, la synthèse de Li_xFePO_4 donne un mélange de LiFePO_4 pur et d'impureté à base de lithium ou de fer selon l'excès de fer ou de lithium utilisé. La taille des particules de LiFePO_4 est réduite à l'aide d'un broyeur planétaire et plusieurs paramètres de broyage sont étudiés. Une couche de carbone est ensuite déposée sur la surface des particules broyées par un traitement thermique sur le LiFePO_4 avec du β -lactose. L'influence de plusieurs paramètres comme la température du traitement thermique ou la durée du chauffage sont étudiés. Ces expériences sont réalisées avec un appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) qui donne la quantité de chaleur ainsi que la variation de masse durant le chauffage de l'échantillon. Ce nouveau chauffage pour la couche de carbone donne des échantillons dont les performances électrochimiques sont similaires à celles obtenues précédemment avec la méthode de chauffage pour la couche de carbone utilisant le four tubulaire.

Mots clés : synthèse par voie fondue ; broyeur planétaire ; Li_xFePO_4 ; taille de particule ; couche de carbone ; Analyse Thermogravimétrique ;

Summary

LiFePO_4 is a promising cathode material for Lithium-ion batteries. It provides high thermal stability and is synthesized using low cost materials. Unfortunately LiFePO_4 suffers from a low electrical conductivity, which is harmful to its electrochemical performance. Decreasing the particle size or coating the particles with carbon increases the conductivity of the material. We have used a new synthetic method called molten synthesis to synthesize LiFePO_4 . The molten synthesis produces large crystals of LiFePO_4 with no impurity detected via X-ray diffraction analysis. Moreover, the synthesis of Li_xFePO_4 gives a mixture of pure LiFePO_4 and Li-based impurities or LiFePO_4 and Fe-based impurities whenever there is an excess of lithium or iron used. The particle size of the synthesized material is reduced via a Planetary Mill and numerous milling parameters were investigated. A carbon coating was then deposited on the surface of the milled material by thermally treating LiFePO_4 with β -lactose. The influences of several parameters such as heat treatment temperature and/or heating duration were studied. These experiments were performed using a thermogravimetric analysis (TGA), which provides the amount of heat and weight change during the heating of the sample. This new heating method for carbon coating gave rise to samples with similar electrochemical performance data as to the previously established heating method involving a tubular furnace.

Key words: molten synthesis; planetary mill; Li_xFePO_4 ; particle size; carbon coating; Thermogravimetric Analysis

Table des matières

Résumé	i
Summary	iii
Table des matières	v
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Liste des abréviations	x
Remerciements	xi
I. Introduction	1
I.1. Les batteries au lithium-ion.....	5
I.2. Le LiFePO ₄	11
I.2.1. La question de la sécurité	11
I.2.2. L'électrochimie	12
I.2.3. La structure cristallographique	14
I.2.4. Les méthodes de synthèses	15
II. Partie expérimentale	18
II.1. Four de synthèse	19
II.2. La Diffraction par les Rayons X (DRX)	20
II.2.1. Loi de Bragg.....	21
II.2.2. Diffraction par les poudres.....	23
II.2.3. Analyse des diagrammes de diffraction	24
II.3. Les analyses de thermogravimétrie et de Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	26
II.4. Le broyeur planétaire ou planetary mill.....	29
II.5. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	30
II.6. Les analyses de granulométrie.....	34
II.7. L'analyse de surface des particules par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	35
II.8. Four tubulaire.....	38
II.9. Les batteries	39
II.10. Les appareils d'analyses électrochimiques :VMP Potentiostat/Glavanostat	40
III. Study of LiFePO₄ synthesized using a molten method with varying stoichiometries	45
III.1. Abstract.....	46
III.2. Introduction	47
III.3. Experimental	49
III.3.1. Preparation	49
III.3.2. Characterization	50
III.3.3. Electrochemical evaluation	50

III.4.	Results and discussion	52
III.4.1.	Optimal particle size.....	52
III.4.2.	Stoichiometry	60
III.5.	Conclusions	66
IV.	La couche de carbone	68
IV.1.	Introduction	69
IV.2.	Partie expérimentale	72
IV.2.1.	Utilisation de la TGA.....	72
IV.2.2.	Pile polymère	74
IV.2.3.	Analyses électrochimiques	75
IV.3.	Discussion des résultats	76
IV.4.	Conclusion.....	84
V.	Conclusion	85
VI.	Références	88
VII.	Annexes	91
A.	Annexe1 : La commande RAMP :	92
B.	Annexe 2 : La commande JUMP.....	93
C.	Annexe 3 : La commande EQUILIBRATE	94
D.	Annexe 4 : La commande ISOTHERMAL	95
E.	Annexe 5 : Programme de chauffage.....	96
F.	Annexe 6 : Programme de refroidissement.....	98

Liste des tableaux

Tableau I-1: Emissions en CO ₂ des différentes filières de production d'électricité [4]	2
Tableau II-1: Liste des premiers indices de Miller avec les distances interreticulaires et les angles de diffraction associés.....	22
Table III-1: Size and surface area of LiFePO ₄ particles milled under planetary milling conditions with the indicated sized milling media and milling time	55
Table III-2: Lattice parameters of LiFePO ₄ products (based on Pnma space group) synthesized from FePO ₄ + ^x / ₂ Li ₂ CO ₃ + ¼ C at 1000 °C and comparison with their electrochemical performance and amount of impurities	63
Tableau IV-1: Moyennes des capacités maximales obtenues pour les piles après chauffage pour la couche de carbone pendant 5 minutes et 3 heures.....	83
Tableau VII-1: vitesses de chauffage pour différentes expériences avec la commande JUMP	97

Liste des figures

Figure I-1: Schéma d'une batterie au lithium lors de la décharge. Les atomes de lithium sont représentés par les ronds alors que les ions Li^+ sont représentés par les ronds notés Li^+	7
Figure I-2: Schéma des niveaux d'énergie de l'anode, de la cathode et de l'électrolyte pour une batterie lors de la décharge	8
Figure I-3: Schéma des niveaux d'énergie pour la réduction à l'anode et l'oxydation à la cathode de l'électrolyte dans une batterie.....	9
Figure I-4: Structure du LiFePO_4 (groupe d'espace Pnma) [19]	12
Figure II-1: Four de synthèse	19
Figure II-2: Chambre du four de synthèse	19
Figure II-3: Schéma de principe de la diffraction Rayon X dans un réseau cristallin	21
Figure II-4: Cône de demi-angle 2θ	23
Figure II-5: Intersection entre le film et les cônes de diffraction	24
Figure II-6: Graphique d'analyse DSC du LiFePO_4 , le pic de cristallisation est exothermique ($\Delta H < 0$) et le creux de fusion est endothermique ($\Delta H > 0$)	27
Figure II-7: Appareil de DSC-TGA couplé à un spectromètre de masse.....	28
Figure II-8: Schéma d'un Microscope à Balayage Electronique [40]	30
Figure II-9 : Schéma des interactions des électrons avec la matière qui aboutit à la production d'électrons secondaires	31
Figure II-10: Image MEB de la surface des particules de LiFePO_4 . Image réalisée par la détection des électrons secondaires	32
Figure II-11: Schéma des interactions des électrons avec la matière qui aboutit à la production d'un électron rétrodiffusé.....	33
Figure II-12: Schéma des interactions des électrons avec la matière qui aboutit à la production d'un photon X.....	33
Figure II-13: Appareil de mesure de surface BET.....	37
Figure II-14: Image du four tubulaire.....	38
Figure II-15: Schéma de montage d'une batterie dite classique	39
Figure II-16: Graphique Potentiel vs Temps d'une analyse de stabilité. Un cycle comportant une charge et une décharge est indiqué par une double flèche rouge.	42
Figure II-17: Graphique de la capacité vs potentiel pour un cycle de charge et décharge.	44
Figure III-1: X-ray diffraction of LiFePO_4 (space group Pnma) product before (a) and after (b) milling for 180 minutes using 10 mm milling media	54
Figure III-2: SEM picture of LiFePO_4 milled with media either 27 mm (a, b, c) or 5 mm (d, e, f) in diameter for either 5 (a, d), 90 (b, e) or 240 (c, f) minutes	56
Figure III-3: Discharge capacity <i>versus</i> cycle number of LiFePO_4 synthesized using a molten method and subsequently milled either by hand or in the planetary mill for the indicated length of time.....	58
Figure III-4: Potentiodynamic Cycling with Galvaostatic Acceleration (PCGA) response of the third PCGA charge/discharge cycle of LiFePO_4 milled with 10 mm media at the indicated time. Stepwise potential 20.1 mV; current limits: 10 mA. Room temperature.	60

Figure III-5: X-ray diffraction of the products synthesized from $\text{FePO}_4 + x/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/4 \text{C}$ at 1000 °C at indicated value of x	61
Figure III-6: X-ray diffraction of the products synthesized from $\text{FePO}_4 + x/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/4 \text{C}$ at 1000 °C for $x = 0.8$ to $x = 1$ in a and $x = 1$ to $x = 1.2$ in b. The main impurity is indicated in the respective figure and LiFePO_4 was refined on the Pnma	62
Figure III-7: DSC scan of LiFePO_4 products synthesized from $\text{FePO}_4 + x/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/4 \text{C}$ at 1000 °C with the indicated melting point of each sample	64
Figure III-8: Discharge capacity <i>versus</i> cycle number of LiFePO_4 products synthesized from $\text{FePO}_4 + x/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/4 \text{C}$ at 1000 °C at indicated value of x	65
Figure IV-1: Evolution de la température au cours du chauffage.....	73
Figure IV-2: Capacité des piles dont la couche de carbone a été faite avec la TGA ou avec le four tubulaire	77
Figure IV-3: Comparaison de la capacité des piles polymères et des piles « coating » faites à partir d'un même chauffage	78
Figure IV-4: Capacités des piles polymères dont la couche de carbone a été faite avec la TGA à une température de 700 °C pour vérifier la reproductibilité.....	81
Figure VII-1: Evolution de la température avec la commande RAMP	92
Figure VII-2: Evolution de la température avec la commande JUMP. En bas à gauche est la période durant laquelle les commande JUMP et ISOTHERMAL sont actives	93
Figure VII-3: Evolution de la température avec la commande EQUILIBRATE.....	94
Figure VII-4: comparaison de la vitesse de chauffage pour différentes commandes	96
Figure VII-5: Température du four pour différentes commandes de refroidissement	98

Liste des abréviations

PVDF : polyfluorure de vinylidène

TGA : Thermogravimetric Analysis

DSC : Differential Scanning calorimétrie

DRX : Diffraction Rayon X

NMP : N-Methyl-2-Pyrrolidone

PCGA : Potentiodynamic Cycling with Galvanostatic Acceleration

MEB : Microscope Electronique à Balayage

SEM : Scanning Electron Microscope

BET : Brunauer, Emmett et Teller

LiTFSi: lithium bis(trifluoromethane sulfone)imide ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dean MacNeil pour m'avoir permis de faire ma maîtrise dans son groupe et ainsi étudier dans un sujet qui me plait et me tient à cœur. Je veux aussi le remercier pour la confiance qu'il m'a témoignée et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de ces deux ans.

Je remercie toutes les personnes de Phostech qui m'ont encadré et conseillé et plus particulièrement Nathalie et Serge. Nathalie pour toutes les techniques et les enseignements qu'elle m'a apportés aussi bien concernant le LiFePO_4 que dans la réalisation des piles. Serge pour m'avoir aidé à comprendre et faire les analyses électrochimiques des batteries.

Je veux remercier les autres étudiants et les stagiaires d'été, notamment Isadora, Karen, Soumia, Lifeng, Rémi et Vladimir pour leur bonne humeur et leur aide dans et en dehors du laboratoire. La bonne ambiance qui a régné au sein du groupe pendant ces deux ans m'a été très profitable. Je n'oublie pas les voyages en groupe au Café In lors des pauses café et muffins.

Je remercie également ma famille pour m'avoir soutenu moralement tout au long de ma maîtrise. Ils ont tous fait preuve d'une grande disponibilité notamment avec des conversations sur « skype » à des horaires vraiment tardifs en Europe. Sans oublier leurs visites de ce côté de l'atlantique pour découvrir le Québec. Merci aussi à mes Amis, qu'ils soient français en France ou au Québec,

québécois, colocataires ou partenaire de sport avec qui j'ai pu me divertir et penser à autre chose que la chimie. J'ai une pensée particulière pour mes amis en France que je n'ai pas beaucoup revus depuis ces deux années, mais que j'ai toujours eu plaisir à revoir lors de mes trop rares voyages en France.

I. Introduction

Depuis quelques années, les gaz à effet de serre font l'objet d'une attention particulière. Ils sont suspectés d'être en partie responsables du réchauffement climatique. L'absorption du rayonnement thermique émis par le sol occasionne l'effet de serre. L'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère contribue à amplifier ce phénomène. Les gaz à effet de serre peuvent être produits de manière naturelle par les animaux ou les éruptions volcaniques par exemple. Ils peuvent aussi être produits par l'activité des entreprises ou par la combustion domestique de combustibles fossiles tels que le charbon ou les produits pétroliers. Parmi les plus connus, il y a la vapeur d'eau, le méthane et surtout le dioxyde de carbone. La vapeur d'eau est le plus important des gaz à effet de serre car il contribue à 60% de l'effet de serre total [1]. Par contre la vapeur d'eau reste présente moins longtemps dans l'atmosphère (quelques jours) que le dioxyde de carbone (120 ans [2]). C'est donc surtout ce dernier qui est préoccupant car l'effet de serre qu'il produit est bien plus intense que celui de la vapeur d'eau [1]. Les transports actuels fonctionnent en majeure partie grâce à la combustion de produits pétroliers et produisent du dioxyde de carbone. Les véhicules plus courants tels que les autobus ou les automobiles utilisent presque tous du carburant pour fonctionner. D'après l'Institut Français du Pétrole, 97% de l'énergie consommée par les transports routiers provient des produits pétroliers [3].

Tableau I-1: Emissions en CO₂ des différentes filières de production d'électricité [4]

Modes de production	1 kWh Hydraulique	1 kWh Nucléaire	1 kWh Eolien	1 kWh Photovoltaïque	1 kWh Fuel	1 kWh Charbon
Emission en CO ₂ par kWh (g)	4	6	3 à 22	60 à 150	891	978

Le Tableau I-1 présente les émissions de CO₂ pour la production d'un kWh pour différentes méthodes de production d'électricité en France. Une solution évidente pour diminuer la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère est de diminuer la quantité de gaz émis. Les transports en communs fonctionnent de plus en plus avec de l'énergie électrique comme les métros, les tramways ou encore les trains comme le TGV en Europe. Le TGV est aussi en projet en Amérique du Nord aux Etats Unis et au Canada [5]. L'avantage de l'énergie électrique en comparaison aux énergies fossiles pour le transport réside dans le fait qu'elle peut être générée avec beaucoup moins de pollution. En effet, dans les barrages ou les éoliennes, l'énergie électrique provient de la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique, ce qui ne génère pas (ou peu) d'émissions de dioxyde de carbone.

La présence de voitures électriques est encore faible du fait en partie de la lente évolution des batteries. Les batteries constituent le point critique dans l'industrie automobile pour insérer les véhicules électriques en grand nombre sur le marché. Le problème se situe aussi bien au niveau de leur fonctionnement que de leur rechargement. Les batteries pour véhicules électriques nécessitent beaucoup de technologie pour assurer leur bon fonctionnement. Elles ne sont pas constituées uniquement de matériaux actifs. Cela contribue à diminuer la densité énergétique des batteries tout en augmentant leur prix. Les véhicules électriques actuels ont un prix élevé par rapport à l'équipement disponible dans ces véhicules.

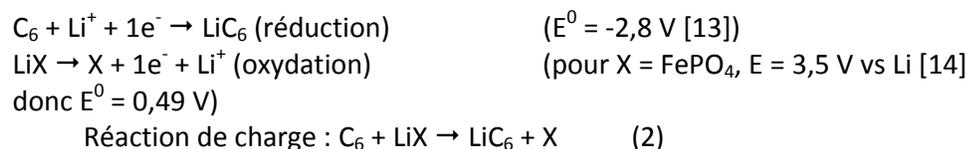
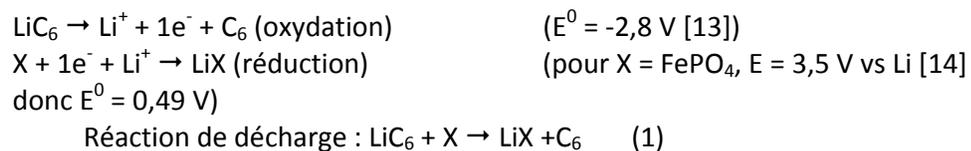
Il y a quelques années, les voitures électriques étaient équipées de batteries à l'oxyde de plomb [6-8]. Ces batteries sont toujours utilisées pour les voitures à essence afin d'alimenter le véhicule en électricité nécessaire au démarrage ainsi que pendant le fonctionnement globale du véhicule comme pour alimenter l'éclairage ou l'ECU (Electronic Control Unit). Leur faible capacité et leur faible densité d'énergie [9] font qu'il s'agit toujours d'une source d'énergie qui n'est pas appropriée pour les véhicules modernes entièrement électriques. Bien qu'il existe des véhicules électriques avec des batteries à l'oxyde de plomb, ces batteries sont plus volumineuses et ajoutent considérablement du poids au véhicule. Cela rend ces batteries moins avantageuses que les batteries au lithium-ion qui sont plus petites. Ces batteries contiennent des matériaux dans lesquels il est possible d'insérer ou d'enlever du lithium, selon l'état de charge ou de décharge de la batterie. Les batteries lithium ion offrent une meilleure densité énergétique (de l'ordre de 140 Wh/kg alors qu'elle est de environ 30 Wh/kg pour les batteries à l'oxyde de plomb [10]) et un voltage de l'ordre de 3,5 à 4,5 volts (parfois plus) par cellule [11, 12], ce qui est bien mieux adapté qu'une batterie au plomb dont le voltage est de 2,1 V par cellule/pile [13]. Les batteries au Lithium-ion sont très utilisées dans les appareils électroniques portatifs. Elles ont aussi remplacé les batteries à l'oxyde de plomb dans les véhicules électriques.

I.1. Les batteries au lithium-ion

Il existe une différence importante entre une pile et une batterie. Une pile est un élément de base, alors qu'une batterie est un assemblage de piles. Par exemple, une batterie de 12 V à l'oxyde de plomb est constituée de 6 piles à l'oxyde de plomb en série. Dans ce mémoire, toutes les piles et/ou batteries évoquées sont rechargeables. Une pile (rechargeable ou non) est constituée en partie par trois modules importants, l'anode, la cathode et l'électrolyte. Le reste constitue le boîtier extérieur, le séparateur pour isoler physiquement les deux électrodes et, dans les batteries que l'on fabrique dans notre laboratoire, il y a aussi les cales et le ressort qui servent à maintenir le système en contact avec les deux bornes extérieures du boîtier. Par définition, l'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation et la cathode est l'électrode pour la réduction [13]. Dans une pile rechargeable, chaque électrode peut être anode et cathode selon l'état de la pile. Par exemple, dans une batterie lithium-ion, une électrode de graphite lithié (LiC_6) peut être anode lorsque la batterie est en décharge et cathode lorsque la batterie est en charge.

Demi-équation de l'électrode de graphite lithié : $\text{Li}^+ + \text{C}_6 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiC}_6$

Demi-équation de la deuxième électrode : $\text{X} + \text{e}^- + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{LiX}$



Il est à noter que pour ce mémoire, les anodes utilisées dans les expériences sont en lithium métalliques alors que dans les batteries commerciales les anodes sont en carbone [11-13, 15]. L'énergie électrique puisée dans les batteries est issue des réactions d'oxydoréduction qui se déroulent aux électrodes. Lors de la décharge, l'électrode que l'on appelle l'anode dans une batterie lithium-ion subit une oxydation et l'électrode que l'on appelle la cathode dans une batterie lithium-ion, une réduction. Dans ce type de batteries rechargeables, ces réactions sont réversibles, ce qui permet la recharge de la batterie. Pour les électrodes, par convention, on garde le nom d'« anode » et de « cathode » de la pile en décharge pour désigner les électrodes de la pile en charge. Lors de la charge, l'électrode que l'on appelle « l'anode » dans une batterie lithium-ion subit une réduction et l'électrode que l'on appelle la « cathode » dans une batterie lithium-ion subit une oxydation. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur polymérique qui empêche les deux électrodes d'entrer en contact et provoquer un court-circuit. La migration des ions entre les électrodes est assurée par l'électrolyte. L'électrolyte utilisé pour les expériences de ce mémoire est LiPF_6 solvaté dans du carbonate d'éthylène/diéthyl carbonate sous forme $\text{Li}^+/\text{PF}_6^-$. Lors de la décharge, les ions impliqués dans la réaction d'oxydoréduction, dans notre cas les ions Li^+ (voir les équations (1) et (2)), migrent du pôle négatif vers l'électrolyte et les ions Li^+ de l'électrolyte vers le pôle positif tandis que les électrons vont de l'anode vers la cathode en passant par un circuit externe à la batterie (Figure I-1). Il est à noter que le liquide est neutre et il existe donc des contre ions (PF_6^- dans le cas de l'électrolyte LiPF_6) aux ions Li^+ passant dans l'électrolyte. Ces contre ions vont migrer vers

l'électrode opposée de celle vers laquelle migrent ces ions. Le voltage fourni par la batterie dépend directement de la composition des électrodes. La différence de potentiel entre les couples redox de l'anode et de la cathode donne le voltage.

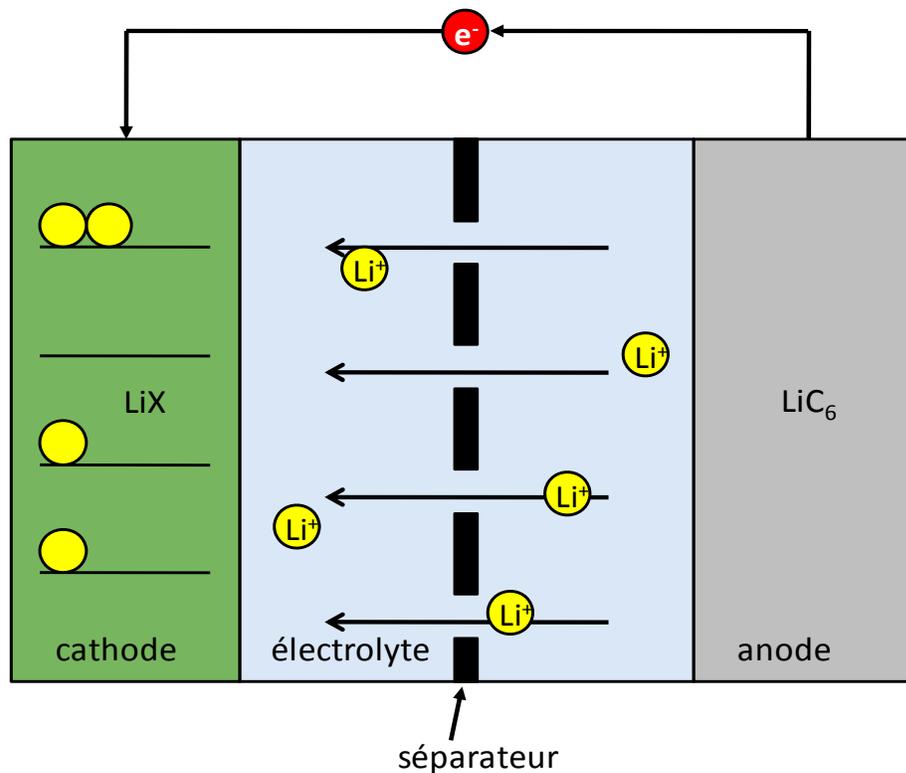


Figure I-1: Schéma d'une batterie au lithium lors de la décharge. Les atomes de lithium sont représentés par les ronds alors que les ions Li^+ sont représentés par les ronds notés Li^+ .

De manière générale, dans un composé, les électrons des différentes couches ont des niveaux d'énergies différents. Plus le niveau d'énergie est élevé, plus l'électron est instable. Afin de se stabiliser, ces électrons cherchent à diminuer leur énergie. Ainsi, spontanément un électron peut passer d'un niveau d'énergie à un autre niveau d'énergie moins élevé. C'est ce qui se passe dans une réaction redox spontanée. Pour passer d'un niveau d'énergie à un niveau

d'énergie plus élevée, l'électron doit recevoir de l'énergie (sous forme d'un voltage par exemple).

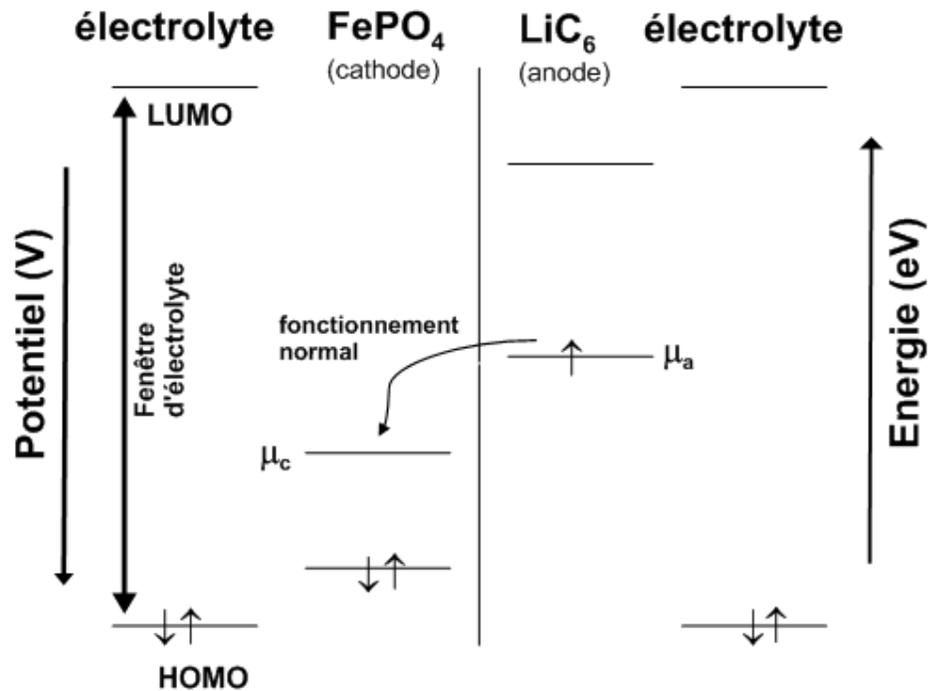


Figure I-2: Schéma des niveaux d'énergie de l'anode, de la cathode et de l'électrolyte pour une batterie lors de la décharge

Pour que la batterie puisse délivrer un courant, c'est-à-dire lors de la décharge, il faut que la réaction entre les deux électrodes ait lieu spontanément. Lors de la charge, la réaction inverse (la réaction non spontanée) est possible car un potentiel est appliqué. C'est ce potentiel qui permet à la réaction d'avoir lieu. Pour la décharge, la batterie ne doit pas avoir besoin d'une énergie extérieure pour que la réaction démarre. Pour ce faire, il faut que l'énergie de Fermi correspondant au potentiel électrochimique de l'anode (μ_a) soit plus élevée que l'énergie de Fermi correspondant au potentiel électrochimique de la cathode (μ_c). Etant donné que les électrons ont tendance à se stabiliser en baissant leur énergie de Fermi, les électrons de μ_a vont être transférés à une énergie de Fermi

plus faible sur μ_c (Figure I-2). Dans le cas des batteries, la réaction ne peut avoir lieu que si les électrodes sont reliées entre elles par un conducteur qui permet le passage des électrons [11].

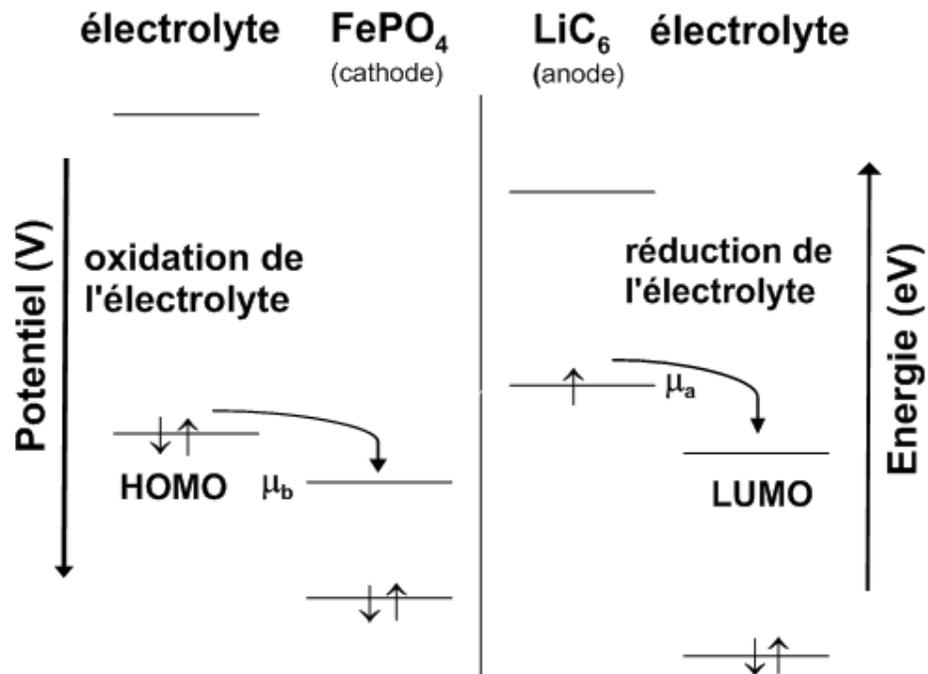


Figure I-3: Schéma des niveaux d'énergie pour la réduction à l'anode et l'oxydation à la cathode de l'électrolyte dans une batterie

L'électrolyte doit avoir une HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) d'énergie moins élevée que μ_c et une LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) plus élevée en énergie que μ_a . La différence entre HOMO et LUMO de l'électrolyte est appelée fenêtre d'électrolyte. Si ces potentiels sont plus élevés pour l'anode et plus faibles pour la cathode, il risque d'y avoir une réaction d'oxydation de l'électrolyte à la cathode ou de réduction de l'électrolyte à l'anode (Figure I-3). Autrement dit, les énergies de Fermi des potentiels électrochimiques (μ) des électrodes doivent être à l'intérieur de la fenêtre d'électrolyte afin que l'électrolyte ne soit pas dégradé par une réaction avec les

électrodes [11]. La réaction de dégradation de l'électrolyte est irréversible. Si tout l'électrolyte est consommé par une telle réaction, la batterie arrêtera de fonctionner car le transfert des ions Li^+ d'une électrode à l'autre n'aura plus lieu en décharge comme en charge. Dans la réalité, il est possible de faire fonctionner la batterie en dehors de la fenêtre d'électrolyte. Il y a formation d'une couche de passivation qui agrandit cette fenêtre d'électrolyte et permet le fonctionnement [11].

Plusieurs matériaux sont étudiés dans le but de servir comme cathodes dans les batteries au lithium. Le LiCoO_2 est déjà commercialisé [11-13]. Il offre un voltage de 4,2 V et une bonne capacité théorique (environ 270 mAh/g). La capacité réellement utilisable est comprise entre 120 et 160 mAh/g [9]. Cela signifie que tout le lithium présent dans LiCoO_2 ne peut être extrait et utilisé pour la réaction d'oxydoréduction. Un nombre de cycles de charges et décharges important peut être réalisé avec LiCoO_2 sans avoir de perte importante de capacité. En revanche l'utilisation du cobalt comme métal pose quelques problèmes. C'est un métal polluant. Les déchets engendrés par la production et l'utilisation de ces batteries sont toxiques. De plus le prix du cobalt augmente considérablement le coût de la batterie ce qui est un inconvénient pour la commercialisation [11, 12]. Certains événements ont fait ressortir quelques failles en ce qui concerne la sécurité. Des réactions exothermiques ont lieu à haute température dans les batteries lithium ion. La présence d'oxygène et d'électrolyte inflammable dans la batterie est dangereuse. Lorsque les produits des réactions exothermiques entre les composants (électrolyte, électrodes,

séparateur) de la batterie sont des gaz, il peut se produire une explosion [15, 16]. C'est une explication possible pour les batteries de certains petits appareils qui prennent feu ou explosent [17].

I.2. Le LiFePO₄

Le LiFePO₄ est un matériau qui ressort depuis quelques années comme étant des plus intéressants pour faire des cathodes pour les batteries lithium-ion. En effet, il répond aux critères de sécurité, de prix et offre de bonnes performances électrochimiques. Ce qui en fait un bon candidat pour entrer dans la composition de batteries lithium-ion pour équiper des véhicules électriques.

I.2.1. La question de la sécurité

Le LiFePO₄ est plus stable que les autres matériaux à base de lithium, notamment les oxydes. Dans les groupements phosphates, la liaison entre les oxygènes et le phosphore est une liaison covalente. Plus forte que la liaison entre l'oxygène et le centre métallique des oxydes de lithium, elle permet difficilement à l'oxygène d'être libéré lorsque le matériau est soumis à des températures élevées. Le risque de combustion est donc plus faible. Par ailleurs, le LiFePO₄ n'est pas un matériau toxique du fait de la présence du fer. Il présente donc moins de risque de pollution que les autres matériaux utilisés pour les batteries. De plus le coût du fer est peu élevé.

Les tests TGA pour la sécurité ont montré qu'il n'y avait pas de dégagement d'oxygène lorsque le matériau était chauffé à 350 °C [14]. Il y a toutefois une faible perte de masse pour un chauffage à 500 °C, ce qui pourrait signifier une perte d'oxygène [14]. En comparaison, les matériaux oxydes tels que le Li_xCoO_2 ou le Li_xNiO_2 se décomposent avec un dégagement d'oxygène à 260 et 220 °C respectivement [18].

I.2.2. L'électrochimie

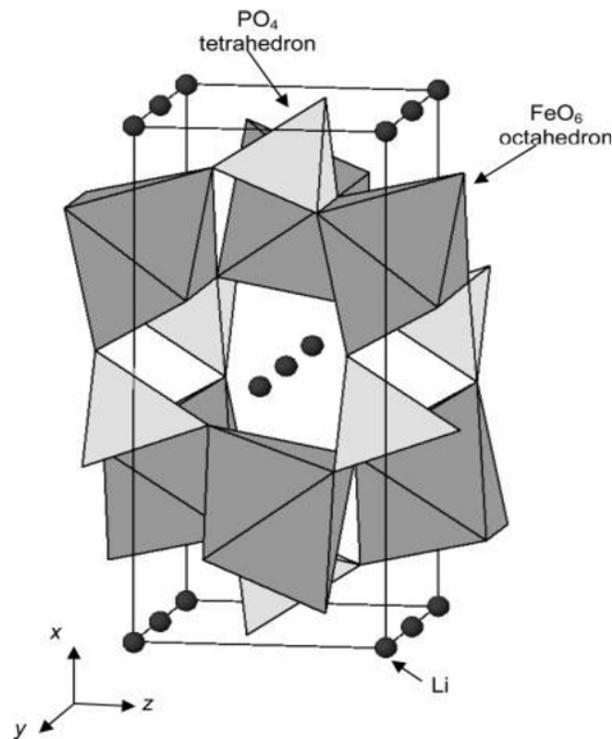


Figure I-4: Structure du LiFePO_4 (groupe d'espace Pnma) [19]

Le LiFePO_4 possède un voltage de 3,5 V par rapport à une anode de lithium [11]. Comme les matériaux utilisés dans les batteries lithium-ion, la densité énergétique du LiFePO_4 est de l'ordre de 140 Wh/kg, alors qu'elle est de environ 30 Wh/kg pour les batteries à l'oxyde de plomb [10]. Les premiers tests réalisés

avec du LiFePO_4 indiquent que seulement 60% du lithium peut être extrait [14]. Ce qui donne une capacité d'environ 100 mAh/g par rapport à la capacité théorique de 170 mAh/g. Des études plus approfondies ont révélé que sa faible conductivité [19] entraîne des pertes d'énergie. Plusieurs méthodes ont été développées pour remédier ce problème. La réduction de la taille des particules permet d'augmenter la conductivité du LiFePO_4 . Selon un modèle récent [20], l'extraction du lithium se fait selon un modèle 1D par les canaux présents dans le matériau (Figure I-4).

Les cristaux synthétisés ne sont pas parfaits et présentent des défauts. Ces décalages entraînent des coupures de ces canaux qui empêchent le lithium d'être extrait. Le fait de réduire la taille des particules entraîne une diminution de ces défauts. En réduisant la longueur des canaux, le risque que les deux extrémités du tunnel soient bouchées diminue, ce qui augmente les chances de pouvoir extraire le lithium. L'autre méthode consiste à déposer une couche de carbone à la surface des particules. Le fait de couvrir la surface des particules de carbone augmente la capacité puisque sans couche de carbone, la capacité est de 100 mAh/g, alors qu'avec une couche de carbone, elle peut atteindre 159 mAh/g [21-23]. Cette augmentation de capacité est liée à l'augmentation de la conductivité qui est de 10^{-9} - 10^{-10} S/cm [24] pour des particules de LiFePO_4 et de $7,4 \times 10^{-4}$ S/cm [25] pour des particules de LiFePO_4 avec une couche de carbone. Depuis ces solutions, le taux d'extraction du lithium de manière réversible peut atteindre 94% [26].

I.2.3. La structure cristallographique

Dans un cristal, les atomes sont disposés de manière à ce qu'un motif soit répété dans les trois directions de l'espace. Ce motif, le plus simple que l'on peut trouver dans le cristal est appelé « maille ». Par exemple, un cristal de LiFePO_4 est composé de plusieurs atomes. Le terme LiFePO_4 désigne la composition du cristal. Une maille est représentée par un polyèdre avec des axes a ; b et c qui définissent un repère cristallographique pour la maille (voir Figure I-4). Généralement les arêtes de la maille sont prises pour définir ce repère cristallographique mais il arrive que le repère cristallographique soit situé à l'intérieur de la maille (comme pour le système cristallin hexagonal). La longueur des arêtes et les angles entre elles définissent la maille. Différents éléments de symétries tels que les axes de rotations, les plans miroirs ou encore les centres d'inversion sont admissibles pour la maille. Ces éléments de symétries ont permis de classer les cristaux en 7 systèmes cristallins. Schématiquement, les systèmes cristallins sont représentés par des polyèdres à 6 faces avec a ; b ; c qui représentent la longueur des arêtes adjacentes. Le système hexagonal qui est représenté par polyèdre à 8 faces dont les longueurs a ; b ; c sont internes au volume. Lorsque les symétries du cristal sont tirées pour l'ensemble des mailles positionnées les unes à côté des autres, on en déduit un classement selon les groupes d'espaces. Il est à noter que dans ce cas, des symétries supplémentaires par rapport au système cristallin telles que les plans de glissements ou les axes hélicoïdaux apparaissent. Le LiFePO_4 est un matériau cristallin qui appartient au système orthorhombique et dont le groupe d'espace est $Pnmb$ avec $a=6,008 \text{ \AA}$;

$b=10,334 \text{ \AA}$ et $c=4,693 \text{ \AA}$. Le volume de la maille est de $291,392 \text{ \AA}^3$. [14]. Le système orthorhombique indique que les trois axes définissant la maille sont perpendiculaires entre eux et que les cotés a , b et c de la maille ont des longueurs différentes. Le LiFePO_4 est un cristal de type olivine (Figure I-4).

Dans cette structure, il y a des sites octaédriques et des sites tétraédriques. Le phosphore occupe les sites tétraédriques. Les sites octaédriques de cette structure ne sont pas tous équivalents. Le lithium occupe un site octaédrique possédant un centre d'inversion. Ces sites sont reliés entre eux par une arête et forment une chaîne linéaire. L'oxygène occupe un autre site octaédrique qui possède un plan miroir [14]. En considérant un espace vide entre les sites octaédriques de l'oxygène et les sites tétraédriques du phosphore, on constate qu'il existe un espace tunnel qui permet l'extraction et l'insertion des atomes de lithium lors de la charge et de la décharge de la pile[14].

I.2.4. Les méthodes de synthèses

Il existe plusieurs manières de synthétiser le LiFePO_4 telles que la synthèse hydrothermale, le chauffage par les micro-ondes, la synthèse à l'état solide ou encore la synthèse par fondue. Dans le cas de la synthèse hydrothermale, il s'agit de mélanger les précurseurs de fer et de lithium en solution et de la chauffer dans un contenant scellé à des températures de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [27] à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Le chauffage dure entre 3 h [27] et 12 h [29]. Le LiFePO_4 est récupéré sous forme de poudre après séchage. Les particules obtenues ont une taille qui peut varier entre 100 nm et $10 \text{ }\mu\text{m}$ [27, 28]. Une étude prouve que la nature des précurseurs

a une influence sur la taille des particules ainsi que sur les cristaux [29]. La capacité peut atteindre 150 mAh/g sans couche de carbone [30]. La synthèse par fondue est réalisée en mélangeant les précurseurs de fer et de lithium avec un réducteur et en les faisant chauffer à 1000 °C sous atmosphère inerte. Le nom fondue vient du fait qu'à 1000 °C, les produits sont à l'état liquide. Cette méthode donne de gros cristaux qu'il faut ensuite broyer pour diminuer leur taille. Une étude a permis d'obtenir une capacité de 161 mAh/g [31]. Cette synthèse a pour avantage d'être facile à mettre en œuvre. Elle nécessite du matériel commun comme le four et ne comporte qu'une seule étape : le chauffage se fait sous atmosphère inerte (argon). De plus les industries de métallurgie possèdent des installations qui seraient facilement adaptables pour cette méthode, ce qui la rend d'autant plus intéressante. Enfin, il est possible de réaliser des synthèses dans des conditions non stœchiométriques, c'est-à-dire avec un surplus ou un déficit de précurseur de lithium.

Cette dernière méthode est utilisée pour synthétiser le LiFePO_4 étudié dans ce mémoire. L'étude porte sur les deux manières de diminuer les effets de la faible conductivité du LiFePO_4 : la diminution de la taille des particules et la couche de carbone. La majeure partie de l'étude porte sur l'optimisation des conditions de broyages à l'aide d'un appareil commun de laboratoire pour obtenir de bons résultats en électrochimie. Dans un premier temps, la pureté des matériaux synthétisés est étudiée. Puis les cristaux sont broyés. Afin de pouvoir comparer toutes les synthèses et broyages entre eux, des analyses sont faites pour définir la taille et la morphologie des particules. Enfin, des analyses

électrochimiques sur les particules broyées et de stœchiométries différentes sont réalisées. Cette partie est décrite par l'article intitulé « Study of LiFePO_4 synthesized using a molten method with varying stoichiometries » qui constitue le chapitre III du mémoire. Pour cet article, j'ai réalisé toutes les expériences ainsi que le traitement des résultats. J'ai reçu l'aide de mon directeur de recherche, Dean MacNeil, pour la rédaction.

La deuxième partie porte sur les conditions de réalisation de la couche de carbone. Les deux paramètres étudiés sont la température de chauffage ainsi que la vitesse de chauffage. Tout d'abord, une méthode de chauffage est mise au point et les paramètres ajustés. Certaines vérifications sous forme d'analyse électrochimiques sont faites pour s'assurer que cette nouvelle méthode est équivalente à celle utilisée jusqu'ici.

II. Partie expérimentale

II.1. Four de synthèse

Le four utilisé pour réaliser les synthèses peut atteindre des températures élevées. Pour les synthèses, les réactifs sont chauffés à 1000 °C. Le four est constitué de deux parties. La première partie permet de chauffer (Figure II-1) et la seconde, la chambre de chauffage (Figure II-2), permet de contrôler l'atmosphère. Pour éviter l'oxydation du matériau par l'oxygène de l'air, les synthèses sont réalisées sous argon. La chambre est en acier inoxydable (stainless steel 330) et elle résiste donc à des hautes températures. Une plaque est fixée avec des écrous pour sceller la chambre. Le gaz inerte est amené jusqu'à la chambre par des tuyaux en alliage qui se vissent sur la partie supérieure. Les précurseurs sont chauffés dans des creusets de carbone disposés à l'intérieur du four. Le mélange de précurseurs $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \frac{x}{2}\text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4}\text{C}$ est chauffé à 1000 °C sous atmosphère d'argon pour donner du LiFePO_4 .

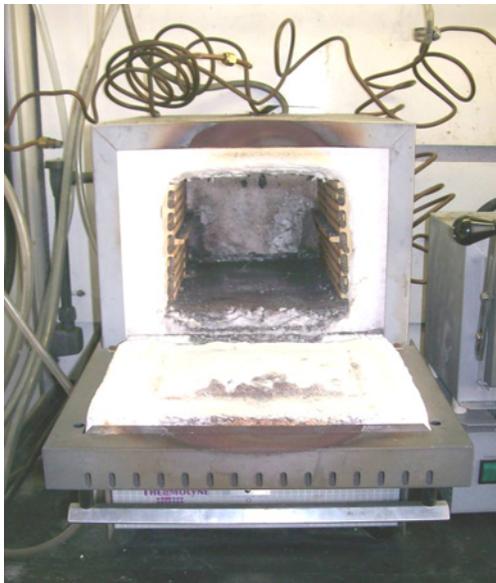


Figure II-1: Four de synthèse



Figure II-2: Chambre du four de synthèse

Le matériau obtenu se présente sous forme de pastille compacte de couleur vert foncé. Les cristaux en forme d'aiguille y sont clairement visibles. Cette méthode de synthèse est utilisée, car elle est facile à mettre en place et permet de réaliser la synthèse du Li_xFePO_4 . Elle a été peu étudiée jusqu'ici mais elle a déjà donné de bon résultats électrochimiques [31].

II.2. La Diffraction par les Rayons X (DRX)

Dans un réseau périodique, il peut y avoir un phénomène de diffraction si le réseau est éclairé avec une lumière dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances entre les motifs périodiques. On obtient alors des figures de diffraction qui proviennent des phénomènes d'interférences. La longueur d'onde dans le vide des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ils peuvent être utilisés pour caractériser les arrangements atomiques périodiques: c'est-à-dire les cristaux. L'étude des cristaux à partir des méthodes de diffraction s'appelle la radiocristallographie. Un cristal se comporte en fait comme un réseau de diffraction dans lequel l'existence de plans atomiques à intervalles réguliers (plans réticulaires ou plans cristallographiques) introduit des motifs périodiques. La longueur d'onde des rayons X utilisés en radiocristallographie varie de quelques Angströms à quelques dizaines d'Angströms. Les rayons X vont ainsi entraîner des interférences constructives et destructives avec le réseau cristallin : on parle alors de diffraction des rayons X.

Les pics de diffraction (interférences constructives) sont détectés grâce à des capteurs spéciaux.

II.2.1. Loi de Bragg

La loi de Bragg donne la formule qui permet de retrouver les conditions sous lesquelles un cristal, éclairé par un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donnée, permettra aux photons de se retrouver en condition de diffraction (Figure II-3). La loi de Bragg donne la formule suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3)$$

d_{hkl} = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques définis par des indices hkl entiers (indices de Miller)
 θ_{hkl} = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté)
 n = ordre de réflexion (nombre entier)
 λ = longueur d'onde des rayons X

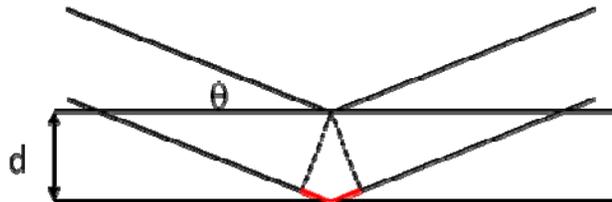
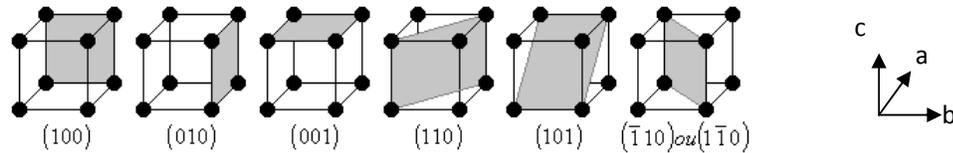


Figure II-3: Schéma de principe de la diffraction Rayon X dans un réseau cristallin

Prenons l'exemple d'un matériau cristallisé qui présente un réseau périodique repéré par ses vecteurs (**a**, **b** et **c**). Les coordonnées (x,y,z) d'un plan cristallographique d'indice de Miller (hkl) (entiers), sont données par la relation : $h.x/a + k.y/b + l.z/c = 1$. A partir de ces indices de Miller on définit tous les plans réticulaires qui pourront donner lieu à des conditions de diffraction. Voici

quelques exemples d'indices de Miller et de leur plan associé pour des systèmes cubiques.



A un plan donné d'indice (hkl) correspond une distance interréticulaire d_{hkl} .

Lorsque ces plans sont éclairés par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ , on observe que l'intensité est diffractée dans des directions satisfaisant la loi de Bragg et faisant un angle $2\theta_{hkl}$ par rapport au faisceau rayon X incident. Nous retiendrons que plus les indices de Miller sont élevés, plus les distances interréticulaires d_{hkl} sont faibles et, en contre partie, plus les angles θ_{hkl} de diffraction sont grands.

Un matériau cristallin possède un jeu de paramètres de maille qui le caractérise. A ce réseau de translation, on associe une liste de distances interréticulaires et d'angles de diffraction.

Tableau II-1: Liste des premiers indices de Miller avec les distances interréticulaires et les angles de diffraction associés

h	k	l	d_{hkl} (en Å)	$2\theta_{hkl}$ (en °)
0	0	1	7.000	12.636
0	1	0	6.000	14.752
1	0	0	5.000	17.725
0	1	1	4.555	19.470
1	0	1	4.068	21.827
1	1	0	3.841	23.137
0	0	2	3.500	25.428
1	1	1	3.367	26.447
0	1	2	3.023	29.523
0	2	0	3.000	29.957

Si nous prenons l'exemple d'un réseau orthorhombique avec $a = 5 \text{ \AA}$, $b = 6 \text{ \AA}$, $c = 7 \text{ \AA}$, ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), nous obtenons la liste suivante (Tableau II-1) des premiers indices de Miller, distance interréticulaires et angles de diffraction associés (calculés pour une longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, ce qui est pour un tube rayons X classiquement utilisé en laboratoire avec une anticathode de Cu). L'anticathode est la partie du tube à rayons X qui est soumise à une forte tension électrique et d'où sont produits les rayons X.

II.2.2. Diffraction par les poudres

Les échantillons étudiés ne sont pas des monocristaux dans le cas de ce mémoire, mais des poudres, appelées aussi échantillons polycristallins. Ces échantillons présentent donc une multitude de microcristaux orientés de façon aléatoire. Ainsi, lorsqu'un faisceau de rayon X éclaire un échantillon polycristallin, un certain nombre de cristallites se retrouve forcément en condition de diffraction. Pour chaque famille de plan (hkl), l'intensité sera donc diffractée sur un cône de demi-angle (Figure II-4) au sommet $2\theta_{hkl}$ par rapport à la direction de ce faisceau.

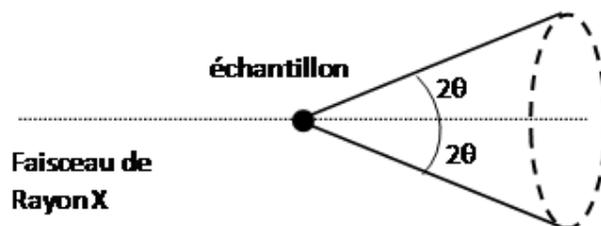


Figure II-4: Cône de demi-angle 2θ

Bien que les techniques actuelles aient évolué, la géométrie des premières chambres de mesure Debye-Scherrer illustre assez bien ce phénomène de

diffraction. L'intensité diffractée est mesurée sur un film photosensible. Les figures de diffraction révélées sur le film correspondent à l'intersection des cônes de diffraction avec le cylindre formé par le plan film (Figure II-5).



Figure II-5: Intersection entre le film et les cônes de diffraction

Les appareils utilisés pour faire les mesures de diagrammes de diffraction dans ce mémoire sont basés sur la géométrie Bragg-Brentano [32]. Le matériau pulvérulent est disposé sur un porte échantillon plan. Les rayons X sont produits dans le tube à rayon X. Le faisceau de rayons X est projeté à travers un collimateur et à travers des fentes dont le rôle est de maintenir un faisceau de largeur fixe. Il y a ensuite un monochromateur qui permet de d'acheminer une seule longueur d'onde jusqu'au détecteur de rayons X.

II.2.3. Analyse des diagrammes de diffraction

Les diagrammes de diffraction sont récupérés sous forme d'un fichier binaire contenant les informations $I=f(2\theta)$: intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Ces diagrammes sont traités à l'aide du logiciel EVA (Bruker AXS) pour faire le retrait du fond continu et la correction du déplacement d'échantillon. En effet, une petite erreur sur le positionnement de l'échantillon (erreur presque inévitable) introduit un décalage des angles de diffraction qui doit être corrigé. Les diagrammes ainsi traités sont ensuite systématiquement comparés aux

diagrammes de la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data). Les pics de diffraction provenant d'échantillons connus sont facilement isolés de ceux provenant d'impuretés ou de matériaux nouveaux ou non encore référencés. La comparaison par rapport aux bases de données se fait en termes de position des raies mais également en termes d'intensité. Les positions des raies de diffraction sont fonction des paramètres de maille alors que les intensités dépendent uniquement du contenu de la maille: types et positions des atomes [33, 34]. Certaines différences peuvent être observées dans l'intensité des pics. Ce phénomène est dû à l'orientation préférentielle. Il est possible de retrouver ce phénomène lorsque l'échantillon est déposé sur un porte échantillon plat (ce qui est le cas dans ce mémoire), les cristallites ne sont plus disposés aléatoirement mais orientés d'une certaine manière, ce qui fait que certaines raies sont observées préférentiellement par rapport à d'autres car elles ont donc une intensité plus élevée [33].

Le matériau obtenu sous forme de pastille est réduit en poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon pour ensuite être analysé. Ces analyses vont permettre de définir si le matériau est pur ou si des impuretés sont présentes. Si des impuretés sont présentes, il y a apparition de pics supplémentaires. Etant donné que les cristaux d'impureté n'ont pas les mêmes paramètres de maille que le LiFePO_4 , les pics de diffraction reliés à ces impuretés seront situés à des positions différentes des pics du LiFePO_4 .

II.3. Les analyses de thermogravimétrie et de Calorimétrie Différentielle à Balayage

La TGA (Thermogravimetric Analysis) consiste à chauffer un matériau tout en mesurant les variations de sa masse. Les données récoltées permettent d'étudier la dégradation du matériau en fonction de la température de chauffage mais aussi sa composition chimique. En effet, lorsque la composition chimique du matériau est connue, il est possible de déterminer la dégradation de certaines parties de la molécule par rapport au pourcentage de variation de la masse totale. Pour la mesure, le matériau est placé dans un creuset préalablement étalonné à vide. Le creuset est ensuite placé sur la balance dans le four. Le four est fermé hermétiquement puis un gaz inerte (hélium) est injecté afin d'obtenir une atmosphère inerte. Après une période de purge, le chauffage commence ainsi que l'acquisition de données. L'atmosphère inerte est maintenue tout au long de l'analyse.

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer la différence de chaleur supplémentaire qu'il faut fournir ou enlever à un échantillon par rapport à une référence qui est généralement un creuset vide. Dans ce cas, il s'agit de la technique quantitative DTA ou calorimetric DTA [35] encore appelée Heat Flux DSC. La différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée. Cette différence de température est proportionnelle aux changements de flux de chaleur [36]. Les deux creusets, la référence et l'échantillon sont posés sur des

porte-échantillons Les porte-échantillons dont les tubes sont reliés à une balance, contiennent des thermocouples qui sont reliés à un ordinateur. C'est celui-ci qui calcule par la mesure des thermocouples, la différence de chaleur qu'il faut fournir à l'échantillon par rapport au creuset vide. La balance en thermogravimétrie permet de mesurer la perte de masse. Le système TGA/DSC utilisé permet de réaliser les deux analyses en même temps. Le système se trouve dans un four calorifugé qui permet de contrôler la température.

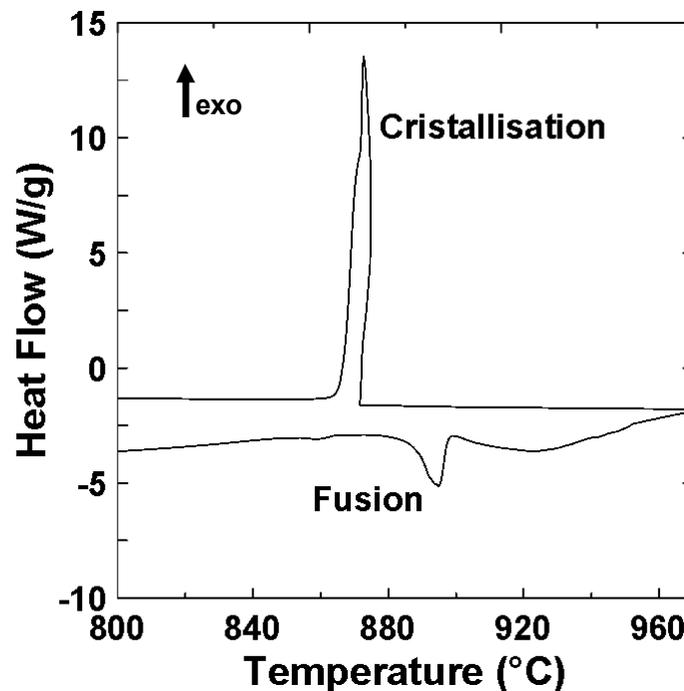


Figure II-6: Graphique d'analyse DSC du LiFePO₄, le pic de cristallisation est exothermique ($\Delta H < 0$) et le creux de fusion est endothermique ($\Delta H > 0$)

Les courbes Flux de Chaleur=f(T) (Figure II-6) obtenues permettent d'avoir des informations sur les températures et les énergies de cristallisation et de fusion ainsi que la présence d'éventuelles impuretés. La cristallisation est un processus exothermique. Sur le graphique cela se traduit par un pic. La fusion est un processus endothermique et apparaît sous forme de creux sur le graphique.

Lors des expériences, un appareil de DSC-TGA (Figure II-7) est utilisé. C'est-à-dire que les expériences de DSC et de TGA sont réalisées en même temps, la variation de masse ainsi que la différence de chaleur à fournir sont mesurés simultanément. Les analyses DSC des matériaux synthétisés avec différentes stœchiométries permettent d'obtenir des informations sur la pureté du matériau. Un matériau contenant des impuretés verra sa température de fusion abaissée selon la quantité d'impuretés qu'il contient. Sa température de fusion la plus basse sera atteinte pour un mélange de composition eutectique. Les résultats des analyses de TGA permettent une simple vérification concernant les synthèses. Toutes les synthèses avec les stœchiométries se déroulent de la même manière avec une perte importante de masse due à la perte des molécules d'eau et ensuite une perte de masse due à un dégagement gazeux de CO_2 et/ou de CO . Il arrive parfois qu'il y ait un regain de masse qui correspond à l'oxydation du matériau.



Figure II-7: Appareil de DSC-TGA couplé à un spectromètre de masse

II.4. Le broyeur planétaire ou planetary mill

Le broyeur planétaire est un appareil qui sert à broyer les solides pour obtenir des poudres composées de particules ayant des tailles plus petites. La taille des particules a une influence sur les performances électrochimiques et diminuer celle-ci permet d'obtenir une meilleure capacité électrochimique [24, 37]. Dans un premier temps, les produits sont réduits en poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon avant d'être broyées dans le planetary mill. Les poudres sont mises en suspension dans de l'isopropanol (5 g de poudre pour 25 mL de solvant). D'après les observations réalisées dans notre groupe, un broyage en solution permet d'avoir des particules plus petites qu'un broyage à sec. De plus un broyage en solution permet de garder la cristallinité du matériau alors qu'un broyage à sec détériore la cristallinité [38]. Une autre caractéristique du broyage en solution est de pouvoir augmenter le nombre de choc entre les particules et les billes de broyage en comparaison avec le broyage à sec, ce qui permet d'obtenir des particules de plus faible taille [39]. La solution est versée dans un récipient en nitrure de silicone du broyeur avec des billes du même alliage que le récipient. Le fait que les billes et le récipient soient du même alliage diminue le risque de dégradation des billes ou du récipient. En effet, si les billes étaient d'un alliage plus résistant que le récipient, elles le dégraderaient et pollueraient la solution. Le récipient est ensuite posé et fixé sur un plateau qui est actionné par un moteur. Le plateau effectue un mouvement de rotation. Les particules sont

broyées par les chocs entre les billes et les particules. La rotation du broyeur s'inverse selon un temps défini par l'utilisateur.

II.5. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Une fois que la pureté du produit a été vérifiée, que le matériau est broyé et réduit en petites particules, il faut caractériser ces particules. Les analyses avec le Microscope Electronique à Balayage (MEB) permettent d'avoir une idée de la taille des particules. Cette analyse ne donne pas la taille moyenne, car le nombre de particules observées est trop petit. En revanche, il est possible d'obtenir des informations sur la morphologie des particules, c'est-à-dire si elles sont rondes ou abimées par le broyage, si elles présentent des arrêtes bien définies ou accidentées, etc.

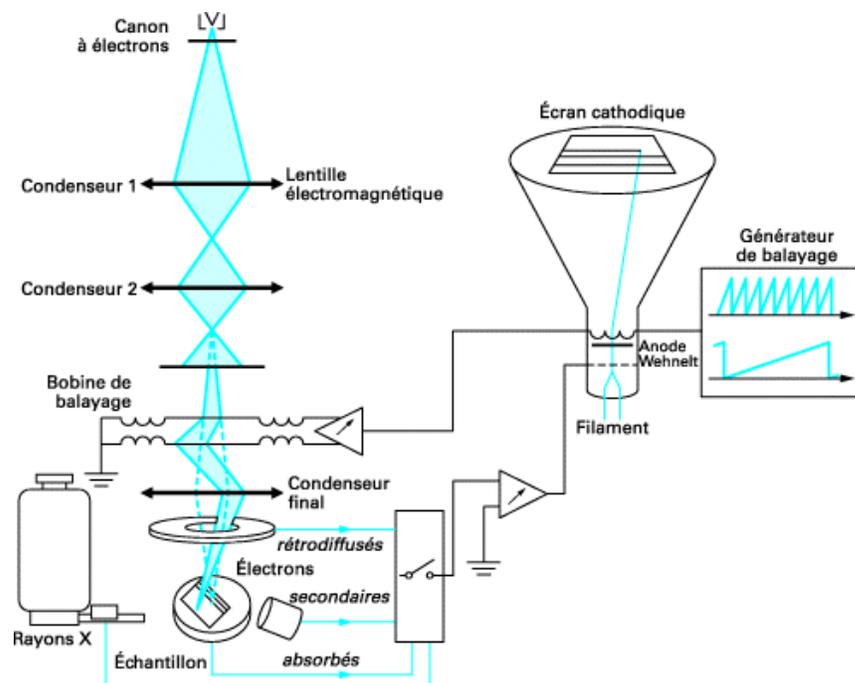


Figure II-8: Schéma d'un Microscope à Balayage Electronique [40]

Le MEB est basé sur les interactions entre les électrons. L'appareil est composé d'une source d'électrons, d'une lentille électrostatique sous vide dans lequel passent les électrons qui sont bombardés sur l'échantillon et de détecteurs (Figure II-8). La source d'électrons est généralement un filament de tungstène chauffé par lequel provient un courant électrique. Les électrons produits sont ensuite accélérés par des champs électriques. Des plaques sont placées dans le tube sous vide. Le vide permet d'éviter les interactions des électrons émis par le filament de tungstène avec d'autres particules. Les bobines permettent d'accélérer les électrons et d'ajuster le diamètre du faisceau afin d'accéder aux conditions nécessaires à l'obtention d'une image. En agissant sur ces paramètres dans la gamme des conditions requises, elles permettent d'influencer sur la qualité de l'image.

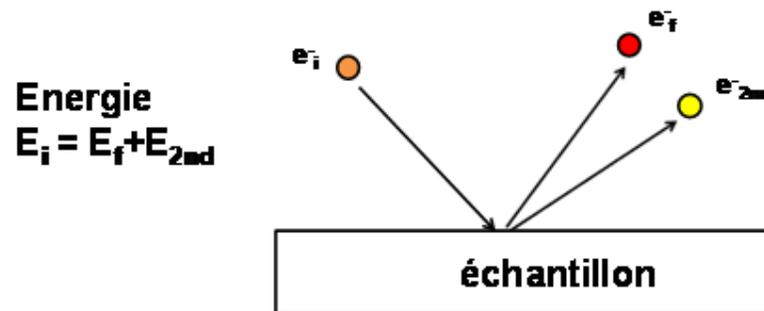


Figure II-9 : Schéma des interactions des électrons avec la matière qui aboutit à la production d'électrons secondaires

Lorsque le faisceau d'électrons frappe l'échantillon, il y a des interactions entre ceux-ci et les électrons contenu dans l'échantillon. Il y a trois types de diffusions principales, les électrons secondaires, les électrons radiodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires résultent de l'excitation des électrons de la

matière par des électrons du faisceau ayant perdu une partie de leur énergie (Figure II-9). L'énergie des électrons secondaires est faible (environ 10 eV et 50 eV maximum [40]) et ils sont facilement détectables. L'image produite a une résolution de l'ordre de la largeur du faisceau d'électrons (environ 10 nm) et donne des informations sur la topographie de l'échantillon (Figure II-10). Une surface blanche sur l'image est une surface perpendiculaire au faisceau d'électrons car beaucoup d'électrons secondaires ont été détectés alors qu'une surface noire sera parallèle au faisceau d'électrons car peu d'électrons secondaires sont détectés.



Figure II-10: Image MEB de la surface des particules de LiFePO_4 . Image réalisée par la détection des électrons secondaires

Les électrons rétrodiffusés proviennent des électrons du faisceau qui ont interagi avec les électrons de l'échantillon mais avec perte d'énergie négligeable (Figure II-11). Leur énergie est de l'ordre de quelques dizaines de kilo électron volt. Ces électrons ne sont pas très nombreux en comparaison des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés permettent principalement d'obtenir une image topographique de la surface mais ils donnent aussi des informations

sur la composition chimique de l'échantillon. Les éléments qui ont un grand nombre atomique et donc un grand nombre d'électrons produisent plus d'électrons radiodiffusés. Une surface blanche de l'image indique un élément possédant un grand nombre d'électrons.

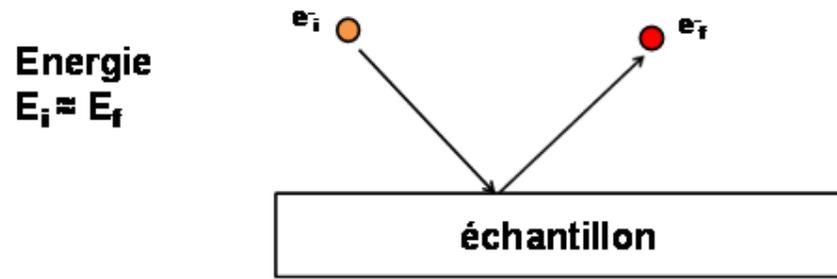


Figure II-11: Schéma des interactions des électrons avec la matière qui aboutit à la production d'un électron rétrodiffusé

Les rayons X sont émis lorsqu'un électron du faisceau réussit à éjecter un électron d'une couche interne d'un atome de l'échantillon (Figure II-12). Cet électron éjecté est alors remplacé par un autre électron d'une couche plus externe de cet atome. Un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie entre l'énergie de l'électron éjecté et l'énergie de l'électron remplaçant est créé. Ces énergies sont caractéristiques des atomes. Les rayons X donnent des informations sur la composition de l'échantillon mais pas sur l'arrangement des atomes de l'échantillon.

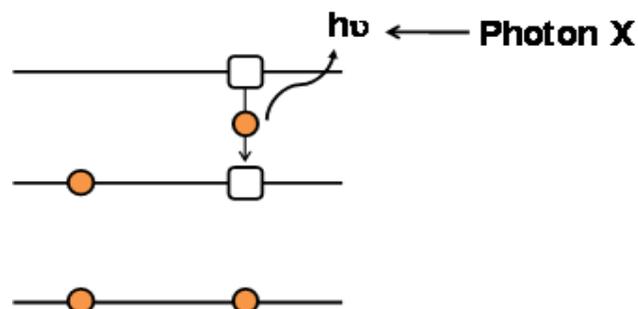


Figure II-12: Schéma des interactions des électrons avec la matière qui aboutit à la production d'un photon X

Dans notre cas, ce sont les électrons secondaires qui nous intéressent puisque le MEB est utilisé pour avoir des images de la surface des particules.

II.6. Les analyses de granulométrie

En complément des informations obtenues avec le MEB, les analyses PSD (Particule Size Distribution) permettent d'avoir accès à la taille moyenne des particules ainsi qu'à la taille maximale et la taille minimale (dans les limites de la capacité de détection de l'appareil utilisé). Ces informations sont importantes étant donné l'influence de la taille des particules sur les performances électrochimiques. Afin de pouvoir comparer deux produits, il est nécessaire de connaître la taille moyenne des particules de chacun.

Les analyses PSD donnent une distribution de la taille de particules constituant la poudre de l'échantillon. La technique utilisée est la granulométrie laser. Elle se base sur deux principes qui sont complémentaires. Il s'agit de la théorie de Fraunhofer et de la théorie de Rayleigh-Mie. Pour les particules de tailles plus importantes la théorie de Fraunhofer permet de déterminer la taille par diffraction [41]. Cette théorie prend en compte plusieurs approximations. Les particules sont considérées comme étant sphériques et bidimensionnelles, les seules interactions prises en compte sont celles entre la lumière et les bords de la particule et seule la lumière avec un faible angle de diffraction est considérée [42]. Lorsque la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde il y a diffraction. L'intensité et l'angle du faisceau diffracté sont fonction de la taille

des particules. Lorsque les particules sont plus petites, la théorie de Rayleigh-Mie permet de déterminer la taille des particules. Elle se base aussi sur la diffraction du faisceau du laser par les particules mais tient compte de plus de paramètres. La diffusion, la réflexion et la variation d'indice de réfraction due au changement de milieu sont pris en compte pour la déviation du faisceau lumineux. Les échantillons sont dilués dans une solution puis la solution est acheminée dans un tube et passe devant le laser. Un détecteur permet de capter la déviation et l'intensité du faisceau laser pour les différentes particules. Les données sont enregistrées par un ordinateur et classées afin d'obtenir la distribution de la taille des particules.

II.7. L'analyse de surface des particules par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La surface et la taille des particules sont reliées. La taille des particules est importante, car elle a une influence sur les performances électrochimiques du matériau. Plus la surface des particules est grande, plus leur taille est petite. Les analyses de surface BET permettent de valider la tendance observée avec les analyses de granulométrie pour la variation de la taille de particules selon les conditions de broyage utilisées (temps et type de billes).

Les analyses par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) permettent de déterminer la surface spécifique des particules. Elles sont basées sur les isothermes BET eux-mêmes dérivés des isothermes de Langmuir. Selon

l'isotherme de Langmuir, l'adsorption d'un constituant (un gaz dans ce cas) sur des particules solides se limite à une monocouche. D'après l'isotherme BET, cette adsorption peut se faire en multicouche. Lorsqu'un gaz et un solide sont présents en même temps, il y a adsorption du gaz par le solide. C'est-à-dire qu'il se forme une couche de molécules de gaz à la surface du solide. Un équilibre s'établit entre les molécules adsorbées et la pression du gaz. L'isotherme est alors défini par l'équation [43]:

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{CV_0} + \frac{C-1}{CV_0} \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Avec : P_0 la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé, P la pression du gaz en équilibre, V le volume de gaz adsorbé, V_0 le volume de gaz correspondant à la formation d'une monocouche et C une constante. En réarrangeant l'équation ci-dessus, on obtient :

$$V = V_0 C \frac{P}{(P_0 - P)} \left[\frac{1}{1 + \frac{P}{P_0}(C-1)} \right] \quad (5)$$

Lors de la mesure, une masse connue de l'échantillon est utilisée. La première étape consiste à sécher puis à faire le vide dans le tube contenant la poudre. Cette étape permet d'éliminer toutes les couches déjà formées par adsorption des gaz présents dans l'atmosphère. Un gaz, de l'azote dans notre cas, est injecté dans le tube immergé dans de l'azote liquide et la pression est

mesurée afin de tracer le graphique $\frac{P}{(P_0 - P)V} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$. A l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine, il est possible de déterminer les inconnues C et V_0 . Or, il est connu que pour $V_0=1 \text{ cm}^3$ la surface spécifique est de $4,374 \text{ m}^2$ pour l'azote[43] dans les conditions normales de température et de pression. A partir de V_0 calculé, la surface spécifique peut être déterminée simplement. Il est possible de trouver ces équations reliant la masse de gaz à la pression puisque la composition du gaz est connue et que la température et le volume sont maintenus constants. L'équation obtenue est la même que celle du volume en remplaçant V par m, la masse de gaz adsorbée et V_0 par m_0 la masse de gaz adsorbée par une monocouche. Les mesures sont réalisées avec l'appareil présenté Figure II-13.



Figure II-13: Appareil de mesure de surface BET

II.8. Four tubulaire

Le four tubulaire est utilisé pour chauffer le mélange LiFePO_4 /précurseur de carbone afin déposer une couche de carbone sur les particules de LiFePO_4 . La couche de carbone est un moyen pour améliorer les performances électrochimiques car elle améliore la conductivité du LiFePO_4 [21, 44]. Le précurseur de carbone ainsi que le matériau sont mélangés et chauffés dans des creusets en porcelaine. Comme pour les synthèses, le chauffage se fait sous atmosphère inerte (azote) pour éviter l'oxydation. Le four est divisé en deux parties (Figure II-14). La partie de chauffage qui permet d'atteindre des températures élevées est équipée d'un contrôle qui permet de faire des programmes de chauffage. Dans notre cas, le mélange est chauffé à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h sous azote. La chambre de chauffage est un tube de silice à l'intérieur duquel se glissent les creusets de porcelaine. Un bouchon « ouvert » permet de sceller le tube tout en le reliant à la bouteille d'azote. Les deux extrémités du tube sont ouverte afin d'assurer la circulation d'azote.



Figure II-14: Image du four tubulaire

II.9. Les batteries

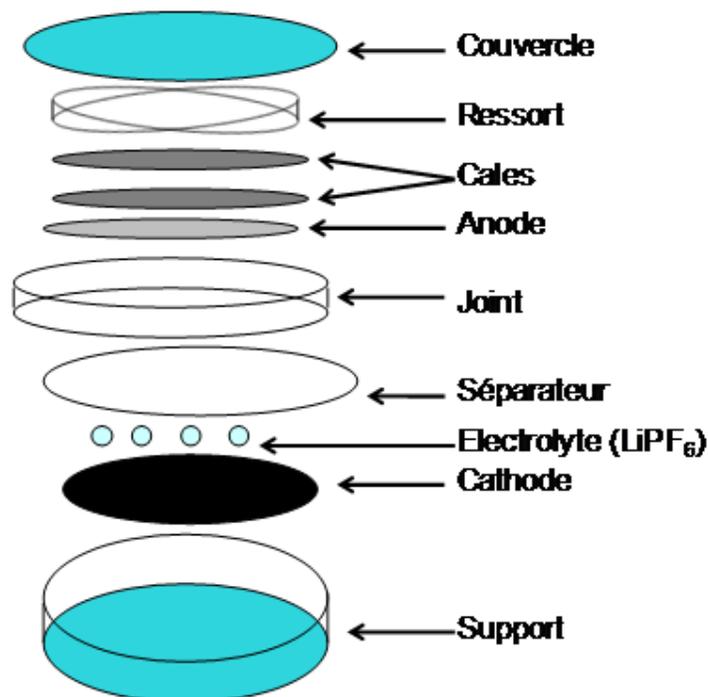


Figure II-15: Schéma de montage d'une batterie dite classique

Les analyses électrochimiques sont réalisées sur des piles. Nous assemblons nous même ces piles. La cathode est réalisée en déposant le matériau actif sur une feuille d'aluminium recouverte de carbone pour améliorer la conductivité. L'aluminium sert de support au matériau actif. L'aluminium est un métal conducteur et sa résistance est négligeable par rapport à celle du matériau actif. Il ne réagit pas avec les composés présents dans la pile. Une fois séchée, la cathode est pesée pour déterminer la masse de matériau actif. Etant donné que l'électrolyte (LiPF_6) et l'anode (Li) sont sensibles à l'oxygène et à l'eau, les piles sont montées dans une boîte à gants à argon. Le schéma du montage des piles est présenté à la Figure II-15. Le joint sert à séparer les deux compartiments de l'anode et de la cathode pour éviter les courts circuits. Les

cales ont pour rôle de maintenir une pression correcte dans la pile et d'assurer une bonne cohésion entre toutes les pièces pour assurer le bon fonctionnement de la batterie.

Nous faisons deux types de piles différentes, les piles avec « coating » que l'on appelle les piles classiques et les piles avec séparateur polymère que l'on appelle piles polymères. Dans les piles polymères, l'électrolyte liquide des piles classiques est remplacé par de l'électrolyte polymère. Cet électrolyte est un composé de LiTFSi et de polyoxyéthylène. Il est sensible à l'humidité. Dans la batterie, il remplace aussi le séparateur. En revanche il nécessite de faire des analyses à une température de 80 °C. A cette température, le polymère atteint sa température de transition vitreuse et peut ainsi jouer son rôle d'électrolyte. L'utilisation de piles polymères est essentiellement due à la quantité de matériau actif disponible pour réaliser une pile. Pour certaines expériences, la quantité de matériau actif est faible (moins de 50 mg). Cette quantité ne permet pas de réaliser une pile « coating », mais elle est suffisante pour une pile polymère.

II.10. Les appareils d'analyses électrochimiques :VMP Potentiostat/ Glavanostat

Les analyses des batteries sont réalisées à l'aide de VMP. Ces appareils peuvent analyser 16 piles en même temps. Le logiciel EClab permet de diriger les mesures. Les VMP peuvent agir sur le courant et le potentiel, c'est-à-dire qu'ils peuvent mesurer ou fixer ces variables. L'impédance peut aussi être déterminée.

Deux types de mesures ont été utilisées, l'analyse Potentiodynamique Cyclique avec Accélération Galvanostatique (PCAG ou PCGA en anglais) et la stabilité. Lors de l'analyse PCGA, le potentiel est appliqué par le VMP à la batterie. Le courant est mesuré et lorsqu'il est trop faible (moins de $10 \mu\text{A}$), le potentiel est augmenté de $20,1 \text{ mV}$. Le potentiel est augmenté ainsi par pallier jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel maximal ($3,7 \text{ V vs Li}$). Ce potentiel est fonction des matériaux utilisés pour la pile. Si le courant se maintient à une valeur suffisamment élevée pendant une heure, le saut de potentiel est alors appliqué. C'est l'accélération galvanostatique. La mesure est effectuée entre deux potentiels définis par l'opérateur. Ces bornes de mesures permettent de définir les cycles de charge et décharge, lorsque le potentiel atteint la limite maximum, le cycle de charge se termine et le cycle de décharge débute. Le deuxième type de mesure, la mesure de stabilité, consiste à charger et décharger les batteries en contrôlant la vitesse de charge/décharge. Lors de cette mesure, le courant est fixé et le potentiel est mesuré par le VMP. Le courant définit la vitesse de charge/décharge. Il est fixé de manière à prévoir le temps que va mettre la pile à se charger (ou décharger). Une vitesse de $C/10$ signifie que la charge (ou la décharge) doit durer théoriquement 10 heures. Par exemple, pour du LiFePO_4 , la capacité théorique est de 169 mAh/g , pour une masse de 1 g , le courant appliqué devra être de $16,9 \text{ mA}$ pour obtenir une vitesse de $C/10$. Généralement, la masse de matériau actif est d'environ 15 mg et le courant appliqué est d'environ $0,25 \text{ mA}$. Un cycle de charge et décharge dure donc 20 heures. Des bornes de voltage permettent de définir le début et la fin d'un cycle. Lors de la décharge, quand le voltage est trop faible, ce qui signifie que la réaction n'a plus lieu, la décharge se termine. Pour la

charge, quand le voltage est trop fort, cela signifie que la pile est chargée et qu'il faut fournir plus d'énergie pour insérer des électrons. A cette situation, la charge se termine. Cette mesure permet de déterminer la capacité de la pile et d'observer la perte de capacité au fil des cycles. Etant donné que le courant est fixé et que le temps est mesuré, il est possible de définir la quantité d'électrons insérés ou retirés de la batterie. Ce nombre d'électrons permet de calculer la capacité de la batterie.

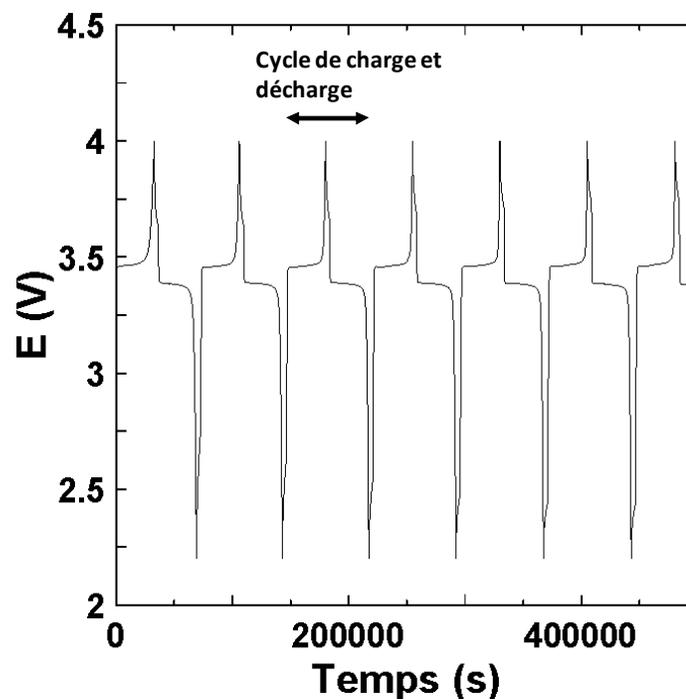


Figure II-16: Graphique Potentiel vs Temps d'une analyse de stabilité. Un cycle comportant une charge et une décharge est indiqué par une double flèche rouge.

Les données des analyses sont récupérées et traitées avec Excell. Il est possible de suivre en temps réelle les analyses avec le graphique V vs T. On peut y voir clairement les cycles de charge et décharge. Selon la durée d'un cycle, on peut déduire de manière approximative si la pile a une bonne capacité ou non. Un cycle de charge et décharge est indiqué par la double flèche sur le graphique

Figure II-16. Il y a deux phases dans un cycle : la charge et la décharge. Lors de la charge, le potentiel augmente au cours du temps, alors que lors de la décharge, le potentiel diminue au cours du temps. Plus le potentiel est fort (3,7 V), moins l'extraction du lithium de la « cathode » est favorisée et il faut alors fournir plus d'énergie pour charger la pile. A ce potentiel, l'insertion du lithium dans la cathode est favorisée pour la décharge. A l'inverse, plus le potentiel est faible (2,2 V), plus l'extraction du lithium de la « cathode » est favorisée et il faut fournir moins d'énergie pour charger la pile. A ce potentiel, l'insertion du lithium dans la cathode est défavorisée pour la décharge.

Pour convertir les données en capacité, il faut faire quelques calculs. La capacité est la quantité de courant que l'on peut mettre dans une pile (charge) ou obtenir d'une pile (décharge). Pour calculer cela pour l'exemple d'une charge, il suffit de déterminer la quantité de courant inséré dans la pile pendant une durée. Les appareils VMP se comportent comme des coulomètres. C'est-à-dire qu'ils mesurent le nombre de coulombs qui passent dans un sens ou dans l'autre entre la pile et le VMP (dépendamment de la charge ou de la décharge).

La théorie donne les équations suivantes : $I=q/t$, avec q en C, I en A ; et t en s ou $i=dq/dt$ comme pour la charge d'un condensateur. Donc la charge est : $q = \int i \cdot dt$. Il s'agit d'intégrer le courant par rapport au temps. L'intensité est mesurée à des intervalles de temps réguliers très court (pour un intervalle de temps correspond une intensité) par le VMP. La charge est calculée pendant ces intervalles ($q=i*t$). Les intensités sont les à peu près les mêmes a chaque fois puisque le courant est maintenu « constant » pendant cette analyse. A la fin de

la charge, tous ces « petits morceaux de charge » sont additionnés pour obtenir la charge totale en coulomb. Le résultat est convertie en Ah (1 Ah = 3600 C) et divisé par la masse active pour l'obtenir en Ah/g. La capacité peut donc être suivie pendant l'analyse comme le montre la Figure II-17.

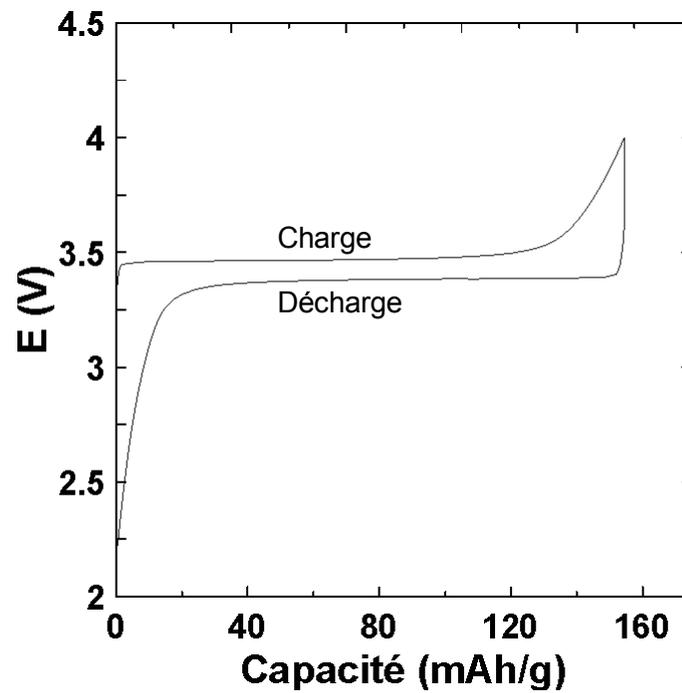


Figure II-17: Graphique de la capacité vs potentiel pour un cycle de charge et décharge.

**III. Study of LiFePO₄
synthesized using a
molten method with
varying
stoichiometries**

Benjamin Daheron & Dean D. MacNeil

Journal of Solid State Electrochemistry

Received: 23 May 2010 / Revised: 28 August 2010 / Accepted: 4 September 2010©
Springer-Verlag 2010

With kind permission from Springer Science + Business Media

III.1. Abstract

The synthesis of LiFePO_4 from a melt cast of Li_2CO_3 , FePO_4 , and carbon precursors at $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ was recently reported. The results indicate that it could be a competitive technique for the large-scale production of LiFePO_4 . This paper focuses on particle size reduction and non-stoichiometric synthesis of LiFePO_4 . The particles size was reduced using a planetary mill that is available in most research laboratories where the milling time and milling media were varied to obtain the best electrochemical results. In addition, the electrochemical performance of LiFePO_4 products synthesized from FePO_4 þ $x=2\text{Li}_2\text{CO}_3$ þ C (sequentially varying the amount of x) at $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ has also been measured. The stoichiometric LiFePO_4 product shows the best capacity, while the off-stoichiometric material demonstrates different levels of impurities that have an effect on the performance of the material. The results indicate that adequate capacity at low discharge rates can be obtained using standard milling techniques, but, in order to obtain material from a melt cast synthesis that provides higher performance at faster discharge rates, a further particle size reduction will be required.

Keywords: Melt casting . LiFePO_4 . Particle size reduction. Non-stoichiometric synthesis

III.2. Introduction

Many of the current and emerging electric vehicle options are based on an energy storage mechanism, which involve batteries. Lithium-ion batteries are considered the most suitable choice in battery chemistry as they store more energy per volume than any other portable rechargeable battery system available [13]. Researchers have been concentrating on finding new materials that offer better performance, lower costs, and increased safety compared with the electrode materials found within the first lithium ion batteries, namely LiCoO_2 and graphite. The active electrode materials of these batteries, in their charged state have been shown to partake, when abused, in exothermic reactions at elevated temperatures. Temperatures in excess of $700\text{ }^\circ\text{C}$ have been measured [45], and many cases of laptop fires have been reported [46]. It has been previously shown that the major thermal instability within Li-ion batteries is due to the release of oxygen from the LiCoO_2 cathode that causes the combustion of the liquid organic electrolyte [47]. This reaction can be described via autocatalytic kinetics and results in a rapid temperature rise, followed closely with the explosion of the cell [48].

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) is considered a very promising active material for the cathode of large EV-sized batteries. The material, belonging to the olivine family of minerals, can provide high theoretical specific capacity (170 mAh/g) [14], improved thermal stability [49], and the possibility of lower costs. The high theoretical capacity is due to the possibility of electrochemically

removing all of the lithium from the olivine structure. In addition, the inductive effect of the covalent P–O–Fe bonding within the olivine structure gives rise to a high discharge voltage of ~ 3.4 V versus Li^+/Li [14]. The improved thermal stability of LiFePO_4 is due to the stability of the discharged material, FePO_4 , towards oxygen release. This eliminates the combustion of the organic electrolyte at elevated temperature. Finally, the lower cost of LiFePO_4 is due to the use of iron as redox active center as compared with more expensive elements such as nickel and cobalt. Unfortunately, the conductivity of LiFePO_4 is fairly low. This necessitates the synthesis of small particles and the coating of the particles with a conductive carbon [50], which ultimately reduces the energy density of the material.

A variety of syntheses have been proposed for LiFePO_4 , including solid-state reactions and solvent-assisted syntheses. The main disadvantage of the solid-state syntheses is the use of fairly expensive precursors, such as FePO_4 or FeC_2O_4 [51]. In comparison, solvent-assisted methods necessitate a large capital-intensive manufacturing process [52]. Our group has recently reported on the synthesis of LiFePO_4 in a molten-state [31, 53]. This synthesis technique allows the use of commodity-based reagents for the iron and phosphorus source, process simplicity as well as a complete and rapid reaction at equilibrium within a liquid state. Synthesis within a molten state combines ideal liquid-phase reaction kinetics and short dwell times to provide a product with high material density using a simple process method. Our initial papers concentrated on the development of the synthesis method, characterizing the product and

investigating its electrochemical performance. The main disadvantage of the method was the necessity to reduce the particle size of the molten product due to the large crystals obtained after the slow cooling of the product. Our previous report concentrated on the use of a continuous-flow agitator bead mill that is not readily available within academic laboratory settings. In this work, electrochemically active LiFePO_4 , synthesized via a molten procedure, is prepared by the use of commonly available laboratory milling mills and various sized milling media to improve the applicability of the synthesis method for the preparation of electrode material. In addition, we characterize the effect of changing the precursor stoichiometry during the molten synthesis on the performance of the product.

III.3. Experimental

III.3.1. Preparation

Melt casting was performed within an airtight box furnace under an Ar protection following the procedure described in Ref. [53]. Briefly, stoichiometric amounts of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Buddenheim KG, Germany) and Li_2CO_3 (Limtech, Québec) were combined with 25 mol% of graphite powder (Superior Graphite ABG1045). The mixture was then placed in a graphite crucible and heated to 1,000 °C for 1 h. After cooling to room temperature, the ingot obtained from the synthesis was crushed and then ground in a mortar with a pestle to a powder. Five grams of this powder was then placed in a planetary mill (Fritsch) with a five times excess of iso-propyl alcohol (IPA) for suspension. The planetary mill used a

250-mL Syalon (Si_3N_4) container containing ~100 g of either 27-, 10-, or 5-mm Syalon media. A variety of milling times were used, and they are described in this work. The mill operated at a speed of roughly 600 rpm.

III.3.2. Characterization

X-ray analyses of the synthesized materials were performed on a Bruker D8 advance diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation. The phase purity and lattice parameters of the sample were calculated using the Topas Rietveld refinement program using the Pnma space group. The morphology of the powder was examined by scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-4300). The particle size of the powders used in this evaluation were analyzed using a Microtrac S3500 (Microtrac Inc.) and estimated from the SEM images. The thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed using a SDT600 from TA instruments coupled with a mass spectrometer (Pfeiffer) for off-gas analysis. The heating rate was 10 °C/min, and the experiments were performed with a flowing He carrier gas. The specific surface area of the sample was measured by the Brunauer, Emmett, Teller (BET) method (Micromeritics Gemini 2380). Carbon content for the samples was analyzed using a LECO C, S analyzer (LECO-SC632).

III.3.3. Electrochemical evaluation

To evaluate the material as a potential cathode material for Li-ion batteries, the milled powder was mixed with β -lactose (5 wt.%) in IPA. The

suspension is mixed with the help of a Rotovap and an ultrasonic bath. After removal of the solvent, the dried powder is then heated to 700 °C for 3 h under a continuous N₂ flow. The sample is then passed through a 45- μ m sieve to obtain a homogenous powder. Electrochemical evaluation of the samples was performed by combining 10 wt.% of a conductive carbon (Superior Graphite EBN1010) and 10 wt.% polyvinylidene difluoride (5 wt.% in n-methyl pyrrolidone (NMP)) with the electrode powders. An extra portion of NMP was added to the mixture to form a slurry, which was then mixed overnight in a roller mill. The slurry was then coated on a piece of carbon-coated Al foil. The electrode was dried overnight at 60 °C under dry air. The next day, 13-mm diameter disks were punched for cell assembly in standard 2032 coin-cell hardware (Hohsen) with a single lithium metal foil used as both counter and reference electrode and a Celgard-2200 separator. Cells were assembled in an argon-filled glove box using 1M LiPF₆ in ethylene carbonate/diethyl carbonate (3:1 by vol) electrolyte (UBE).

Electrochemical evaluations were performed at 25 °C on a VMP electrochemical station (Biologic, France) with EClab software using a potentiodynamic cycling with galvanostatic acceleration analysis (PCGA) [54]. In this test, the potential of the cell is increased stepwise by 20.1 mV between 3.0 and 3.7 V versus Li, while the resultant current is recorded every 0.020 mAh. The potential at each step is held for 60 min or until the measured current falls below 10 μ A at which point the potential is varied for the next step. This cycle was repeated four times. After the PCGA test, the cell is placed under galvanostatic

cycling conditions at a rate of C/10 between 2.2 and 4.0 V versus Li/Li⁺. The C/10 current value is determined by the total capacity obtained during the PCGA analysis.

III.4. Results and discussion

III.4.1. Optimal particle size

It has been shown previously that heating FePO₄·2H₂O, Li₂CO₃ and graphite to 1,000 °C results in the following reactions [53]: loss of water at ~200 °C, loss of CO₂ from either Li₂CO₃ decomposition, or a reaction initially at 400 °C and then from the carbothermic reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ (from ~650 to 900 °C). This was followed by the melting endotherm of LiFePO₄ at ~960 °C. After cooling this sample in an Ar atmosphere, one obtains an ingot with large visible green crystals that can extend over several centimeters. An XRD investigation of the sample obtained through a 1 to 0.5 molar combination of FePO₄ and Li₂CO₃ is shown in Figure III-1a. The main reflections can be indexed on an orthorhombic olivine-type structure with the Pnma space group. The sample is free of major impurities, but a minor amount is visible near 25° and is likely from the presence of a small amount of Fe₃(PO₄)₂ in the sample. No Fe₂P has been detected in any of the samples synthesized. This is surprising due to the presence of 25 mol% graphite in the precursors during synthesis. Typically, the presence of a large amount of carbon during synthesis leads to the reduction of LiFePO₄ to Fe₂P [51]. This demonstrates the feasibility of producing LiFePO₄ in the molten state at 1,000 °C without significant decomposition of the product. The XRD investigation

cannot preclude the absence of nanocrystalline or amorphous products in the final product. Our previous work [31] has shown that when naturally occurring triphylite is melted, the impurities agglomerate together into larger grain boundaries within the sample. This agglomeration would discount the formation of nanocrystalline impurity domains throughout the sample, and the slow cooling of the sample hinders the formation of amorphous domains. We believe that any major impurities would be visible by XRD, but further investigations using local probes (such as Mössbauer and magnetic measurements) will be the subject of further work from our group. In spite of this, Rietveld refinement of the as-synthesized LiFePO_4 crystals gave a unit cell volume of 291.1 \AA^3 , which is approximately the same as that found in literature [55]. Thus, due to the slow cooling of the samples synthesized in the molten-state, the product will crystallize into a well-ordered olivine structure. It is believed that the solidification process will have a significant effect on the formed crystal structure, microstructure, and phase purity of the molten sample. This will be examined in further investigations from our group.

Our previous work, on samples obtained using the molten synthesis, has shown that particle size reduction is required in order to (a) reduce the mass transfer resistance within the LiFePO_4 particle and (b) to obtain adequate electrochemical performance. Figure III-1b presents the XRD profile of the sample shown in Figure III-1a except that the sample was subjected to milling within a planetary mill for 180 min using 10-mm Syalon media.

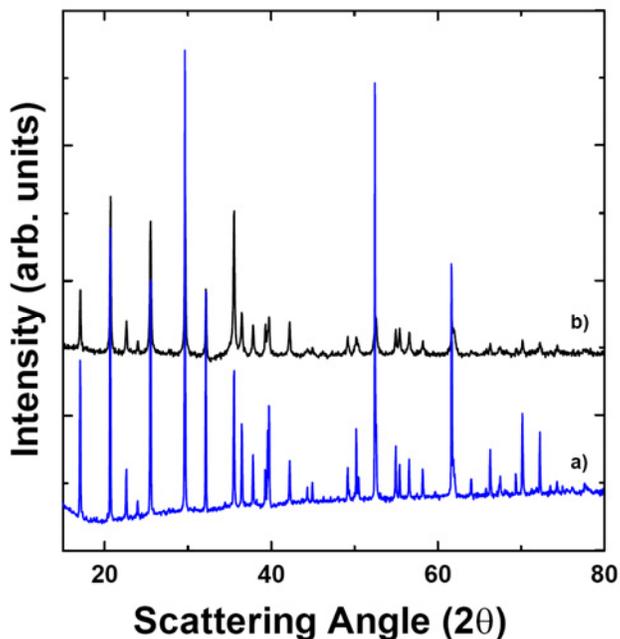


Figure III-1: X-ray diffraction of LiFePO₄ (space group Pnma) product before (a) and after (b) milling for 180 minutes using 10 mm milling media

Clearly, the milling procedure does not introduce any impurity to the sample, but the crystallites sizes within the sample are diminished due to the increase in peak width and loss of peak intensity. Obtaining a small average particle size is critical for optimal electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized from a molten procedure. In this paper, we have concentrated on using a planetary mill, which is common to most laboratories working on battery materials, to reduce particle size. In planetary mills, the difference in speed between the grinding media and grinding jar produces an interaction between frictional and impact forces which release high energy. The high-energy impacts of the grinding media and between the media and the walls of the grinding bowl result in the grinding of the sample. There are numerous parameters that can be tuned for planetary milling, such as the choice of grinding media, their size, and amount. In addition, the milling time, load (ball: sample mass), and rotation

speed can affect grinding. In this report, we have limited our investigation to the use of Syalon (90% Si₃N₄) milling media and jars. This material is highly resistant to abrasion and limits the introduction of impurities into our sample. We have also concentrated on a wet milling process (milling in an IPA suspension) as dry milling is typically limited to a minimum particle size of ~20 μm. During our investigation, we used a ball mass of ~105 g independent of ball diameter, providing a sample to ball mass ratio of ~0.05. The mill operated at a rotation speed of ~600 rpm. The variables tuned during this investigation were the size of the milling media and the milling time. Table III-1 presents the particle size and surface area of the various LiFePO₄ samples milled using the planetary mill with various sized milling media and milling time.

Table III-1: Size and surface area of LiFePO₄ particles milled under planetary milling conditions with the indicated sized milling media and milling time

Milling media size (mm)	Milling time (min)	Median particle size (μm)	Surface area (m ² /g)
27	5	10.09	1.34
	45	8.48	2.28
	90	5.04	2.91
	135	7.78	3.27
	180	6.54	4.20
	240	3.57	4.26
10	45	3.27	2.96
	90	2.52	5.37
	135	2.52	5.94
	180	2.31	7.80
	240	2.75	7.43
5	5	6.54	2.15
	90	1.95	8.76
	135	2.52	10.57
	240	1.78	18.26

It is clear that increasing the time of milling for the same sized milling media results in a smaller particle size and larger surface area for the sample. As the milling time increases the number of collisions within the milling container increases, grinding the particles to finer and finer sizes and exposing more and

more surface. Reducing the size of the milling media also leads to smaller particle sizes due to an increase in the number of collisions.

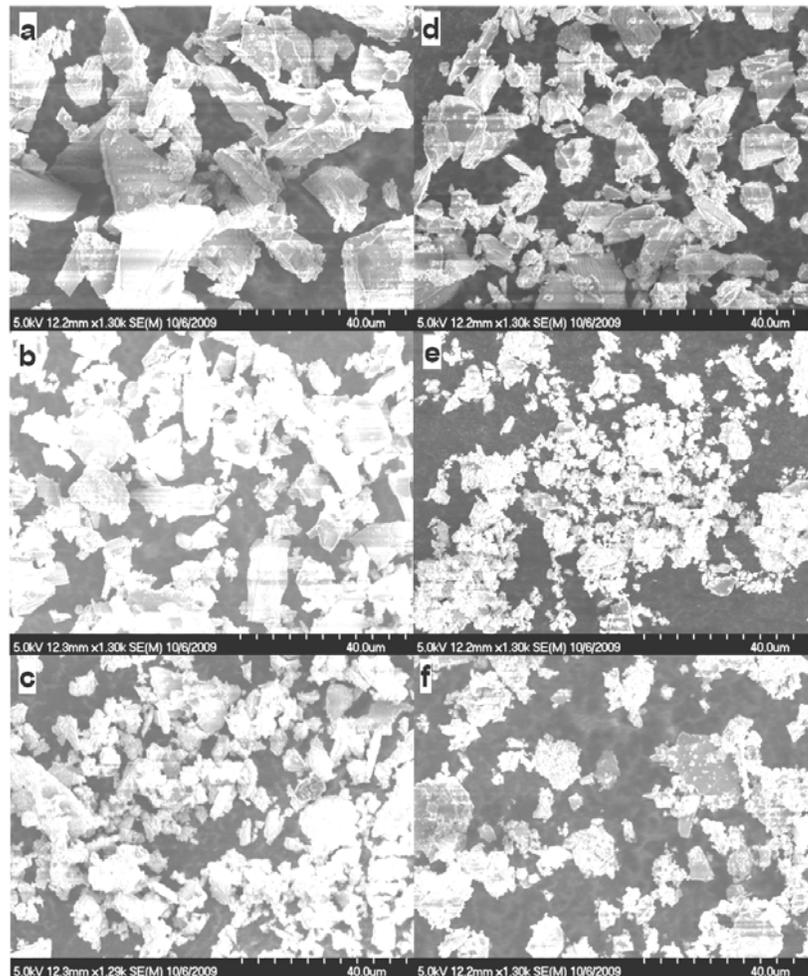


Figure III-2: SEM picture of LiFePO_4 milled with media either 27 mm (a, b, c) or 5 mm (d, e, f) in diameter for either 5 (a, d), 90 (b, e) or 240 (c, f) minutes

Figure III-2 shows the SEM images of some of the milled powders and demonstrates that increased milling time results in a reduction in the particle size of the material. In addition, a smaller-sized milling media produce powder with lower particle sizes, more exposed surface, and a more homogenous particle size distribution as compared with larger milling media. Unfortunately, planetary milling cannot be used to accurately control the particle size or

morphology of each particle due to the random nature of the milling/grinding process, but the average particle size (as determined by the particle size analyzers) demonstrates reduction with increased milling time and smaller media. Simplistically, the milling process results in the destruction/ milling of the larger particles, leaving the smaller particles untouched. The morphology of the sample also varies with milling time. The initial samples contain, for the most part, large rectangular-shaped crystallites with well-defined and smooth faces providing a lower surface area. As this product is milled for a longer period of time, the large crystallites get reduced and the morphology becomes less well-defined and more fractured, resulting in an increase in surface area. Interestingly, the samples do not show particle agglomeration during the milling process. Agglomerations would result in a severe drop in performance as some particles would be more difficult to access electrochemically due to a non-continuous electrical pathway towards the particle. In addition, agglomeration of the primary LiFePO_4 particles would affect the carbon-coating step (leaving an incomplete surface coverage of carbon for each individual particle within the agglomerate) that is necessary for optimal electrochemical performance.

The electrochemical behavior within lithium batteries of these various milled samples was then tested. Initially, the products were subjected to a carbon-coating procedure involving the thermal decomposition of β -lactose (10 wt.%) at 700 °C under a N_2 atmosphere. This carbon-coating procedure¹ has been shown to eliminate the particle growth of the precursor that normally occurs

¹ La principale fonction de la couche de carbone est d'augmenter la conductivité (comme mentionné dans l'introduction) et ainsi augmenter la capacité.

during high temperature annealing of a non-coated sample [31]. In addition, carbon coating smoothes out the morphology of the milled product, making the material easier to pack and giving it a more uniform shape. The carbon content of each sample after treatment at 700 °C was found to be ~1%. This amount of coating typically results in good electrochemical performance for LiFePO_4 produced via a number of synthetic routes. Figure III-3 presents the discharge capacity as a function of cycle number and milling media size for many of the carbon-coated powders of Table III-1.

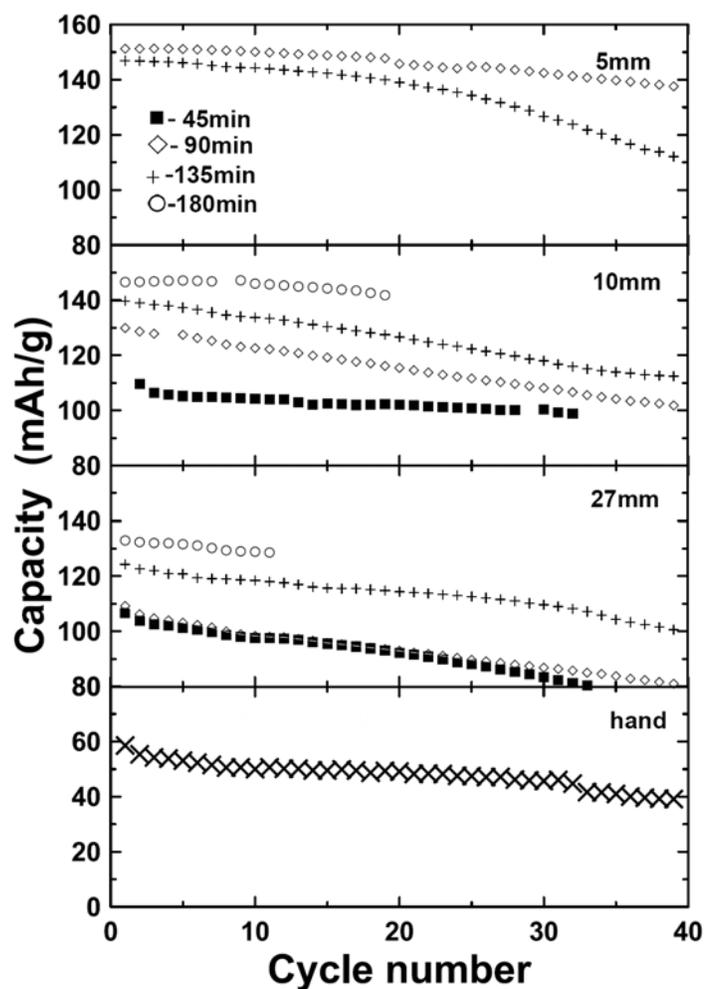


Figure III-3: Discharge capacity *versus* cycle number of LiFePO_4 synthesized using a molten method and subsequently milled either by hand or in the planetary mill for the indicated length of time

All milled materials show fairly good capacity retention with respect to cycle number (except for the large particles obtained from grinding in the mortar and pestle), but an improved cycle life is obtained with electrodes from powders with a smaller particle size. The loss of capacity with increasing cycle number for the larger particles is likely due to the cracking of the particles during repeated cycling. This cracking results in the destruction of the carbon coating and loss of contact with the current collector leading to a loss in electrochemical activity. In comparison, the samples milled with the 5-mm media, which have the smallest particle size within this series of experiments, show capacities ~90% of theoretical values and improved cycle life due to lower strain on the particle as Li is removed and inserted repeatedly into the particle. This performance could be further improved with a lower particle size, but we are limited to milling media that is 5 mm in diameter for the planetary mill. A different milling technique has been shown to obtain smaller particle sizes and improved performance for molten LiFePO_4 sample to what is presented in Figure III-3, but the milling technique is not readily available in research laboratories [31].

Figure III-4 presents a comparison of the PCGA response for the 10-mm media milled at 45, 135, and 240 min. Clearly, the electrochemical process is improved for the material with the lower particle sizes. This improvement is attributed to the decrease in resistive losses as the particle size of LiFePO_4 decreases. Within the battery electrode, ambipolar diffusion takes place where electron and ion diffuse together. As the particle size is reduced, diffusion length is reduced ($t=L^2/D$) and polarization effects can be minimized. The PCGA

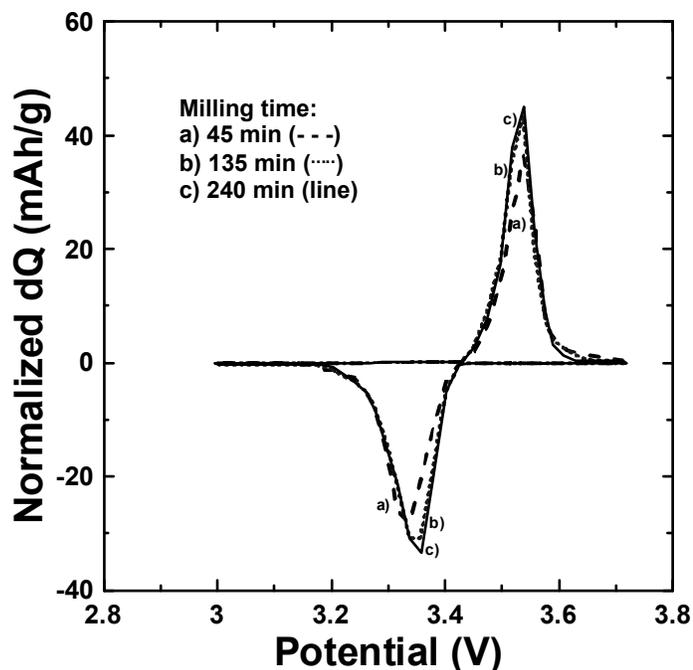


Figure III-4: Potentiodynamic Cycling with Galvaostatic Acceleration (PCGA) response of the third PCGA charge/discharge cycle of LiFePO_4 milled with 10 mm media at the indicated time. Stepwise potential 20.1 mV; current limits: 10 mA. Room temperature.

experiment demonstrates a more efficient insertion and de-insertion of Li within the structure as particle size is reduced, and this can have beneficial effects on the rate performance of the cell. With the above study, we have determined the optimal laboratory milling procedure for LiFePO_4 synthesized via the molten process. The ingot obtained from the synthesis is first crushed by and then transferred to a Syalon milling jar with 25 mL IPA as a mixing solvent. Approximately 100 g of 5-mm Syalon media beads are added, and the mixture is placed on the planetary mill for 90 min operating at a speed of 600 rpm.

III.4.2. Stoichiometry

In our previous studies on LiFePO_4 from a molten process, we concentrated on the investigation of the synthesis and characterization of the material from various precursors and obtaining optimal electrochemical performance using a

continuously fed wet mill for particle size reduction. There has been a recent report in the literature that showed that non-stoichiometric coatings on LiFePO_4 can provide significant increases in rate capability [56]. Although this report is vigorously debated [57, 58], the molten synthesis method provides an excellent tool to investigate this area by simply melting different non-stoichiometric mixtures of precursors. Our previous report on melting naturally occurring triphylite suggested that any non-stoichiometric reactants are found outside the olivine structure as impurities in grain boundaries. In this experiment, we will confirm this observation and investigate its effect on the electrochemical performance of the material.

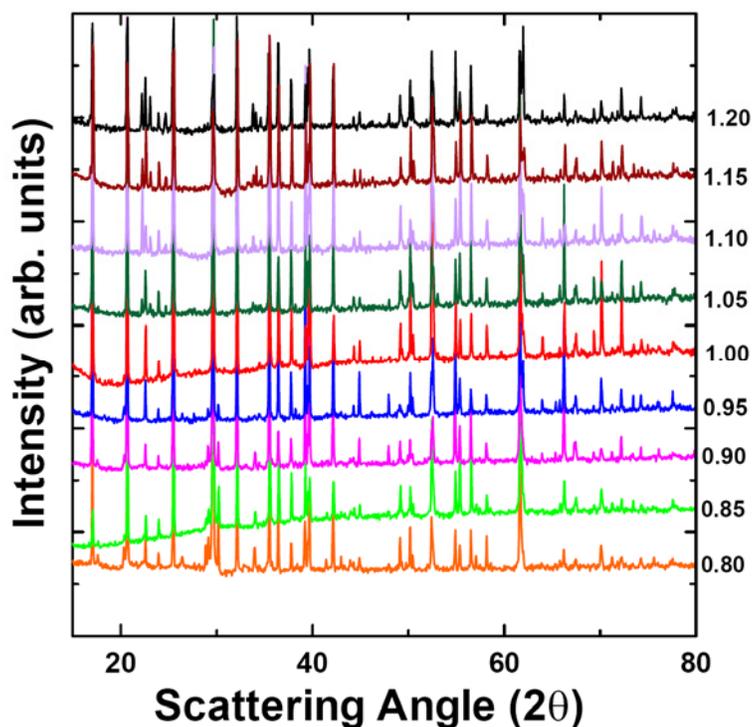


Figure III-5: X-ray diffraction of the products synthesized from $\text{FePO}_4 + \frac{x}{2} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4} \text{C}$ at 1000 °C at indicated value of x

Figure III-5 presents the XRD spectra of all samples synthesized through the desired combination of $\text{FePO}_4 + x/2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/4\text{C}$. Each sample was mixed in the

appropriate ratios and heated to 1,000 °C in a graphite crucible for 1 h under an Ar atmosphere. After cooling, the sample ingot was removed and crushed by mortar and pestle for X-ray analysis. We have been successful in producing pure LiFePO_4 for our $x=1$ sample, while samples with $x \neq 1$ contain varying amounts of impurities. To clearly view the impurities, Figure III-6 highlights the regions within the diffraction spectra that identify the impurities present within the sample.

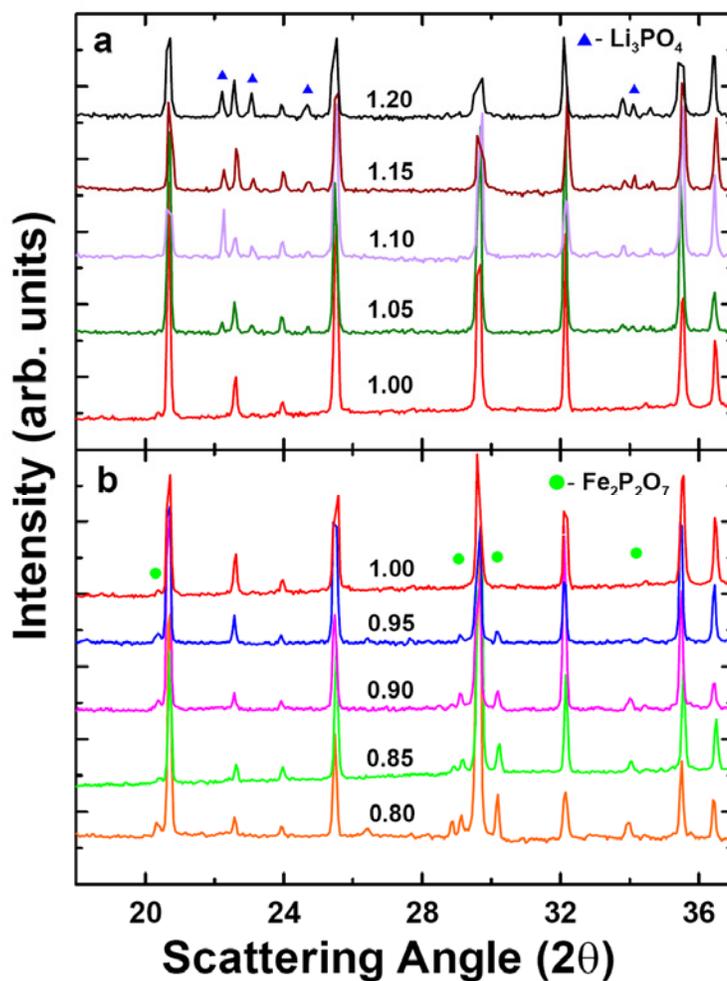


Figure III-6: X-ray diffraction of the products synthesized from $\text{FePO}_4 + \frac{x}{2} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4} \text{C}$ at 1000 °C for $x = 0.8$ to $x = 1$ in a and $x = 1$ to $x = 1.2$ in b. The main impurity is indicated in the respective figure and LiFePO_4 was refined on the Pnma

When $x < 1$ during the synthesis (Figure III-6a), the impurities found within the sample are rich in iron or phosphate (such as $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$), while for $x > 1$ (Figure III-6b) the impurities are rich in Li (such as Li_3PO_4). Table III-2 provides a summary of the results of these syntheses and the fittings using the Pnma space group. Some of the interesting results show that the volume obtained from LiFePO_4 is about 291 \AA^3 in every case. This indicates that in each case, pure LiFePO_4 material is produced regardless of the amount and nature of the impurity. The variation within the calculated unit cell volumes is due to the impurities that affect our ability to obtain accurate fittings for the various diffraction spectra.

Table III-2: Lattice parameters of LiFePO_4 products (based on Pnma space group) synthesized from $\text{FePO}_4 + x/2 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 1/4 \text{ C}$ at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ and comparison with their electrochemical performance and amount of impurities

Capacity (mAh/g)	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (%)	Li_3PO_4 (%)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	V (\AA^3)	Gof	Rwp	Rp
118.7	13.6		10.330	6.008	4.692	291.196	2.54	1.85	1.17
135.1	10.6		10.329	6.004	4.692	290.939	2.96	2.23	1.29
136.8	5.3		10.336	6.008	4.696	291.620	2.70	1.95	1.17
143.1	3.4		10.341	6.005	4.694	291.509	2.84	2.09	1.24
151.1			10.321	6.003	4.693	290.758	3.19	2.15	1.29
142.9		1.9	10.335	6.010	4.692	291.450	3.18	2.38	1.25
128.6		6.5	10.323	5.997	4.693	290.490	3.62	2.66	1.38
97.7		7.8	10.320	6.003	4.691	290.570	2.80	2.11	1.26
84.2		12.2	10.344	6.014	4.702	292.499	2.44	1.81	1.11

Interestingly, there is no indication of any Fe_2P within any of the samples. Fe_2P is typically found when there is a high reducing environment and high temperatures, and has been used to explain the high rate capability found in certain so-called doped LiFePO_4 samples [51]. Further experiments involving an increase in the amount of the carbon introduced within the sample did not result in the production of any Fe_2P material. This demonstrates, contrary to what is commonly believed, that crystalline Fe_2P is not always produced at high

temperatures under reductive conditions, but we cannot exclude that either an amorphous or nanocrystalline Fe_2P , not visible via our XRD investigation, can form under these conditions. Overall, it appears that the crystallization from the melt is controlled by phase diagram rules and the stoichiometry of the reactants used.

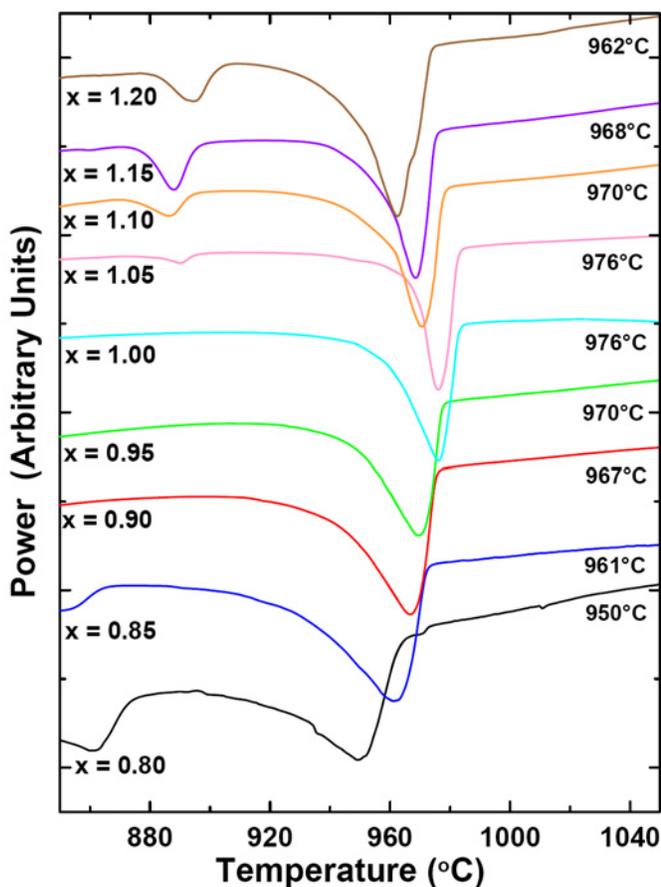


Figure III-7: DSC scan of LiFePO_4 products synthesized from $\text{FePO}_4 + \frac{x}{2} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4} \text{C}$ at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ with the indicated melting point of each sample

A DSC analysis (Figure III-7) of all the samples indicates clearly the effect that the impurities have on the melting point of LiFePO_4 . As the concentration of impurities within the sample increase, the melting point of LiFePO_4 decreases. The presence of these impurities also affects significantly the electrochemical performance of the material. An evaluation of the performance of the carbon-

coated LiFePO_4 samples synthesized from different non-stoichiometric proportions over extended constant current charge/discharge cycles for Figure III-7 the various samples at 25 °C are shown in Figure III-8.

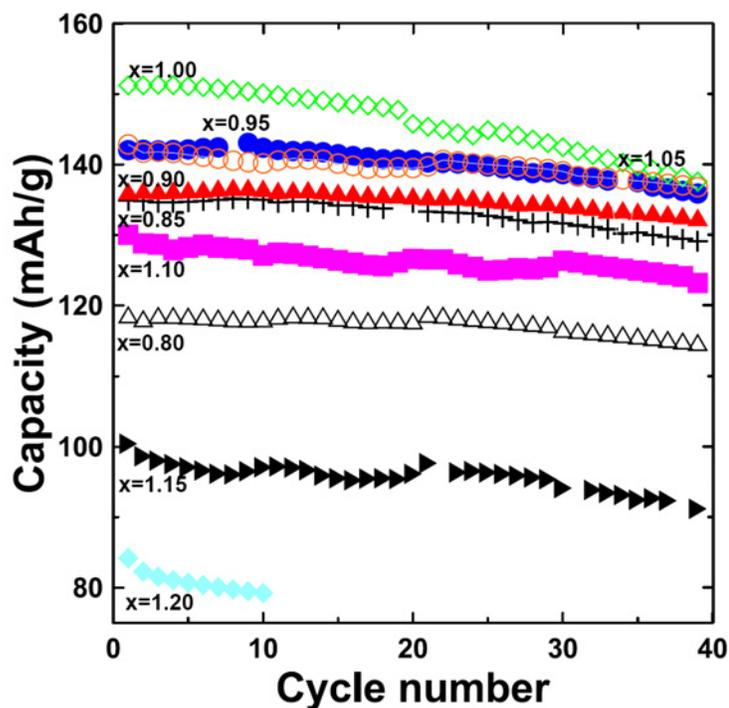


Figure III-8: Discharge capacity *versus* cycle number of LiFePO_4 products synthesized from $\text{FePO}_4 + \frac{x}{2} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4} \text{C}$ at 1000 °C at indicated value of x

Each sample shows good capacity retention over 40 charge/ discharge cycles, indicating that an efficient particle size reduction method was used since large particles would have seen a rapid deterioration in performance with increasing cycle life. Large particles are affected more severely by the change in crystallographic volume as they have lower surface area and thus less contact with the polymeric binder than small particles. This leads to greater particle cracking and a loss in electrochemical performance with increasing charge/discharge cycles. The difference in capacities seen between each sample

is related directly to the amount of impurities within the samples (Table III-2)². The sample synthesized with stoichiometric amounts of Li:Fe:P provides the highest capacity, while the further one extends to offstoichiometric proportions, the lower the electrode capacity. The capacity obtained for the stoichiometric sample is 89% of the theoretical capacity of LiFePO_4 , and this value compares well with other new synthetic methods (sol gel, polyol) especially since the carbon coating and cell assembly parameters are not optimized in this investigation. In previous work from our laboratory using a more elaborate milling procedure and an optimization of carbon coating, we were able to obtain 95% of theoretical capacity. This indicates that the molten method is a competitive method to other commercial methods for the production of LiFePO_4 .

III.5. Conclusions

To obtain an adequate electrochemical performance from LiFePO_4 synthesized from a molten process, an efficient particle size reduction method is required. In this report, we have increased the applicability of the molten approach towards electrode materials through the use of a planetary mill, readily available in most laboratories, as a method of particle size reduction. Milling LiFePO_4 , using 25 mL of IPA with smaller and smaller milling media, results in a particle size of $\sim 2 \mu\text{m}$ and a resulting electrode performance of 151 mAh/g (89% of theoretical). There is also improved electrode performance (capacity values and capacity retention) with decreasing particle size of the LiFePO_4 .

² Le Li_3PO_4 a une résistance de surface plus grande que le $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ce qui diminue plus fortement la capacité.

Our first investigation with this milling method has shown that phase-pure LiFePO_4 can be synthesized through a stoichiometric combination of Li, Fe, and P precursors, while an off-stoichiometric synthesis results in the formation of either lithium-rich or lithium-poor impurities when the Li precursor combination is changed. The off-stoichiometric combinations result in poor electrochemical performance. In further reports from our group, we will concentrate on expanding the molten synthetic approach to other electrode materials systems.

Acknowledgements The authors thank NSERC and Phostech Lithium for funding this work under the auspices of the Industrial Research Chair program.

IV. La couche de carbone

IV.1. Introduction

Le LiFePO_4 est un matériau très prometteur pour les cathodes des batteries au lithium-ion. Il est sécuritaire, non polluant, peu cher et possède des bonnes performances électrochimiques [14, 26, 49]. Son principal défaut est sa faible conductivité [19] qui entraîne une perte d'énergie à haut taux de charge et de décharge lorsqu'il est utilisé dans les batteries. Les deux méthodes proposées pour augmenter la conductivité du LiFePO_4 sont de diminuer la taille des particules et de recouvrir les particules d'une couche de carbone. La taille des particules a été abordée dans le chapitre III. L'amélioration de la conductivité en recouvrant la particule d'une couche de carbone a été évoquée pour la première fois en 1999 par Ravet [23]. Une étude affirme que la réduction de la taille des particules a un effet prépondérant par rapport à la couche de carbone, quelles que soient les propriétés de la couche de carbone déposée sur les particules [59]. Il suffit que les particules soient suffisamment recouvertes de carbone pour que les performances électrochimiques soient améliorées. Malgré tout, la couche de carbone est toujours étudiée pour expliquer les phénomènes qui entraînent l'augmentation des performances électrochimiques. L'augmentation de la conductivité est due au fait que la couche de carbone diminue la résistance de la migration des ions Li^+ et celle des transferts de charge [60]. Lorsque la couche de carbone est réalisée en même temps que la synthèse de LiFePO_4 (les précurseur de LiFePO_4 et de carbones sont mélangés ensemble), il a été observé que la taille des particules recouvertes de carbone était inférieure à celle des particules de LiFePO_4 simples [24, 60]. En revanche, lorsque la couche de carbone est

réalisée après la synthèse, la structure en olivine du LiFePO_4 n'est pas affectée [44]. Selon Cho et coll [61] la quantité de carbone et l'épaisseur de la couche de carbone, sont deux paramètres importants. Il y a une mauvaise diffusion des ions Li^+ si la couche de carbone est trop épaisse. De plus s'il y a trop de carbone, la polarisation est plus forte et par conséquent, la cyclabilité de la batterie est mauvaise. Différentes méthodes de synthèses ainsi que les différents précurseurs de carbone utilisés ont une influence sur ces deux paramètres. Parmi ces méthodes, il y a la synthèse mécano-chimique (mechanochemical) pour laquelle il faut mélanger les précurseurs et le LiFePO_4 à l'aide d'un broyeur planétaire pendant quelques heures avant d'être chauffé à $700\text{ }^\circ\text{C}$ [24, 60]. Cette technique ressemble à l'activation mécanique qui consiste à faire subir aux mêmes précurseurs (sources de C, Fe et Li) un broyage à haute énergie avant de les chauffer à $600\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui donne directement du LiFePO_4 avec sa couche de carbone. Une étape de mélange par agitation magnétique peut être ajoutée pour obtenir le procédé d'activation mécanique modifié [25]. Une différence entre la technique de l'activation mécanique et la technique de synthèse en une étape [62] est le broyeur utilisé. Pour l'activation mécanique, il s'agit d'un broyeur à haute énergie alors que pour la synthèse en une étape il s'agit d'un simple broyeur planétaire. Une technique différente consiste à utiliser un précurseur de carbone sous forme de gaz (C_3H_6) et à le chauffer à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pour le décomposer. Le carbone se dépose en une fine couche sur les particules [44]. Parmi les précurseurs utilisés, on retrouve de l'« acetylene black » [24, 26], du polystyrène [61], de l'acide malonique [61] mais aussi du sucre [26], des huiles de cuisine [63] ou encore des coques de cacahuètes [64]. Ces derniers précurseurs présentent

l'intérêt d'être des produits courants et non toxiques. Les coques de cacahuètes ont la particularité d'être poreuses et d'offrir une plus grande surface de couche de carbone. Cette plus grande surface augmente la conductivité du matériau et qui améliore donc les performances électrochimiques par rapport à un autre carbone.

L'ajout de couche de carbone permet d'augmenter la conductivité et de diminuer la résistance de transfert de charge et la résistance de migration des électrons à travers la SEI. Ces transferts et migrations de charges qui demandaient trop d'énergie pour être réalisés sont ainsi rendu possibles, augmentant le nombre de Li échangés au cours de la réaction [24, 65]. Ce qui augmente la capacité. La mesure de la capacité est une analyse pertinente pour évaluer les effets de la couche de carbone.

Il existe un lien entre la conductivité du carbone et la structure sp^2/sp^3 du carbone [66] et entre la structure et la température de chauffage [67]. L'optimisation des paramètres de température lors du chauffage de la couche de carbone pourraient permettre d'obtenir de meilleurs résultats en électrochimie. L'objectif est d'étudier l'influence de la température maximale, de la vitesse et de la durée du chauffage sur les performances électrochimiques. Dans notre cas, le précurseur utilisé est le β -lactose et la synthèse consiste à chauffer du $LiFePO_4$ et le β -lactose mélangé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

IV.2. Partie expérimentale

Le LiFePO_4 utilisé a été fourni par l'entreprise PHOSTECH LITHIUM. Il a été synthétisé par fondu puis broyé pour obtenir des particules ayant une taille moyenne de 230 nm. Un mélange de LiFePO_4 90% et de précurseur de carbone 10% (β -lactose) dans de l'isopropanol est réalisé avec un broyeur planétaire doté de billes de 2 mm pendant une agitation de 90 minutes. L'isopropanol est enlevé à l'aide d'un évaporateur rotatif afin d'obtenir le mélange sous forme de poudre. Puis, 55 mg du mélange sont chauffés avec la TGA dans un creuset d'alumine sous hélium à une température entre 700 °C et 850 °C. Ce chauffage permet d'obtenir une couche de carbone qui enrobe les particules de LiFePO_4 . L'utilisation de la TGA pour le chauffage permet de suivre l'expérience en fonction de la température et d'obtenir des données telles que la perte de masse et les changements d'états des différents produits présents dans le mélange.

IV.2.1. Utilisation de la TGA

Le choix de la méthode de chauffage dépend des objectifs recherchés. Dans notre cas, le but est de chauffer le mélange de LiFePO_4 et de précurseur à une température entre 700 °C et 850 °C pour déposer la couche de carbone sur les particules de LiFePO_4 . La température maximale ainsi que le temps de chauffage à cette température sont variables afin d'observer l'influence de ces différents paramètres sur la couche de carbone. Il s'agit de voir si les différentes conditions de chauffages donnent le même type de carbone, s'il y a des différences de structures et si la conductivité peut être améliorée par la variation

d'un de ces paramètres en vue d'améliorer les performances électrochimiques du matériau. Cela permettra d'optimiser les paramètres de chauffage pour la réalisation de la couche de carbone. Les températures prévues sont 700 °C, 750 °C, 800 °C et 850 °C. Les temps de chauffage à cette température sont de 1 ; 3 et 5 minutes. Ces temps sont courts par rapport à la température à atteindre et demandent une vitesse de chauffage rapide de l'échantillon. Les essais pour la calibrations de la méthode de chauffage sont présentés en annexe. Comme le montre la Figure IV-1, le programme utilisé comporte quatre parties importantes ; un premier palier, le chauffage, un deuxième palier et le refroidissement. Des analyses DRX ont démontré que les échantillons présentaient des traces d'oxydation. Ce problème a été résolu en maintenant un débit de gaz plus important pendant l'expérience et en ajoutant le premier palier de 20 minutes à la température de 100 °C avant le chauffage.

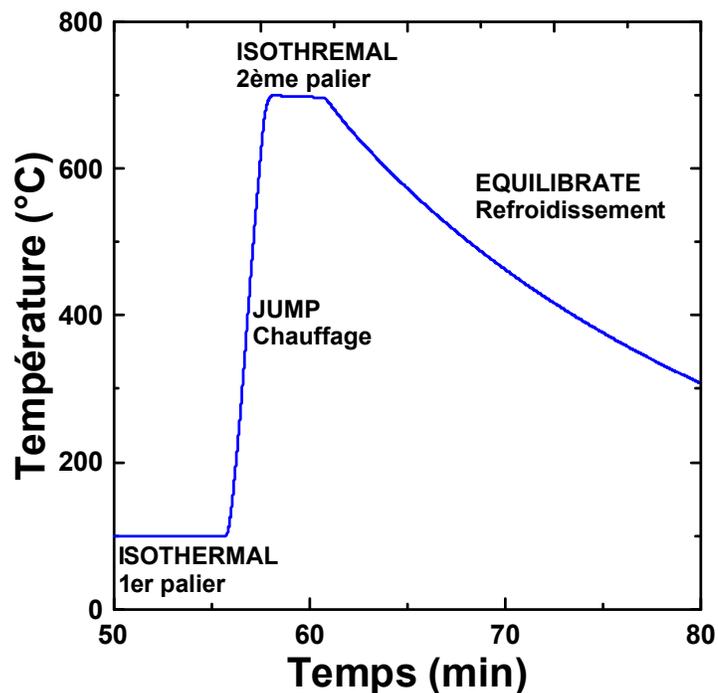


Figure IV-1: Evolution de la température au cours du chauffage

Ce palier a deux utilités : finir de sécher l'échantillon afin d'enlever toute trace d'eau qui pourrait entraîner l'oxydation de l'échantillon et permettre d'avoir une température initiale de chauffage identique à chaque fois. La commande JUMP est utilisée pour le chauffage car elle permet une meilleure vitesse de chauffage. Le deuxième palier dure 1 ; 3 ou 5 minutes et se déroule à la température maximale, c'est la température de chauffage voulue (entre 700 °C et 850 °C). Le refroidissement se fait avec la commande EQUILIBRATE car elle permet un refroidissement entièrement sous atmosphère d'hélium.

IV.2.2. Pile polymère

Les piles polymères ont pour avantage de ne nécessiter que quelques milligrammes de matériau actif pour la préparation contre quelques grammes pour les piles classiques. Le LiFePO_4 avec la couche de carbone (25 mg) est mélangé avec un mélange de carbone black (KETJEN black) et de polymère polyoxyéthylène (POE) (KJ black 3 mg + POE 400k 16 mg) jusqu'à obtenir un mélange de couleur uniforme. De l'acétonitrile est ajouté goutte à goutte afin d'obtenir une boue dont la texture est proche de celle de la peinture. Ceci permet de déposer le mélange sur les cales préalablement pesées. Elles sont ensuite séchées à l'air libre pour évaporer le solvant puis pesées pour déterminer la masse de matériau actif. Les piles polymères sont montées en boîte à gants tout comme les piles classiques. La différence avec les piles « coating » est que le séparateur polymère remplace à la fois le séparateur « cellgard » et l'électrolyte. Cela nécessite aussi une modification de procédé pour les analyses électrochimiques puisque les piles polymères sont analysées à une température

de 80 °C. C'est la température à laquelle le polymère atteint sa température de transition vitreuse [9].

L'électrolyte polymère est sensible à l'humidité. Sa préparation se fait en boîte à gants à air sec. Pour cela, il faut ajouter 4 g d'oxyde de polyéthylène à 1,4 g de LiTFSi (lithium bis(trifluorométhane sulfone)imide ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), dissout dans 10 mL d'éthanol et compléter avec de l'acétonitrile jusqu'à un volume de 200 mL. L'agitation est maintenue pendant au moins 3 jours. Le mélange visqueux est ensuite dégazé en faisant le vide dans l'erlenmeyer puis réparti dans des coupelles en aluminium pour évaporer le solvant. Le séchage se fait dans une boîte spéciale dans laquelle circule un très léger flux d'air sec. La boîte ne sera ouverte qu'une fois dans la boîte à gants à argon afin d'éviter d'exposer l'électrolyte à l'humidité. L'électrolyte est coupé en boîte à gants. Dans ce procédé, le LiTFSi est un sel de lithium utilisé comme électrolyte. Il permet d'avoir une bonne conductivité [11].

IV.2.3. Analyses électrochimiques

Les analyses électrochimiques des piles polymères se font à 80 °C. Les analyses réalisées sont des stabilités C/10. C'est-à-dire des cycles de charge et décharge. Le courant est fixé de manière à charger ou décharger la pile en dix heures. Le voltage est mesuré. Les bornes de voltage fixées pour l'analyse (2,2 à 4 V) permettent de définir la fin d'un cycle de charge ou la fin d'un cycle de

décharge. Le temps de charge ou de décharge ainsi que le courant étant connus, la capacité de la pile est calculée.

IV.3. Discussion des résultats

Avant de débiter les expériences visant à étudier l'influence des paramètres de la température de chauffage sur la couche de carbone, il est nécessaire de vérifier certains points liés à la méthode d'analyse. Il s'agit de vérifier que le four tubulaire et la TGA ont une influence identique sur la synthèse de la couche de carbone et aussi que les piles polymères et les piles « coating » donnent des réponses identiques en électrochimie.

Le chauffage avec le four tubulaire se fait sous atmosphère d'azote. C'est le chauffage conventionnel pour la couche de carbone au sein du groupe. Le chauffage avec la TGA se fait sous atmosphère d'hélium et n'a jamais été utilisé pour la couche de carbone dans le groupe. Il est donc nécessaire de vérifier si le chauffage avec la TGA donne le même résultat sur la couche de carbone que le chauffage avec le four tubulaire. Dans les deux cas, le chauffage a été fait à 700 °C pendant 5 minutes. Comme le montre la Figure IV-2, la différence de capacité entre les trois piles polymères est de 5 mAh/g, ce qui est faible. Ceci indique que le four tubulaire et la TGA donnent des matériaux aux performances électrochimiques similaires. Il est donc possible de comparer des matériaux chauffés avec le four tubulaire à des matériaux chauffés avec la TGA.

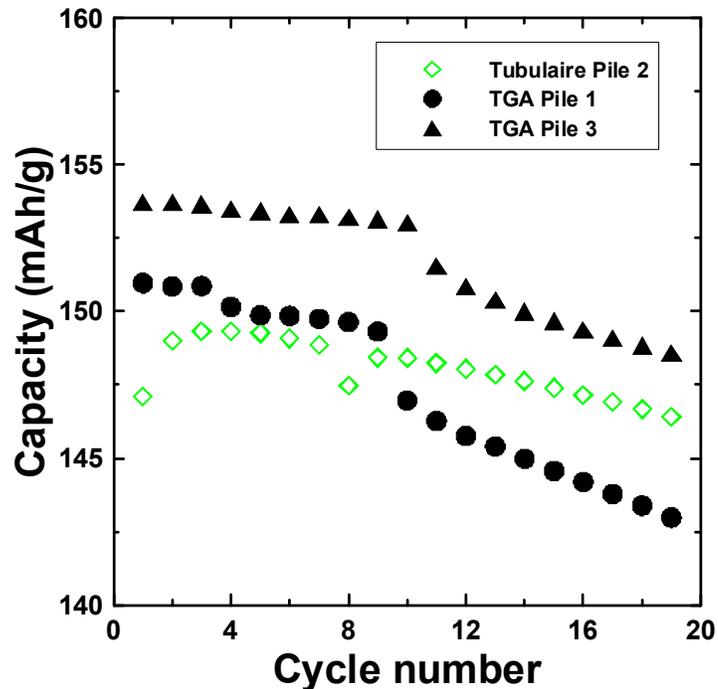


Figure IV-2: Capacité des piles dont la couche de carbone a été faite avec la TGA ou avec le four tubulaire

Les « piles 1 et 3 » de la Figure IV-2 ont une perte de capacité plus importante après une dizaine de cycles. Ce changement est visible sur la figure grâce au changement de pente. En analyse de stabilité, comme c'est le cas de pour cette analyse, il est courant d'observer une baisse de capacité importante. Ce phénomène n'est pas observé avec les piles « coating ». Par ailleurs, les piles pour le chauffage avec la TGA ont cassure dans leur courbe de capacité (entre les cycles 9 et 10 pour la « pile 1 » et les cycles 10 et 11 pour la « pile 3 »). Ceci est dû à un problème d'analyse.

Le chauffage avec la TGA ne permet de faire que quelques dizaines de milligrammes de matériau, ce qui est insuffisant pour faire une pile « coating ». Les analyses électrochimiques se font donc avec des piles polymères en raison de la faible quantité de matériau nécessaire à leur fabrication. Le séparateur,

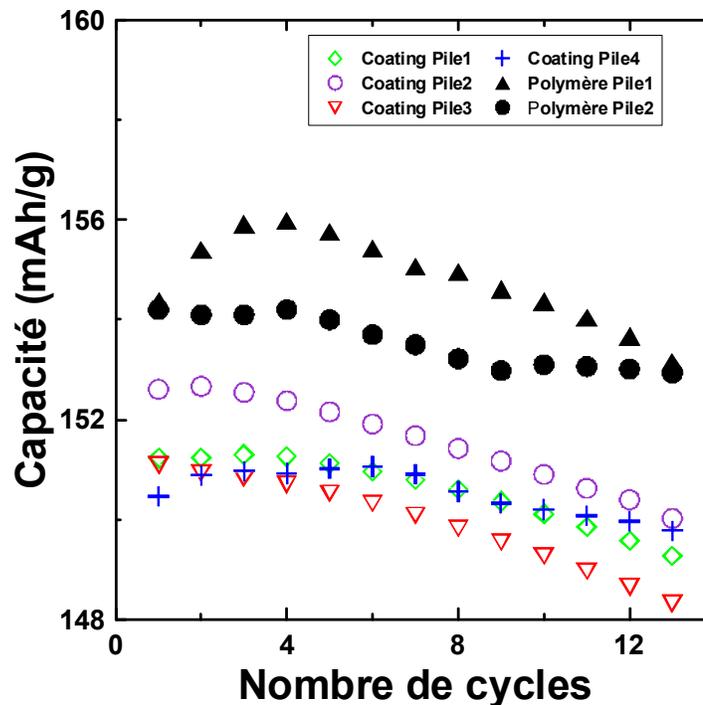


Figure IV-3: Comparaison de la capacité des piles polymères et des piles « coating » faites à partir d'un même chauffage

l'électrolyte et la quantité de matériau actif de la pile polymère sont différents de ceux de la pile « coating ». De plus les piles polymères sont analysées à une température de 80 °C alors que les piles « coating » sont analysées à température ambiante. Il est nécessaire de vérifier si leur réponses électrochimiques pour un même matériau sont identiques afin de pouvoir comparer des piles polymères et des piles « coating ». Les piles polymères ont une capacité plus élevée que les piles « coating » comme le montre la Figure IV-3. La différence des conditions d'analyse peut être une explication. Les piles polymères sont analysées à une température de 80 °C, c'est ce qui entraîne la hausse de la capacité. En effet, le LiFePO_4 étant un semi-conducteur, sa conductivité augmente lorsque la température augmente. La température agit comme une force motrice pour la diffusion des particules dans les matériaux. Ceci est clairement décrit par l'équation de Nernst-Einstein qui exprime le

coefficient de diffusion D en fonction de la température $D = u \frac{RT}{N_A}$ (avec R , la constante des gaz parfaits, T la température, N_A le nombre d'Avogadro et u la mobilité de la particule) [68]. Les deux méthodes donnent des résultats similaires, il est donc possible de comparer les piles polymères aux piles classique. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'il y a une légère augmentation de capacité pour les piles polymères par rapport aux piles classiques. Les piles polymères peuvent avoir une capacité faible qui augmente au fil des cycles pour ensuite diminuer comme c'est le cas pour les « pile polymère 1 » Figure IV-3 la « pile 2 » Figure IV-2. Ce phénomène peut s'expliquer par la dissolution partielle de la couche de passivation native à l'interface électrode/électrolyte et sa substitution par les produits issus de la réduction du POE et des sels qui constituent l'électrolyte. Cela contribue à diminuer la résistance à l'interface électrolyte/électrode et permet d'augmenter la conductivité et donc d'augmenter la capacité. Cette résistance augmente après quelques jours [69] diminuant de fait même la capacité de la pile.

Les expériences montrent que l'utilisation de la TGA pour faire la couche de carbone et les piles polymères n'ont pas d'influences néfastes pour les analyses électrochimiques. Pour l'étude des paramètres de température, il est prévu de faire des chauffages à des températures de 700 ; 750 ; 800 et 850 °C ainsi que des temps de chauffage de 1 ; 3 et 5 minutes. Les écarts entre deux températures ou entre deux durées de chauffage peuvent être faibles. Il faut donc tester la reproductibilité des piles polymères pour déterminer quelle différence de capacité est attribuable à la réalisation des piles polymères. Cela

permettra de différencier les différences dues aux changements des paramètres de température des différences dues à la réalisation des piles polymères. Les résultats électrochimiques d'une série de piles polymères toutes réalisées avec le même matériau, fabriquées (chauffage de 5 minutes à 700°C avec la TGA) et analysées dans les mêmes conditions sont présentés Figure IV-4. Ces résultats doivent permettre de déterminer quelle différence de capacité il est « normal » d'obtenir pour des piles « identiques ». Seules deux piles sont présentées pour le chauffage 1 en raison d'un court-circuit de la « pile 3 ». La « pile 1 » du chauffage 2 présente une cassure dans la courbe entre les cycles 5 et 6. Les résultats de la Figure IV-4 indiquent une mauvaise reproductibilité entre les essais.

Pour le chauffage numéro 1, les analyses électrochimiques indiquent une similitude dans la capacité obtenue. La différence de capacité est toujours d'environ 3 mAh/g. La tendance suivie par les deux échantillons est la même, c'est-à-dire une faible augmentation de la capacité au début puis une diminution à partir du 7ème cycle. Cette diminution peut être attribuée à la couche de passivation tel qu'expliqué précédemment. La résistance augmente et diminue la capacité. Une dégradation du polymère constituant l'électrolyte peut aussi être à l'origine de cette diminution. Pour les chauffages numéro 2 et 3, les données présentent une plus grande différence, en particulier pour le chauffage numéro 2 (jusqu'à 13 mAh/g). Pour le chauffage numéro 3, la même différence est présente tout au long de l'analyse. Pour le chauffage 1, les données d'une des trois piles ne sont pas présentes car elle n'a pas fonctionné correctement. La cause du dysfonctionnement est un court circuit. Les courts circuits sont

vraisemblablement attribuables à la formation de dendrite, c'est-à-dire des petits pics de lithium métalliques qui passent à travers le séparateur et court-circuitent les deux électrodes entre elles. Les analyses obtenues tendent à prouver que la reproductibilité de ces piles n'est pas convenable puisque la différence entre la capacité la plus élevée et la capacité la plus faible est d'environ 16 mAh/g.

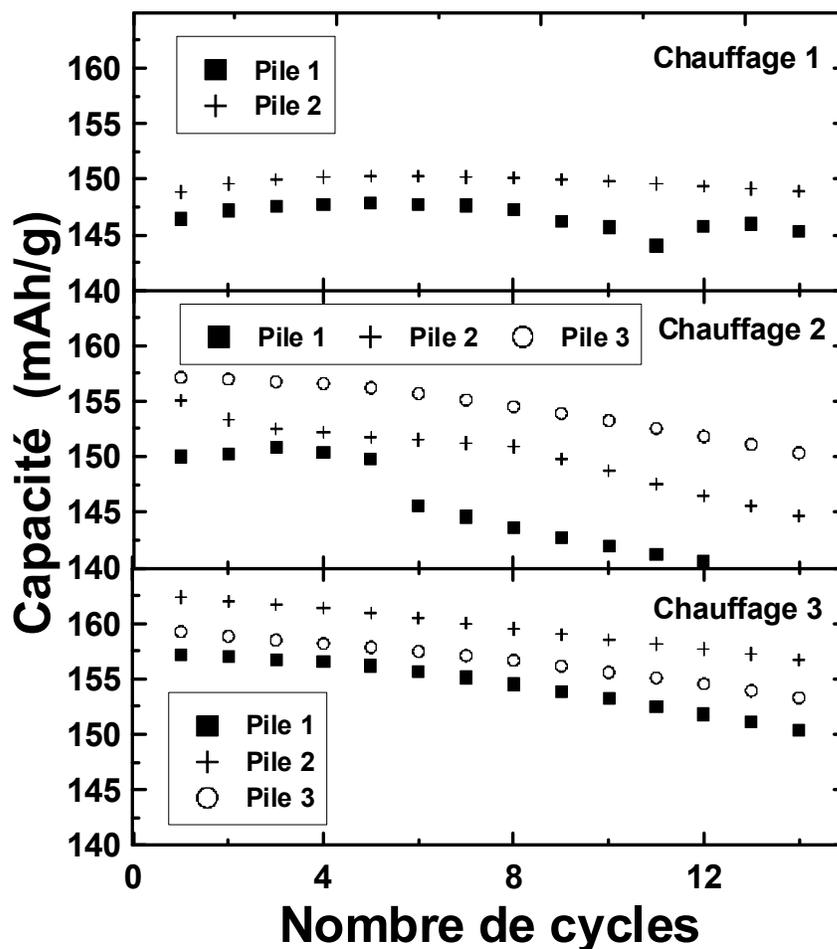


Figure IV-4: Capacités des piles polymères dont la couche de carbone a été faite avec la TGA à une température de 700 °C pour vérifier la reproductibilité

Toutes ces piles pourtant faites de la même manière ont un fonctionnement plus ou moins différent. En effet, il y a plusieurs paramètres non contrôlés dans la conception de ces piles. L'un d'eux est l'exposition à l'humidité.

Les cales pour faire la cathode, les produits utilisés pour faire la cathode ainsi que la cathode entière sont exposés à l'humidité du laboratoire. L'évaporation du solvant de la cathode se fait sous la hotte à l'air ambiant. De plus, les cathodes ne sont pas séchées sous vide et à 80 °C. Dans ces conditions, l'eau présente dans le matériau est enlevée. Dans tous les cas, l'exposition à l'humidité du laboratoire est présente. Bien que cette humidité varie peu, il peut arriver qu'il y ait une grande variation. Dans les analyses précédentes, l'humidité ambiante dans le laboratoire était relativement constante. En revanche, lors de la série de piles pour tester la reproductibilité, l'humidité a beaucoup variée. Le taux d'humidité mesuré avec un hygromètre à aiguille dans le laboratoire a atteint 80% durant la semaine où ont été réalisées ces expériences. Les semaines suivantes le taux d'humidité mesuré était de 40%. L'humidité est un élément qui pollue les différents constituants de la batterie tels que le séparateur polymère (POE est soluble dans l'eau). L'eau est une impureté dans le séparateur polymère. De plus l'humidité présente dans la batterie favorise l'oxydation des éléments qui constituent les électrodes, ce qui est néfaste pour les performances électrochimiques. Un deuxième paramètre est l'épaisseur du séparateur polymère. La résistance varie en fonction de l'épaisseur, plus l'épaisseur est grande plus la résistance est grande. Pour éviter d'avoir une trop grande différence entre les piles, il faut se servir de séparateurs issus d'un même échantillon. Les séparateurs utilisés pouvaient provenir d'échantillons différents. De plus l'épaisseur n'est pas la seule variable, il peut y avoir la composition et la structure. Il est possible de voir seulement avec l'apparence que le polymère a une structure différente. Le polymère paraît plus rigide, plus cristallin, cela

signifie qu'il n'est pas utilisable pour les batteries parce que sa conductivité sera plus faible.

Une autre hypothèse pour expliquer la différence de capacité importante entre la Figure IV-3 et Figure IV-4 est la durée du temps de chauffage pour la couche de carbone. L'analyse de la capacité maximale obtenue pour les piles dont le chauffage a été réalisé à 700 °C permet de dégager une tendance dans les résultats. Le Tableau IV-1 présente les moyennes des capacités maximales obtenue pour des piles dont la couche de carbone a été faite dans des conditions similaires ou identiques. Toutes les piles sont des piles polymères. Quelques paramètres sont variables tels que le débit de gaz ou encore l'utilisation du four tubulaire ou de la TGA. D'après les résultats présentés à la Figure IV-2, l'utilisation du four tubulaire ou de la TGA ne donne pas de différences notables. D'après le Tableau IV-1, il apparaît que lorsque le chauffage pour la couche de carbone dure 3 heures, la capacité maximale est plus faible que lorsque le chauffage dure 5 minutes. Etant donné le mélange de LiFePO_4 /précurseur pour la couche de carbone est le même dans toutes les expériences et les conditions qui varient n'ont pas d'influence, les différences sont dues à d'autres paramètres.

Tableau IV-1: Moyennes des capacités maximales obtenues pour les piles après chauffage pour la couche de carbone pendant 5 minutes et 3 heures

Moyennes des capacités maximales pour un chauffage de 5 minutes (mAh/g)	157 ± 5
Moyennes des capacités maximales pour un chauffage de 3 heures (mAh/g)	145 ± 8

La conductivité du carbone est reliée à la présence de carbone graphitique (G) par rapport au carbone désordonné (D). Plus le ratio D/G est faible, meilleure est la conductivité et donc la capacité est meilleure [66] [70]. Plus la température de chauffage est élevée, plus le ratio D/G est fort [71]. Malheureusement, les analyses RAMAN n'ont pas permis de déterminer la valeur du ratio D/G de nos échantillons.

IV.4. Conclusion

Les expériences réalisées ont permis de mettre au point une méthode de chauffage pour la couche de carbone en utilisant la TGA comme appareil de chauffage. D'après les analyses, cette méthode de chauffage donne des résultats similaires à un chauffage avec le four tubulaire. Les analyses ont aussi permis de confirmer qu'il était possible d'utiliser des piles polymères pour les analyses électrochimiques. Les piles polymères donnent des résultats légèrement supérieurs en termes de capacité par rapport aux piles « coating ». Cette différence est due aux paramètres d'analyses, à savoir, la température qui est de 80 °C pour les piles polymères et de 25 °C pour les piles « coating ». Il n'est pas possible de tirer une conclusion concernant la reproductibilité des piles polymères. L'expérience sur la reproductibilité des piles polymères montre que les résultats ne sont pas reproductibles. Comme l'expérience sur la reproductibilité a été faite dans des conditions d'humidité exceptionnelles, refaire l'expérience en favorisant l'exposition à une atmosphère sèche permettrait de conclure quant à la reproductibilité.

V. Conclusion

Plusieurs aspects se dégagent des travaux effectués pour ce mémoire de maîtrise. Dans un premier temps, le sujet portait sur la méthode de synthèse par fondu. Les expériences réalisées ont permis de définir des conditions de broyages optimales à l'aide d'un appareil commun tel que le broyeur planétaire. Le matériau est broyé en solution dans de l'isopropanol pendant 90 minutes. Concernant les billes utilisées pour le broyage, plus leur taille est petite, plus le broyage est efficace. Une capacité de 151 mAh/g a été obtenue, ce qui représente 89% de la capacité théorique. Les synthèses réalisées avec différentes stœchiométries ont permis de voir que le matériau synthétisé est toujours du LiFePO_4 et non du Li_xFePO_4 , x représentant les différentes stœchiométries de lithium. Le surplus ou le déficit de lithium lors de ces synthèses se traduit par l'apparition d'impuretés. Lorsqu'il y a un surplus de lithium, ce sont des impuretés contenant du lithium tandis qu'il y a des impuretés contenant du fer lorsqu'il y a un déficit de lithium lors de la synthèse.

Dans un deuxième temps, les expériences portaient sur la couche de carbone. Tout comme la taille des particules, la couche de carbone joue un rôle important dans les performances électrochimiques. En effet, elle permet d'améliorer la conductivité du LiFePO_4 . Une méthode permettant un chauffage rapide avec la TGA a pu être mise en place. Les piles utilisées pour les analyses sont des piles polymères en raison de la faible quantité de matériau obtenue. Il a été démontré que la méthode de chauffage avec l'appareil de DSC-TGA et les analyses avec les piles polymères était équivalente à la méthode de chauffage avec le four tubulaire et les analyses avec les batteries classiques. Il en résulte

que les piles polymères ont une capacité plus importante que les piles « coating ». Ceci est dû à la différence de température qui augmente la conductivité et la diffusion des particules dans le matériau à 80 °C. Les résultats des expériences de reproductibilité indiquent que les piles polymères ne sont pas reproductibles. Nous ne sommes pas en mesure actuellement de tirer de conclusion concernant la reproductibilité des piles polymères. La prochaine étape consiste à tester de nouveau la reproductibilité.

Suite à l'observation d'une plus forte moyenne des capacités pour un temps de chauffage de 5 minutes que pour 3 heures, celui ci pourra être étudié de manière approfondi afin de déterminer l'influence. A terme cela devrait permettre d'optimiser les paramètres de chauffage. La structure du carbone dans les différents précurseurs et leur influence sur la structure du carbone après enrobage peut constituer un autre point d'étude afin de déterminer le précurseur « idéal » pour faire la couche de carbone. Par ailleurs, couche de carbone peut être utilisée avec d'autres matériaux comme le LiMnPO_4 afin d'améliorer sa faible conductivité [72]. La méthode du fondue peut être utilisée pour synthétiser du LiMnPO_4 . Cette méthode facile à mettre en œuvre et qui donne des matériaux aux bonnes performances électrochimiques peut être adaptée à l'industrie.

VI. Références

- [1] Les gaz à effet de serre, http://www.total.com/MEDIAS/MEDIAS_INFOS/852/FR/GES-2007.pdf?PHPSESSID=339184ce561520f8bb51c90082c22687, Total S.A., 2007, Accessed 06/12/2010
- [2] Fiche 1. Changements climatiques et citoyenneté: Le mécanisme de l'effet de serre, http://www.cite-sciences.fr/francais/ala_cite/conferen/climat/pdf/fiche1effetdeserre.pdf, Commission Française du Développement Durable, 2002, Accessed 06/12/2010
- [3] B. Bensaïd, Des carburants alternatifs d'aujourd'hui à ceux de demain, http://www.ifpenergiesnouvelles.com/content/download/56069/1242312/version/4/file/IFP-Panorama05_06-CarburantsalternatifsVF.pdf, IFP - Diffusion des Connaissances, 2004, Accessed 06/12/2010
- [4] Le contenu en CO2 des différentes diluées de production d'électricité: des questions et des réponses, <http://www.sfen.org/fr/societe/developpement/edf.htm>, Société Française d'Energie Nucléaire, 2000, Accessed 05/10/2010
- [5] P. Bergeron, Le projet de TGV Québec-Windsor prend son élan, <http://lapresseaffaires.cyberpresse.ca/economie/transports/201006/16/01-4290686-le-projet-de-tgv-quebec-windsor-prend-son-elan.php>, Cyberpresse inc., 2010, Accessed 17/12/2010
- [6] REVA Drive Electric, <http://www.revaindia.com/specifications.html>, Mahindra Reva Electric Vehicles Pvt. Ltd, 2004, Accessed 24/11/2010
- [7] Survol de l'entreprise: faits saillants, http://www.gm.ca/inm/gmcanada/french/about/OverviewHist/hist_auto_highlights.html, General Motors du Canada Limitée 2010, Accessed 24/11/2010
- [8] The 50 Worst Cars of All Time, http://www.time.com/time/specials/2007/article/0,28804,1658545_1658544_1658535_00.html, Time Inc., 2010, Accessed 24/11/2010
- [9] M. Armand, J.M. Tarascon, Nature, 451 (2008) 652-657.
- [10] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359-366.
- [11] J.B. Goodenough, Y. Kim, Chemistry of materials, 22 (2010) 587-603.
- [12] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, Lithium-Ion Batteries, Springer, New York, 2009.
- [13] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [14] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Journal of The Electrochemical Society, 144 (1997) 1188-1194.
- [15] D.D. MacNeil, Lithium-ion Battery Reactions at Elevated Temperatures, in: Department of Chemistry, Dalhousie University, Halifax, 2001.
- [16] S.-i. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, J.-i. Yamaki, Journal of Power Sources, 90 (2000) 188-195.
- [17] A. Murad, Apple tried to silence owner of exploding iPod with gagging order, http://technology.timesonline.co.uk/tol/news/tech_and_web/personal_tech/article6736587.ece, Times Newspapers Ltd 2009, Accessed 01/12/2010
- [18] J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, Solid State Ionics, 69 (1994) 5.
- [19] Bewlay, S., Materials Letters, 58 (2004) 1788-1791.

- [20] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nature Materials*, 7 (2008) 665-671.
- [21] G. Wang, L. Yang, S. Bewlay, Y. Chen, H. Liu, J. Ahn, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 521-524.
- [22] I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 983-988.
- [23] N. Ravet, J.B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, in: proceedings of the 196th ECS Meeting, Honolulu Hawaiï, 1999.
- [24] H. Shin, W. Cho, H. Jang, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1472-1476.
- [25] J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, G.-C. Hwang, J.-B. Choi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 2371-2377.
- [26] J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, H.-J. Ahn, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 1257-1260.
- [27] E.M. Jin, B. Jin, D.K. Jun, K.H. Park, H.B. Gu, K.W. Kim, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 801-806.
- [28] S.Y. Chen, B. Gao, L.H. Su, C.H. Mi, X.G. Zhang, *J Solid State Electrochem* 13 (2009) 1361-1366.
- [29] K. Kanamura, S. Koizumi, K. Dokko, *Journal of Materials Science* 43 (2007) 2138-2142.
- [30] K. Dokko, S. Koizumi, K. Sharaishi, K. Kanamura, *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 656-659.
- [31] D.D. MacNeil, L. Devigne, C. Michot, I. Rodrigues, G. Liang, M. Gauthier, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) A463.
- [32] B. Fultz, J. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials* Springer, Berlin, 2008.
- [33] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials Second Edition*, Springer, 2008.
- [34] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction To X-Ray Powder Diffractometry* John Wiley & Sons Inc, 1996.
- [35] M.E. Brown, *Introduction To Thermal Analysis Techniques And Applications 2d ed* Kluwer Academic Publisher, New York, 2001.
- [36] T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science Second Edition*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1999.
- [37] H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (2001) A170.
- [38] A. Charkhi, H. Kazemian, M. Kazemeini, *Powder Technology*, 203 (2010) 389-396.
- [39] N. Kotake, M. Kuboki, S. Kiya, Y. Kanda, *Advanced Powder Technology*, article in press available online (2010).
- [40] R.J. PAQUETON H., *Technique de l'ingénieur*, (2006).
- [41] Barth H.G., *Modern Methods of Particle Size Analysis*, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [42] H.G. Merkus, *Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality*, Springer, 2009.
- [43] M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, *La cinétique des réactions en catalyse hétérogène*, Masson, Paris, 1982.
- [44] I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 983-988.
- [45] T.D. Hatchard, D.D. MacNeil, A. Basu, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) A755.
- [46] C. Lombardi, Sony plans its own battery recall, in, *CNetNews*, 2006.
- [47] D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A912.

- [48] D.D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J.M. Paulsen, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 970-979.
- [49] D.D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen, J.R. Dahn, *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 8-14.
- [50] M. Armand, M. Gauthier, J. Magnan, N. Ravet, in, 2002.
- [51] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Nature Materials*, 3 (2004) 147-152.
- [52] S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Electrochemistry Communication*, 3 (2001) 505-508.
- [53] M. Gauthier, C. Michot, N. Ravet, M. Duchesneau, J. Dufour, G. Liang, J. Wontcheu, L. Gauthier, D.D. MacNeil, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) A453.
- [54] A.H. Thompson, *Journal of The Electrochemical Society*, 126 (1979) 608-616.
- [55] A.S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130 (2000) 41-52.
- [56] B. Kang, G. Ceder, *Nature*, 458 (2009) 190-193.
- [57] K. Zaghib, J.B. Goodenough, A. Mauger, C. Julien, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 1021-1023.
- [58] G. Ceder, B. Kang, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 1024-1028.
- [59] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2778-2783.
- [60] H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang, *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 1383-1388.
- [61] Y.-D. Cho, G.T.-K. Fey, H.-M. Kao, *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 256-262.
- [62] C. Mi, G. Cao, X. Zhao, *Materials Letters*, 59 (2005) 127-130.
- [63] K. Kim, J. Jeong, I. Kim, H. Kim, *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 524-528.
- [64] C.-Z. Lu, G.T.-K. Fey, H.-M. Kao, *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 155-162.
- [65] Y. Liu, X. Li, H. Guo, Z. Wang, W. Peng, Y. Yang, R. Liang, *Journal of Power Sources*, 184 (2008) 522-526.
- [66] Y. Hu, M.M. Doeff, R. Kostecki, R. Fiñones, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A1279.
- [67] R. Kostecki, B. Schnyder, D. Alliata, X. Song, K. Kinoshita, R. Kötz, *Thin Solid Films*, 396 (2001) 36-43.
- [68] H. Mehrer, *Diffusion in Solids; Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Process*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [69] B. Laik, L. Legrand, A. Chausse, R. Messina, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 773-780.
- [70] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (2003) A207.
- [71] Z. Sun, X. Shi, X. Wang, Y. Sun, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 1107-1113.
- [72] P.R. Kumar, M. Venkateswarlu, M. Misra, A.K. Mohanty, N. Satyanarayana, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) A227.

VII. Annexes

A. Annexe1 : La commande RAMP :

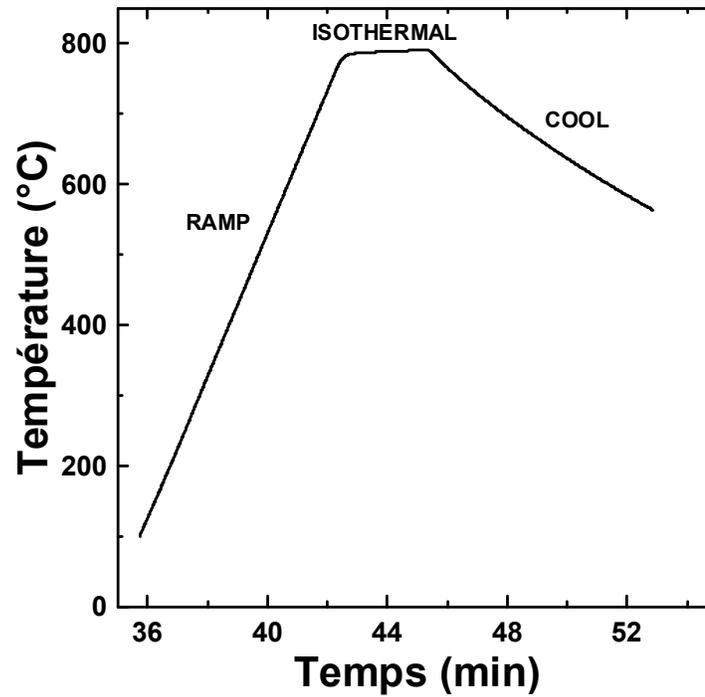


Figure VII-1: Evolution de la température avec la commande RAMP

C'est une rampe de température (Figure VII-1). Il est possible de définir la vitesse de chauffage en °C/min et la température à atteindre. Le temps de chauffage peut être défini par un calcul.

B. Annexe 2 : La commande JUMP

Cette commande (Figure VII-2) permet de passer directement à la commande suivante tout en effectuant cette commande JUMP. Par exemple, la commande JUMP 800 °C suivit de isotherme 20 minutes démarre directement les 20 minutes liées à la commande isotherme tout en chauffant pour atteindre les 800 °C liés à la commande JUMP. Autrement dit, le chauffage jusqu'à 800 °C et le maintien à cette température durent 20 minutes en tout.

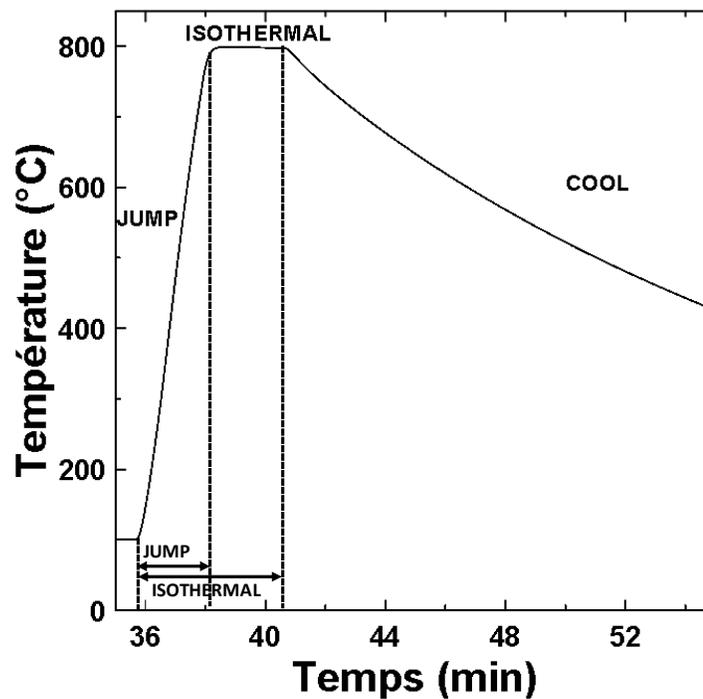


Figure VII-2: Evolution de la température avec la commande JUMP. En bas à gauche est la période durant laquelle les commande JUMP et ISOTHERMAL sont actives

C. Annexe 3 : La commande EQUILIBRATE

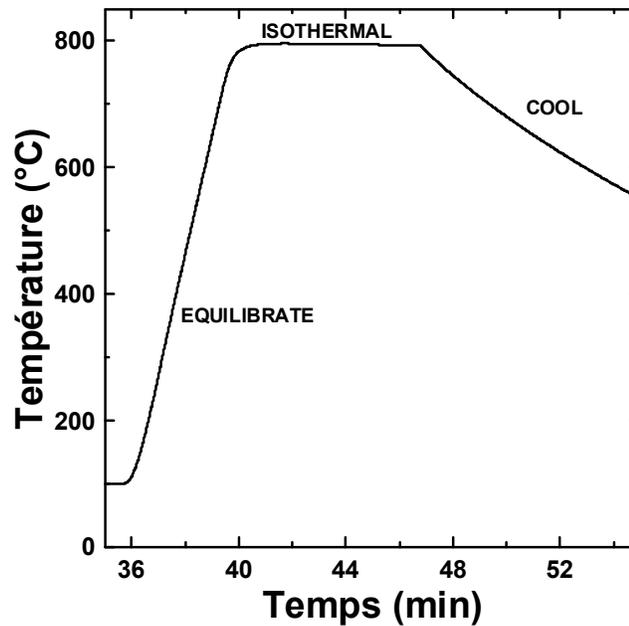


Figure VII-3: Evolution de la température avec la commande EQUILIBRATE

Cette commande (Figure VII-3) permet d'atteindre la température désirée et passer à la commande suivante une fois cette température atteinte. Par exemple EQUILIBRATE 100 °C va entrainer un chauffage ou un refroidissement (selon la température actuelle) du four jusqu'à atteindre la température de 100 °C.

D. Annexe 4 : La commande ISOTHERMAL

Cette commande permet de maintenir la température égale à la température initiale pendant la durée définit. Par exemple ISOTHERMAL 20 minutes avec une température initiale de 100 °C va maintenir la température à 100 °C pendant 20 minutes.

E. Annexe 5 : Programme de chauffage

Plusieurs commandes (Figure VII-4) sont possibles pour le chauffage. La commande STEP donne un chauffage trop lent. En revanche, les commandes EQUILIBRATE, RAMP et JUMP permettent de chauffer rapidement à une température élevée.

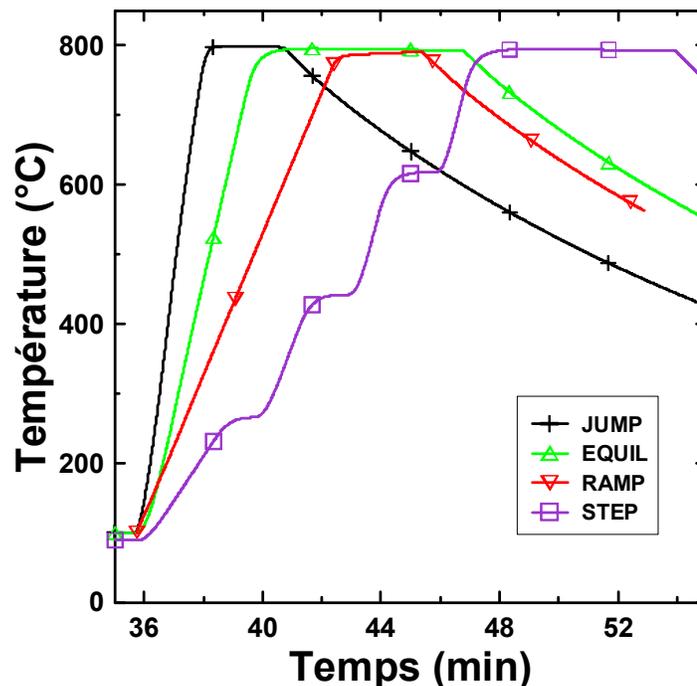


Figure VII-4: comparaison de la vitesse de chauffage pour différentes commandes

Après comparaison, il s'avère que la commande JUMP permet le chauffage le plus rapide (Figure VII-4) et sa vitesse de chauffage est constante à 335 °C par minute (Tableau VII-1), c'est cette commande qui sera utilisée pour les essais par la suite. La durée du palier (commande isothermal) doit être adaptée puisque le chauffage avec la commande JUMP est compris dans cette durée. La vitesse de chauffage constante permet d'adapter cette durée.

Tableau VII-1: vitesses de chauffage pour différentes expériences avec la commande JUMP

	BD49iA	BD49iB	BD49iC	BD49iD	Moyenne
Vitesse de chauffage (°C/min)	334,5	334,0	336,5	334,0	334,7

Bien que la commande RAMP permette un chauffage rapide, la stabilisation de la température finale est plus longue que pour la commande JUMP, ce qui allonge la durée du palier à la température finale.

F. Annexe 6 : Programme de refroidissement

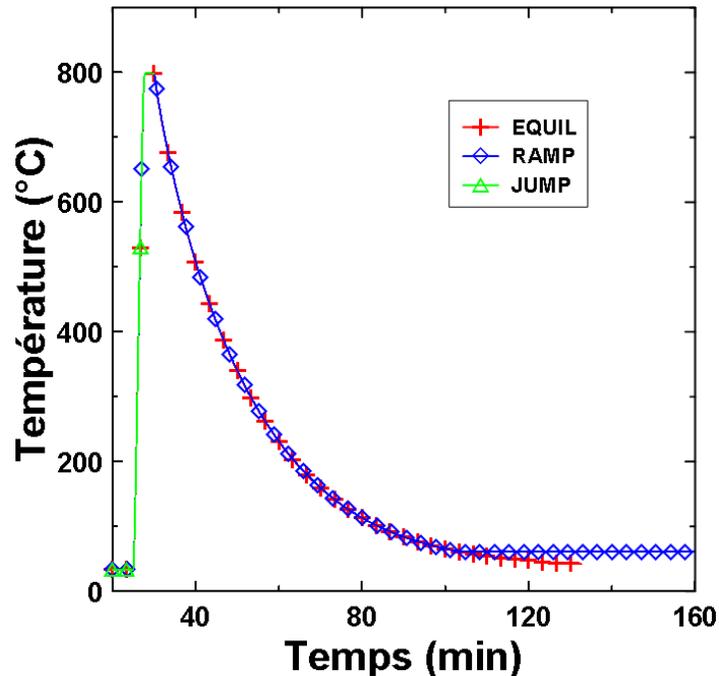


Figure VII-5: Température du four pour différentes commandes de refroidissement

Les effets varient selon la commande choisie pour le refroidissement. Lorsque le programme est terminé, la fin du refroidissement se fait sous air. Les échantillons peuvent être oxydés s'il n'y a plus de flux d'hélium. Si la température finale du programme n'est pas celle prévue il y a risque d'oxydation. Les commandes JUMP, RAMP et EQUILIBRATE sont comparées (Figure VII-5) pour déterminer laquelle est la plus adéquate pour le refroidissement. Le refroidissement voulu doit être le plus rapide possible et surtout atteindre une température suffisamment basse. La température finale pour le refroidissement est fixée à 40 °C.

La commande JUMP, même Figure VII-5 suivie d'une commande ISOTHERMAL ne permet pas le refroidissement et entraîne immédiatement la fin

du programme. Le refroidissement se fait alors sous air et l'échantillon est oxydé. Le refroidissement le plus rapide possible ne se fait pas à vitesse constante. Le refroidissement se fait à la même vitesse avec les commandes RAMP et EQUILIBRATE. Avec la commande RAMP, la température finale est différente selon la température de palier choisit. Par exemple, pour une même commande RAMP, la température finale sera plus élevée pour un palier à 800 °C que pour un palier à 700 °C. Cela entraîne une incertitude sur l'état d'oxydation de l'échantillon. Une possibilité pour remédier à ce problème est d'ajouter une commande ISOTHERMAL de plusieurs minutes après la commande RAMP. Cette solution entraîne une augmentation importante de la durée du programme et donc une augmentation de la consommation d'Hélium. La commande EQUILIBRATE quant à elle est idéale pour le refroidissement le plus rapide possible. Une fois la température de 40 °C (42 °C en réalité) atteinte, le changement de gaz a lieu. L'échantillon n'est pas oxydé et le refroidissement sous Hélium est le plus rapide possible.