

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS**

PAR

**Laurent CASTRO**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : **Chimie Physique**

---

**Matériaux d'électrode positive à base de phosphates pour  
accumulateurs Li-ion et phénomènes aux interfaces :  
Apport de la spectroscopie photoélectronique  
à rayonnement X (XPS).**

---

Soutenue le : 23 février 2012

Membres du jury :

M.	S. FRANGER.....	Maître de Conférences (HDR) Université Paris-Sud XI	Rapporteur
M.	P. MOREAU .....	Maître de Conférences (HDR) Université de Nantes	Rapporteur
M.	A. ETCHEBERRY.....	Directeur de Recherche au CNRS Université de Versailles	Président
M.	P.E. LIPPENS .....	Directeur de Recherche au CNRS Université de Montpellier II	Examineur
M <sup>me</sup> .	C. TESSIER .....	Chef de groupe Li-ion Saft, Bordeaux	Examinatrice
M.	H. MARTINEZ .....	Professeur Université de Pau	Examineur
M.	R. DEDRYVERE.....	Maître de Conférences (HDR) Université de Pau	
M <sup>me</sup> .	D. GONBEAU .....	Directeur de Recherche au CNRS Université de Pau	



# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Chimie-Physique de l'IPREM (Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux) – UMR 5254 en collaboration avec l'entreprise Saft. Je suis très reconnaissant à Monsieur Olivier Donard et Madame Danielle Gonbeau de m'avoir accueilli au sein de l'IPREM et à Madame Isabelle Baraille et Monsieur Hervé Martinez de m'avoir permis de mener à bien mes travaux de thèse dans l'équipe de Chimie Physique.*

*Je tiens à remercier Madame Anne de Guibert, Directeur de la Recherche à Saft, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse BDI cofinancée par Saft et le CNRS.*

*Par ailleurs, je remercie grandement, Messieurs Sylvain Franger et Philippe Moreau d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Messieurs Arnaud Etcheberry, Pierre Lippens et Madame Cécile Tessier d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie pour avoir accepté de juger mon travail et pour avoir apporté un regard critique sur les résultats obtenus lors de la discussion menée le jour de la soutenance.*

*Je tiens à souligner la confiance et le grand soutien tant scientifique que pédagogique mais également humain apportés par mes directeurs de thèse Monsieur Rémi Dedryvère et Madame Danielle Gonbeau. J'ai beaucoup apprécié leur aide dans les ambitieux challenges relevés tout au long de ces trois années. Ces années passées à leurs côtés ont été riches et m'ont permis à la fois d'évoluer et de m'enrichir en tout point de vue. Cette collaboration m'a apporté grande satisfaction.*

*Un grand merci à Messieurs Julien Bréger et Erwan Dumont pour m'avoir accompagné dans tous mes travaux menés sur l'élaboration d'accumulateurs Li-ion, au sein des laboratoires du groupe Li-ion du département Recherche de Saft, ainsi que dans l'interprétation des courbes électrochimiques. J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel de Saft que j'ai rencontré et qui m'a aidé à mener à bien ce travail : tout particulièrement Loubna El Ouatani, Frédéric Castaing, Jean-Marc Lалуque, Phillipe, Olivier, Thierry, Nadège, et tous les autres.*

*Je remercie aussi tous les acteurs du projet Phosphalion pour les fructueuses discussions que nous avons eues lors de différentes réunions : Messieurs Laurent Aldon et Jean Claude Jumas ainsi que Mesdames Josette Olivier-Fourcade et Costana Bousquet de l'équipe Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, sans oublier Alexis Perea que je remercie tout particulièrement pour la qualité de ses synthèses qui ont permis de grandes avancées dans la compréhension des spectres XPS des phosphates lithiés. J'associe aussi à ces remerciements Messieurs Nicolas Tran et Gerhardt Nulps de Süd Chemie pour m'avoir permis d'étudier leurs matériaux.*

*Je remercie aussi Pierre Lippens et Mohamed El Kalifi pour les calculs qu'ils ont menés et qui ont grandement apporté à l'étude des bandes de valence des matériaux phosphates.*

*Je tiens également à remercier Matthieu Dubarry pour m'avoir initié au monde des batteries et Frédéric Le Cras pour sa confiance.*

*Je tiens aussi à remercier sincèrement les membres de l'équipe qui m'ont entouré dans mon travail de tous les jours. Sans trop en écrire je souhaite remercier tout particulièrement :*

*Jean Bernard Ledeuil (JiB) qui par son activité au sein de l'équipe m'a permis d'utiliser des appareils performants qui ont donné lieu à des spectres de qualité et aussi pour ses conseils avisés ainsi que son grain de folie qu'il m'a fait découvrir lors de nos sessions d'escalade.*

*Mesdames Jany Philippe et Patricia Lafont (Patel) pour leur disponibilité et leur accompagnement dans mes démarches administratives tout au long de ces années de thèse.*

*Michel Loudet pour ces encouragements surtout au moment de « la dernière ligne droite » pour le « dernier coup de collier ».*

*Messieurs Jean Charles Dupin et Hervé Martinez pour leurs conseils et expériences tant scientifiques que personnels.*

*Delphine Flahaut (Delph) pour ses conseils et son expérience mais aussi pour tous ces bons moments « Rock'n Roll » passés en sa compagnie.*

*Dominique Foix (Dom) pour sa gentillesse et son regard critique me permettant bien souvent de relativiser sur l'importance de mes activités.*

*Joachim Allouche (Jojo) pour les discussions que nous avons pu avoir autour de « bons Niglous bien saucés » au RU.*

*Karinne Miqueu (Kak) pour sa gentillesse et pour l'exemple qu'elle m'a donné. Je n'oublierai jamais la soirée de son habilitation.*

*Nathalie Andreu (Nath) pour sa gentillesse et ses encouragements tout au long de cette thèse. Axelle Red est toujours restée avec toi pour le dernier coup de collier.*

*Lucille Bodenes (Lulu), j'ai beaucoup apprécié sa féminité apportée en E-015 et tous les bons moments partagés au quotidien et notamment au « bout du monde ».*

*Bertrand Philippe (BBR) pour m'avoir bien aidé quand j'en ai eu besoin, mais aussi pour toutes ces soirées « intelligentes » passées ensemble de San Fermin à Emmaüs.*

*Tien Khoa Le pour sa gentillesse et son regard souvent décalé sur notre culture « occidentale ».*

*Sébastien Crémel (Uncle Seb) qui m'a fait découvrir d'une part l'escalade mais aussi le Canada et le Brésil par ses anecdotes. J'ai passé de très bons moments avec toi notamment à Fez et à Pampelune.*

*Kada Boukerma (Kad) qui m'a accompagné dans mes premières désommations de spectres.*

*Alexis Durand (Al) pour sa générosité, ses conseils souvent avisés ainsi que ses bons moments passés à la SAE.*

*Stéphanne Labat (Steph) pour ses conseils et ses expériences de vie partagés autour de « bons Niglous » ou lors de la sortie canyoning.*

*Arnaud Uhart (Le Bask) pour le partage de sa culture basque et toutes ces chansons partagées lors de soirées.*

*Solène Fleutot pour l'aide apportée dans mes premières expériences.*

*Mes amis de toujours Toby, Pedro, Allen, Marco, Coincoin, Camtar, Rémy et les autres....*

*Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont entouré pendant ces années de thèse et sans qui tout cela aurait été bien plus compliqué pour moi : ma famille, mes parents qui m'ont soutenu et encouragé ainsi que Marianne qui de par sa patience, sa générosité et son expérience m'a « supporté » et grandement aidé dans les moments difficiles notamment au moment de la rédaction.*







***Si un problème peut être résolu,  
ce n'est pas la peine d'être malheureux.  
Si un problème ne peut être résolu,  
Être malheureux n'y changera rien.***

*(Proverbe tibétain)*

***A tous mes proches ici et ailleurs***

***@me***



# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 - De LiFePO<sub>4</sub> à LiMPO<sub>4</sub> (M= Mn, Co) dans les accumulateurs Li-ion.....</b>	<b>5</b>
<b>I- Généralités sur les accumulateurs Li-ion.....</b>	<b>7</b>
I-1. Les différents constituants .....	7
<i>I-1.1 Les électrodes .....</i>	<i>7</i>
<i>I-1.2 L'électrolyte.....</i>	<i>9</i>
I-2. Le principe de fonctionnement .....	10
I-3. Interfaces électrode / électrolyte .....	11
<i>I-3.1 Sur l'électrode de graphite .....</i>	<i>11</i>
<i>I-3.2 Sur les électrodes positives .....</i>	<i>15</i>
I-4. Les grandeurs caractéristiques d'un accumulateur Li-ion.....	18
<b>II- Les olivines LiMPO<sub>4</sub> (M=Fe, Mn, Co).....</b>	<b>19</b>
II-1. Une des alternatives aux oxydes lamellaires.....	19
II-2. Description cristallographique des olivines LiMPO <sub>4</sub> (M=Fe, Mn, Co)....	20
<b>III- Le phosphate de Fer : LiFePO<sub>4</sub> .....</b>	<b>22</b>
III-1. Les mécanismes d'insertion – désinsertion des cations Li <sup>+</sup> .....	22
III-2. Les conductivités électrique et ionique.....	27
III-3. Le dopage .....	28
III-4. Le coating et la diminution de la taille des particules.....	30
III-5. Les différentes synthèses utilisées.....	31

III-6. Les impuretés .....	32
<b>IV- Les phosphates « haute tension » : <math>\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4</math> (<math>0 \leq x &lt; 1</math>) et <math>\text{LiCoPO}_4</math></b> .....	<b>35</b>
IV-1. $\text{LiMnPO}_4$ .....	35
IV-2. $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $0 < x < 1$ ).....	36
IV-3. $\text{LiCoPO}_4$ .....	37
<b>V- Conclusion.....</b>	<b>38</b>
<b>VI- Références bibliographiques du Chapitre 1 .....</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre 2 - Etude par XPS du matériau <math>\text{LiFePO}_4</math> et d'accumulateurs utilisant ce matériau actif.....</b>	<b>49</b>
<b>I- Quelques notions essentielles de spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) .....</b>	<b>50</b>
I-1. Principe de l'analyse .....	50
<i>I-1.1 Pics de cœur (déplacement chimique) et composition chimique de surface.....</i>	<i>51</i>
<i>I-1.2 Spectres de valence.....</i>	<i>52</i>
I-2. Conditions de travail .....	52
<b>II- Analyse des impuretés de surface de matériaux <math>\text{LiFePO}_4</math>.....</b>	<b>54</b>
II-1. Présentation des matériaux .....	54
II-2. Caractérisation chimique de surface de matériaux $\text{LiFePO}_4$ .....	55
<i>II-2.1 Comparaison des spectres O 1s, C 1s, et P 2p.....</i>	<i>55</i>
<i>II-2.2 Comparaison des spectres Fe 2p et Fe 3p.....</i>	<i>58</i>
II-3. Analyse des impuretés de surface : comparaison avec des matériaux de référence.....	61
<i>II-3.1 Le phosphore FeP.....</i>	<i>62</i>

II-3.2 La tavorite $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ .....	64
II-3.3 L'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	66
II-4. Origine des impuretés.....	67
II-4.1 Influence de la température de synthèse par voie solide sur la chimie de surface de $\text{LiFePO}_4(\text{sol})$ .....	68
II-4.2 Exposition à l'air du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{sol})$ .....	70
II-4.3 Traitement thermique à 200°C à l'air du matériau $\text{LiFePO}_4(\text{sol})$ .....	71
II-5. Conclusions.....	73
<b>III- Analyse du 1<sup>er</sup> cycle d'accumulateurs <math>\text{LiFePO}_4(\text{hydr}) // \text{Li}</math> et <math>\text{LiFePO}_4(\text{hydr}) // \text{Graphite}</math>.....</b>	<b>76</b>
III-1. Courbes électrochimiques.....	77
III-2. Evolution du spectre Fe 2p de $\text{LiFePO}_4$ : processus rédox.....	79
III-3. Interface électrode positive / électrolyte.....	81
III-4. Caractérisation de la SEI à la surface de l'électrode de graphite.....	87
<b>IV- Etudes des mécanismes de vieillissement dans les accumulateurs <math>\text{LiFePO}_4 // \text{graphite}</math> après un long cyclage.....</b>	<b>89</b>
IV-1. Influence de la température.....	90
IV-1.1 Capacité réversible.....	91
IV-1.2 Spectres Fe 2p de $\text{LiFePO}_4$ : processus rédox.....	92
IV-1.3 Analyse des couches interfaciales.....	102
IV-1.3.a Interface électrode positive / électrolyte.....	102
IV-1.3.b Evolution de la SEI sur l'électrode négative.....	104
IV-1.4 Conclusion.....	107
IV-2. Influence d'un additif de l'électrolyte : le carbonate de vinylène (VC).....	108
IV-2.1 Performances électrochimiques des cellules.....	109

IV-2.2 Evolution du spectre Fe 2p de LiFePO <sub>4</sub> : processus rédox .....	109
IV-2.3 Analyse des interfaces électrode positive / électrolyte.....	112
IV-2.4 Analyse des interfaces électrode négative / électrolyte.....	115
IV-2.5 Conclusion.....	117
<b>V- Analyse de la structure électronique de LiFePO<sub>4</sub>.....</b>	<b>117</b>
V-1.1 Conditions de calcul .....	119
V-1.2 Résultats et Discussion .....	120
V-1.3 Conclusion .....	128
<b>VI- Conclusion .....</b>	<b>129</b>
<b>VII- Références bibliographiques du Chapitre 2.....</b>	<b>131</b>
<b>Chapitre 3 – Les phosphates LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>, Co) .....</b>	<b>137</b>
<b>I- Caractérisation par XPS des matériaux LiMPO<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Fe).....</b>	<b>138</b>
I-1. LiMnPO <sub>4</sub> .....	138
I-2. LiCoPO <sub>4</sub> .....	141
I-3. Comparaison des structures électroniques / spectres de valence des composés LiMPO <sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co).....	144
I-4. La solution solide LiFe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> PO <sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1).....	147
I-4.1 Pics de cœur Mn 2p, Fe 2p, P 2p et O 1s .....	149
I-4.2 Spectres de valence.....	153
<b>II- Etude par XPS du 1<sup>er</sup> cycle d'accumulateurs (pile bouton)</b>	
<b>LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Li et LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite .....</b>	<b>156</b>
II-1. Analyse des courbes électrochimiques .....	156
II-2. Etude des processus rédox .....	157
II-2.1 Suivi pas à pas des processus rédox Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> et Mn <sup>2+</sup> / Mn <sup>3+</sup> pour l'accumulateur LiFe <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,67</sub> PO <sub>4</sub> // Li.....	157



II-2.2 Suivi pas à pas des processus rédox $Fe^{2+} / Fe^{3+}$ et $Mn^{2+} / Mn^{3+}$ pour l'accumulateur $LiFe_{0,33}Mn_{0,67}PO_4$ (hydr) // Graphite. ....	163
II-2.3 Comparaison « côté électrolyte » (1) / côté « collecteur de courant » (2) .....	166
II-3. Interfaces électrode / électrolyte.....	168
II-3.1 Electrode positive .....	168
II-3.2 Electrode négative .....	174
<b>III- Etude par XPS d'un long cyclage (50 cycles) d'un accumulateur</b>	
<b><math>LiFe_{0,33}Mn_{0,67}PO_4</math> (hydr) // Li .....</b>	<b>176</b>
III-1. Performances électrochimiques.....	176
III-2. Processus rédox $Fe^{2+} / Fe^{3+}$ et $Mn^{2+} / Mn^{3+}$ .....	177
III-3. Interface électrode positive / électrolyte .....	178
<b>IV- Etude du premier cycle d'un accumulateur <math>LiCoPO_4</math> // Li.....</b>	<b>181</b>
IV-1. 1 <sup>er</sup> cycle à température ambiante.....	181
IV-2. Comparaison des 1 <sup>ers</sup> cycles à température ambiante et 60°C .....	184
<b>V- Conclusion.....</b>	<b>189</b>
<b>VI- Références bibliographiques du Chapitre 3 .....</b>	<b>191</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>195</b>
<b>Annexe 1 - La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X</b>	
<b>(XPS).....</b>	<b>201</b>
<b>Annexe 2 - Tests électrochimiques.....</b>	<b>225</b>







# Introduction générale

L'énergie est l'un des enjeux majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle. La demande en énergie ne cesse d'augmenter du fait d'une part de la démographie globale, avec une population qui va passer de 6,5 milliards à 9 milliards d'habitants en 2050, et, d'autre part, la consommation énergétique toujours croissante par habitant. Cette demande est actuellement assurée à 90% par des énergies non renouvelables (charbon, pétrole, gaz naturel, nucléaire) mais la prise de conscience collective de l'épuisement inévitable de ces ressources énergétiques pose le problème de leur durabilité. Le développement des énergies renouvelables (solaire, éolienne ou autres) tient une place importante dans l'esprit de beaucoup afin d'assurer un développement durable de notre société mais aussi de diminuer les émissions de gaz à effet de serre.

Cependant une difficulté, inhérente aux énergies renouvelables, repose sur leur intermittence, qui entraîne de larges fluctuations d'énergie délivrée (ni le vent ne souffle, ni le soleil ne brille malheureusement sur commande). Il est donc impératif de développer de nouvelles technologies de stockage de l'énergie pouvant s'adapter aux applications réseaux afin de mieux gérer les ressources en énergies renouvelables de notre planète, c'est à dire capables de délivrer de l'énergie quand on en a besoin.

Par ailleurs, les problèmes de pollution des villes liés à la circulation automobile laissent présager un passage du véhicule thermique au véhicule électrique, en vue de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>. Toutefois, ceci nécessite une énergie embarquée pour assurer l'autonomie du véhicule, soit encore, des systèmes de stockage performants.

C'est pour cela que le stockage de l'énergie est aujourd'hui un des thèmes majeurs de la recherche scientifique. Le stockage électrochimique de l'énergie est l'un des moyens les plus efficaces et pratiques actuellement développés. Le principe d'un accumulateur électrochimique repose sur la restitution sous forme électrique d'énergie stockée sous forme chimique, grâce à des réactions d'oxydo-réduction réversibles pouvant avoir lieu au sein des matériaux d'électrodes avec échanges ioniques via l'électrolyte et électronique via le circuit extérieur.

Depuis la découverte de l'accumulateur acide - plomb par Gaston Planté (1859), d'autres systèmes ont été développés : les accumulateurs nickel – cadmium fortement concurrencés dans les années 1990 par les accumulateurs nickel – métal hydrure (Ni-MH). Les accumulateurs lithium – ion

imaginés dans les années 1980 et commercialisés pour la première fois par Sony au début des années 1990, présentent l'avantage d'une plus grande densité d'énergie massique et volumique offrant un poids et un encombrement réduit avec une longue durée de vie, une bonne fiabilité et un risque mesuré pour l'environnement. C'est le développement de cette technologie qui a rendu possible le formidable essor de l'électronique portable dans notre vie quotidienne (téléphones et ordinateurs portables, appareils photos numériques etc...).

Actuellement, les matériaux actifs d'électrode positive utilisés dans les accumulateurs Li-ion, sont essentiellement des oxydes lamellaires :  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ . Ils sont largement utilisés car ils présentent un compromis intéressant entre performances (capacité, puissance) et durée de vie. Cependant l'instabilité thermodynamique de la phase totalement délithiée en présence d'électrolyte liquide pose des problèmes de sécurité. Ces problèmes sont actuellement surmontés via une gestion électronique et un contrôle du potentiel de fin de charge et par conséquent du taux de délithiation. Néanmoins, ce contrôle électronique ajoute un coût et du poids aux batteries Li-ion.

L'alternative proposée par les matériaux phosphates de structure olivine  $\text{LiMPO}_4$  (M=Fe, Mn, Co) offre des avancées en termes de sécurité tout en maintenant un rapport performance sur coût intéressant pour les batteries (assemblage de plusieurs accumulateurs Li-ion). En effet, la capacité théorique massique de ces matériaux est équivalente aux matériaux actuels et la parfaite stabilité de la phase délithiée des phosphates offre une avancée remarquable en terme de sécurité. De plus, l'abondance des réactifs permet de synthétiser les phosphates à moindre coût et par ailleurs leur faible toxicité facilite leur recyclage. Le matériau  $\text{LiFePO}_4$  a bénéficié de plus de 15 années de recherche à travers le monde permettant de voir les performances atteintes proches des performances théoriques. Les matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  et  $\text{LiCoPO}_4$  bien que prometteurs ont été moins étudiés, et un intérêt important existe aujourd'hui pour les phosphates mixtes fer / manganèse  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ .

Ce travail de thèse a été mené sur la base d'une collaboration entre l'entreprise Saft et l'équipe de Chimie Physique de l'IPREM (UMR 5254). Il est centré sur l'étude de matériaux  $\text{LiMPO}_4$  (M=Fe, Mn, Co) et de phosphates mixtes  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ . Il a été mené essentiellement sur la base d'analyses par spectroscopie à rayonnement X (XPS) couplées à des tests électrochimiques (tests galvanostatiques). La spectroscopie XPS est une technique bien adaptée pour l'étude de la structure chimique et électronique des matériaux puisqu'elle permet d'accéder, par l'analyse en haute résolution des pics de cœur à la composition chimique de surface, à des informations sur l'environnement chimique des atomes, à leur état d'oxydation... Elle permet en outre par l'analyse des spectres de

valence (visualisation expérimentale des densités d'états (DOS) occupées) l'obtention d'informations sur la structure électronique des matériaux.

Ces différentes facettes ont été mises à profit pour étudier sur les matériaux phosphates tant les impuretés de surface en relation avec les différentes voies de synthèse que des aspects fondamentaux de structure électronique. Une part importante de l'étude a porté sur l'évolution des matériaux en cyclage : analyse fine des processus rédox mis en jeu, nature et composition des couches interfaciales. Différents points ont été considérés : influence de la nature de l'électrode négative (lithium ou graphite), influence de la température, avec un intérêt particulier pour les processus complexes et importants de vieillissement.

Ce travail s'articule en trois parties :

Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré aux généralités sur les accumulateurs ainsi qu'aux principales caractéristiques des différents matériaux  $\text{LiMPO}_4$  (M=Fe, Mn, Co) étudiés, leurs développements et leurs limites. Le 2<sup>ème</sup> chapitre est exclusivement consacré à  $\text{LiFePO}_4$  et le 3<sup>ème</sup> chapitre s'intéresse aux phosphates mixtes fer / manganèse ( $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ) et à  $\text{LiCoPO}_4$ .





**Chapitre 1 : De  $\text{LiFePO}_4$  à  $\text{LiMPO}_4$   
(M= Mn, Co) dans les accumulateurs Li-ion**



Ce chapitre reprend tout d'abord quelques notions essentielles de la technologie Li-ion : il définit les éléments qui constituent un accumulateur, explique son fonctionnement et décrit les couches interfaciales observées à la surface des électrodes.

Il rappelle ensuite les principales caractéristiques des matériaux actifs d'électrodes positives de type olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe, Mn, Co}$ ). Une attention particulière a été portée au cours de ces 15 dernières années à  $\text{LiFePO}_4$  : le dopage, l'enrobage des particules au cours des différentes synthèses constituent une série d'avancées technologiques qui ont permis à ce matériau d'être présent d'ores et déjà dans de nombreux accumulateurs commerciaux. Un éclairage sera donné sur les différentes controverses scientifiques concernant les mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium au sein de la structure olivine ainsi que sur l'origine des impuretés pouvant être observées à la surface de ce matériau. Enfin, les limites au développement nécessaire des matériaux  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Mn, Co}$ ) avec une tension plus élevée pour des utilisations demandant des performances énergétiques plus grandes seront abordées.

## **I- Généralités sur les accumulateurs Li-ion**

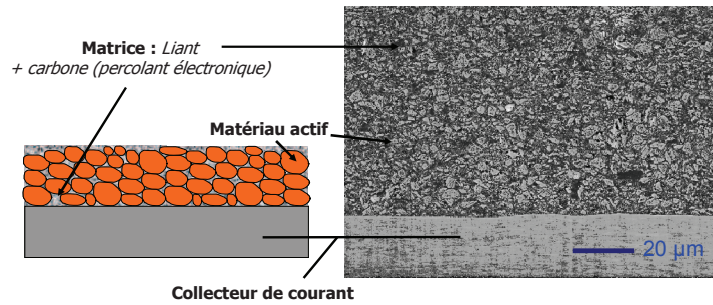
La technologie Li-ion a été commercialisée pour la première fois par Sony au début des années 1990 [1]. Elle repose sur l'insertion réversible de cations  $\text{Li}^+$  dans des structures hôtes (matériaux d'électrodes) au sein de cellules électrochimiques appelées accumulateurs Li-ion. Plusieurs accumulateurs connectés en série ou en parallèle et commandés par un dispositif électronique constituent une batterie Li-ion.

### **I-1. Les différents constituants**

Tout accumulateur Li-ion est constitué de deux électrodes, une positive et une négative, séparées par un électrolyte.

#### I-1.1 Les électrodes

Une électrode est composée d'un collecteur de courant et d'un composite contenant le matériau actif. Ce composite est composé d'un liant qui a pour but d'apporter une tenue mécanique à l'électrode. Il permet d'une part, l'adhésion de fines particules extrêmement conductrices (carbone), servant de percolant électronique, aux grains de matériau actif et d'autre part, l'adhésion de cet ensemble matériau actif / percolant électronique au collecteur de courant (Figure 1-1).



**Figure 1-1 : Image MEB et schéma d'une électrode.**

Le collecteur de courant se présente bien souvent en feuille métallique (cuivre, aluminium,...) d'une vingtaine de microns d'épaisseur. Sur cette feuille, est déposée par enduction, une encre liquide composée de la matière active, du liant, du percolant électronique et d'un solvant (eau, N-méthyl-2-pyrrolidone...) qui sera évaporé en fin de mise en forme de l'électrode.

La matière active, ou matériau actif, est l'élément essentiel d'une électrode. Dans les électrodes positives c'est un matériau d'insertion du lithium. Ces matériaux possèdent dans leur composition chimique un élément au degré d'oxydation variable, intervenant dans une réaction d'oxydo-réduction. Les matériaux utilisés, ou à l'étude, pour jouer ce rôle sont nombreux. Les oxydes lamellaires de type  $\text{LiCoO}_2$  avec tous les dérivés obtenus par substitution du cobalt par du manganèse, du nickel et / ou de l'aluminium [2, 3] sont les plus utilisés actuellement dans les accumulateurs Li-ion commercialisés. Les olivines  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe, Mn, Co}$ ) [4] qui font l'objet de ce travail de thèse sont toujours à l'étude et sont déjà présents dans des batteries commercialisées entre autres par la société A123 (Massachusetts, USA). Les spinelles  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [5] ont été longtemps étudiés car ils permettent d'atteindre des potentiels élevés mais souffrent de problèmes de dissolution du manganèse ( $\text{Mn}^{3+}$ ) présent dans leurs structure. Leur homologue de composition  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  [6] est moins sujet à ces problèmes car il ne comporte pas de  $\text{Mn}^{3+}$ , mais son utilisation est limitée à cause de la dégradation de l'électrolyte à des potentiels trop élevés ( $> 4,5\text{V}$ ). Enfin, bien d'autres matériaux comme les oxy-, hydroxy-, fluoro- phosphates et -sulfates sont à l'étude (pour un développement à plus long terme).

Dans les électrodes négatives, le matériau d'insertion du lithium le plus utilisé est le graphite, vient ensuite le titanate de lithium  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  de structure cristalline spinelle [7, 8, 9, 10, 11]. De nouveaux matériaux à base de silicium ou d'étain peuvent former des alliages avec le lithium à de très bas potentiels. Ces matériaux formant des alliages permettent une insertion plus importante de lithium comparée aux matériaux classiques d'insertion. Cependant dans ce type d'alliage l'expansion volumique est importante et nécessite d'être maîtrisée afin de ne pas créer de craquelures du



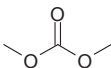
composite. En rendant la taille des particules nanométrique, cette expansion volumique peut être modérée. Ces matériaux demandent encore à être étudiés afin d'augmenter leur efficacité énergétique (*i.e.* la réversibilité de l'échange de lithium est encore très mauvaise) [12].

### I-1.2 L'électrolyte

L'électrolyte a pour fonction d'assurer la diffusion des ions lithium tout en formant une barrière physique entre les électrodes. Cet électrolyte peut être solide ou liquide. Lorsqu'il est liquide, il est composé d'un solvant (organique ou aqueux) et d'un sel qui améliore la conduction ionique.

Dans notre étude, le solvant est organique, composé d'un mélange d'alkyl carbonates. Avec ce type d'électrolyte, un séparateur est nécessaire afin d'éviter le contact physique entre les deux électrodes qui mettrait l'accumulateur en court-circuit. Il peut être constitué soit d'un mélange de poly-éthylène et poly-propylène (Celgard<sup>®</sup>), soit de fibres de verre (Whatman<sup>®</sup>) ou encore d'alumine pour des applications particulières.

Les alkyl carbonates les plus utilisés dans les électrolytes liquides sont l'éthylène carbonate (EC), le diméthyl carbonate (DMC), le diéthyl carbonate (DEC), ou encore le propylène carbonate (PC). Les caractéristiques physico-chimiques de ces solvants sont récapitulées dans le Tableau 1-1.

Nom	EC	PC	DMC
Formule			
T <sub>Fus</sub> (°C)	39	- 49	3
T <sub>Eb</sub> (°C)	248	242	90
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,321*	1.200	0,975
Constante diélectrique (F.m <sup>-1</sup> )	89,6*	64,4	2,82
Viscosité (mPa.s <sup>-1</sup> )	1,860*	2,530	0,585

\* à 40 °C

**Tableau 1-1 : Caractéristiques physico-chimiques à température ambiante des solvants utilisés dans ce travail.**

Dans ce travail, il s'agira bien souvent d'un mélange ternaire EC : PC : 3 DàMC avec une teneur de l'ordre du pourcent en masse de l'additif vinylène carbonate (VC).

Un sel de lithium doit être utilisé pour assurer une bonne conductivité ionique.  $\text{LiPF}_6$  est le sel le plus employé car il présente un bon compromis en terme de propriétés physico – chimique et de réactivité aux potentiels utilisés [13]. Il faut noter que d'autres sels existent tels que LiBOB (bis(oxalatoborate)), LiBETI (bis(pentafluoroéthylsulfonyle)), LiTFSI... qui peuvent être préférés ou ajoutés à  $\text{LiPF}_6$  pour des applications particulières.

## I-2. Le principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'un accumulateur Li-ion est basé sur la réversibilité de l'échange, entre le matériau actif de l'électrode positive et celui de l'électrode négative, à la fois de cations  $\text{Li}^+$  et d'électrons via respectivement l'électrolyte et le circuit extérieur comme présenté Figure 1-2 pour un accumulateur  $\text{LiMPO}_4 // \text{Graphite}$ .

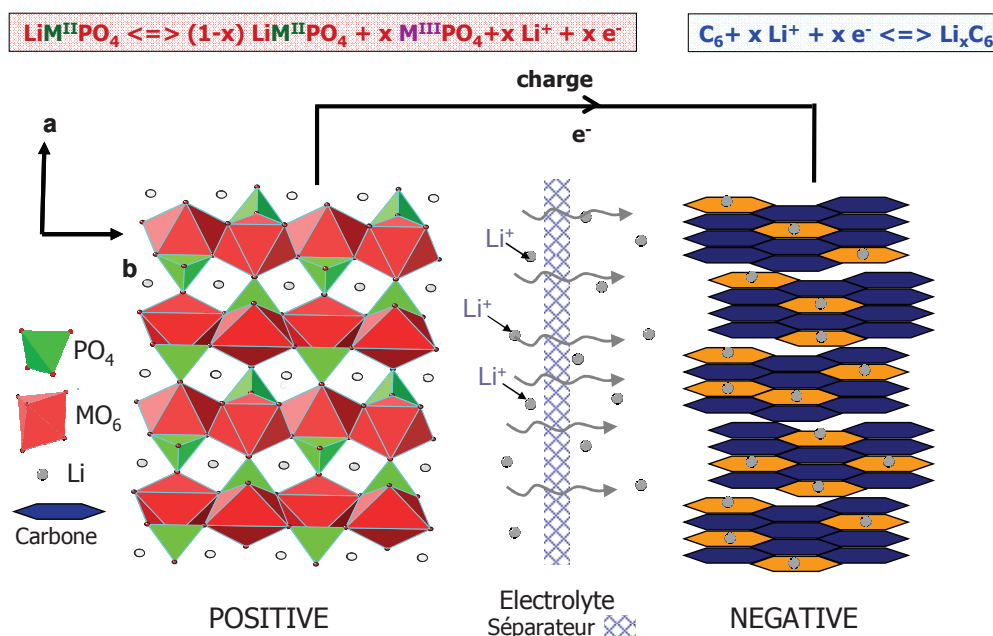
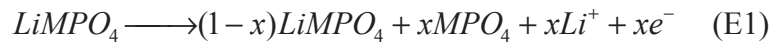


Figure 1-2 : Fonctionnement d'un accumulateur Li-ion  $\text{LiMPO}_4 // \text{Graphite}$  (en charge) représentant l'échange des cations  $\text{Li}^+$  via l'électrolyte et le séparateur et l'échange des électrons via le circuit extérieur.

Lors de la **charge**, les cations  $\text{M}^{2+}$  de  $\text{LiMPO}_4$  sont oxydés et passent de l'état d'oxydation  $\text{M}^{2+}$  à  $\text{M}^{3+}$ . Simultanément, les ions lithium se désinsèrent de la structure, migrent vers l'électrode négative via l'électrolyte et le séparateur comme présenté Figure 1-2, et s'insèrent entre les feuillets du graphite. Les réactions se produisant au niveau de l'électrode positive et négative sont respectivement décrites par les demi-équations (E1) et (E2). Le bilan en fin de charge est décrit par l'équation (E3).



Lors de la **décharge**, les cations lithium se désinsèrent de la structure du graphite pour migrer vers la structure MPO<sub>4</sub>. Les réactions qui se produisent alors aux électrodes sont les réactions inverses de celles notées (E1) et (E2).

La réversibilité de l'échange entre les électrodes positive et négative est dépendante d'une part, des caractéristiques structurales et électroniques des matériaux actifs et d'autre part de la nature et de la stabilité des couches interfaciales (Solid Electrolyte Interface SEI) qui se forment à la surface des électrodes dès les premiers cycles.

### I-3. Interfaces électrode / électrolyte

#### I-3.1 Sur l'électrode de graphite

Le mécanisme de formation de la SEI sur les électrodes carbonées a été très discuté mais il est généralement admis qu'il débute par une décomposition initiale de l'électrolyte et qu'il existe une compétition entre différentes réactions mettant en jeu les solvants et les sels.

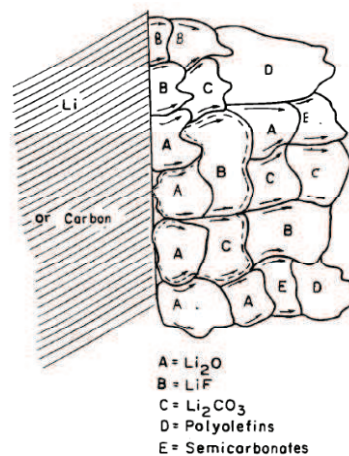
Peled fut le premier à introduire le concept d'une interface passivante, entre le lithium métallique et un électrolyte non aqueux, et à décrire les propriétés physicochimiques fondamentales d'une telle interface [14]. Ce film de passivation à caractère bidimensionnel se crée par le biais de réactions de surface. Un problème du graphite est la présence d'espaces intercouches vides pouvant insérer à la fois ions lithium et molécules de solvant. Ceci a conduit Besenhard [15] à proposer un autre mécanisme de formation de la SEI faisant initialement intervenir des composés ternaires [Li(solvant)<sub>x</sub>C<sub>y</sub>], leur décomposition ultérieure sur les bords des plans de graphène conduisant à la formation de la SEI.

Une SEI idéale doit remplir l'ensemble des critères suivants :

1. Nombre de transport électronique  $t_e=0$
2. Forte conductivité ionique
3. Composition chimique et morphologie uniforme pour une distribution du courant la plus homogène possible

4. Une bonne adhésion à la surface des grains de l'électrode carbonée
5. Des caractéristiques mécaniques et une flexibilité permettant de supporter l'expansion et la contraction du réseau graphitique
6. Faible solubilité dans l'électrolyte pour éviter une décomposition continue de l'électrolyte et la consommation de la source limitée de lithium que constitue le matériau actif de l'électrode positive.

Dans tous les cas, les réactions de surface jouent un rôle majeur et différents travaux ont été engagés pour renseigner sur la composition et la structure du film déposé. Peled et *al.* [16] ont ainsi modifié leur concept d'origine pour inclure les électrodes carbonées et ont proposé de qualifier de "modèle mosaïque" la structure de ce type de "SEI", avec la mise en jeu simultanée de plusieurs décompositions réductrices (Figure 1-3).



**Figure 1-3 : Schéma du « modèle mosaïque » de la SEI sur une électrode de lithium ou de graphite [16].**

Par ailleurs, sur la base d'études XPS et la réalisation de profils de concentration Kanamura et *al.* [17, 18] ont envisagé une structure stratifiée de la SEI.

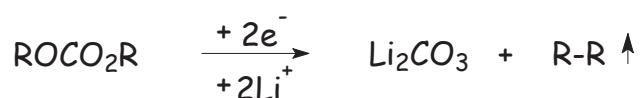
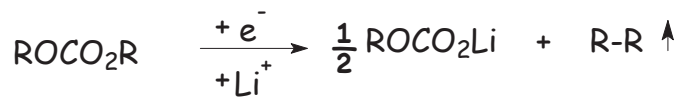
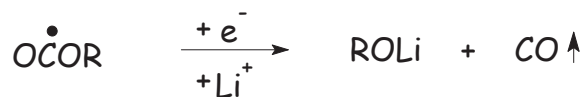
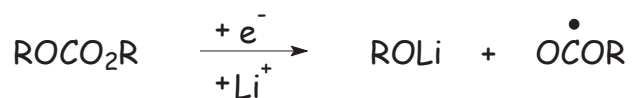
Enfin, Aurbach et *al.* [19, 20, 21], en utilisant différents solvants, sels et électrodes de graphites de structure et morphologie variées ont tenté de corrélérer l'efficacité de la SEI à ces différents paramètres. Ils ont proposé un modèle correspondant à un compromis entre la cointercalation du solvant (envisagée pour les solvants type éther) et les mécanismes réactionnels de surface (considérés pour les solvants carbonatés).



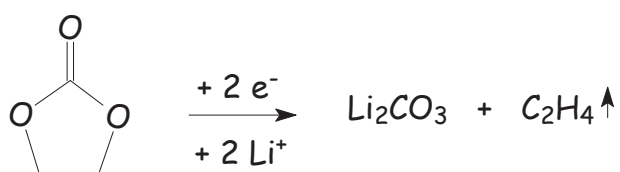
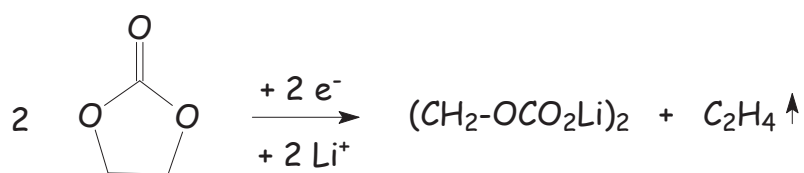
Pour conclure, différents modèles ont été proposés mais tous considèrent que c'est la décomposition réductrice des composants de l'électrolyte qui est à l'origine de la formation d'un film protecteur sur l'électrode carbonée.

Différentes études ont été menées pour préciser la composition chimique de la SEI sur des électrodes carbonées [22]. En particulier, l'équipe d'Aurbach [23, 24, 25] sur la base d'analyses FTIR a identifié différents composés et propose des mécanismes réactionnels de type mono ou biélectronique. Quelques uns sont reportés ci-dessous à titre d'exemple, concernant aussi bien des solvants carbonatés (EC, DMC) que des sels ( $\text{LiPF}_6$ ).

❖ DMC (R = CH<sub>3</sub>), DEC (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):



❖ EC



❖ LiPF<sub>6</sub>:

Ce sel présente une stabilité thermique limitée et se décompose à chaud selon la réaction



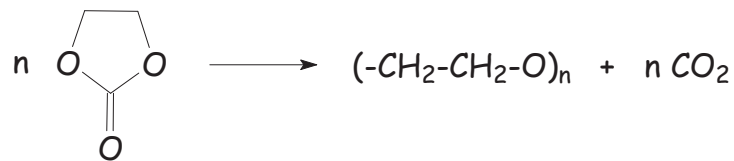
On peut également envisager :



Plusieurs réactions secondaires ont aussi été considérées, liées à la présence inévitable de contaminants en faible quantité ( $\text{H}_2\text{O}$ ...).

Globalement et d'après différents travaux [22, 24, 26, 27, 28, 29] des espèces chimiques similaires à celles observées pour des électrodes en lithium, telles que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et différents alkyl carbonates de lithium, paraissent avoir été identifiées au niveau des électrodes carbonées. Toutefois, les conclusions de ces études sont souvent contradictoires quant à la nature des espèces majoritaires.

D'autres entités ont également été envisagées telles que des espèces polymériques formées par ouverture de carbonates cycliques, initiée par des acides de Lewis puissants tels que  $\text{PF}_5$  [30], soit pour EC :



Ross et *al.* [31] ont contesté les attributions d'Aurbach en FTIR et sur la base d'études approfondies en XPS, ces auteurs ont mis en doute la présence majoritaire d'alkyl carbonates de lithium dans la SEI. Ils évoquent par contre l'existence d'oxalates de lithium ( $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) et de succinates ( $\text{LiO}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ ).

Sur la base de ces polémiques, il paraît donc que l'identification des espèces chimiques constituant la SEI des électrodes carbonées nécessite des travaux supplémentaires et demeure un problème non complètement résolu.

### I-3.2 Sur les électrodes positives

Même s'ils sont beaucoup moins nombreux que ceux qui traitent des électrodes négatives de graphite, un bon nombre de travaux se sont intéressés à la formation de telles interfaces, essentiellement par des mesures d'impédance électrochimique [32, 33, 34, 35, 36, 37] ou de spectroscopies infrarouge et XPS [38, 39, 40, 41]. Ces travaux ont mis en avant la formation à la

surface de l'électrode positive d'un film composé d'espèces issues de la dégradation de l'électrolyte au cours du cyclage et du vieillissement de l'accumulateur.

Les mécanismes d'oxydation des solvants EC et DMC sur des métaux proposés par Moshkovich et *al.* [42], sont décrits sur la Figure 1-4. Ces produits ont été identifiés par spectroscopie infrarouge, RMN et spectroscopie de masse. La formation de composés comme des aldéhydes, d'esters et d'oligomères de EC ou DMC a pu être mise en évidence. Les mécanismes proposés conduisent à la formation de CO<sub>2</sub> et à des protons très réactifs dans le milieu qui peuvent conduire à un accroissement d'acidité du milieu et à des réactions acide-base secondaires.

Cependant, les conditions expérimentales de formation, de croissance et de modification ainsi que l'intime interaction entre ce film et le matériau actif ne sont toujours pas très bien définies [37, 43, 44, 45, 46]. En particulier le rôle bénéfique ou contraignant joué par celles-ci dans le bon fonctionnement de l'accumulateur doit encore être éclairci.

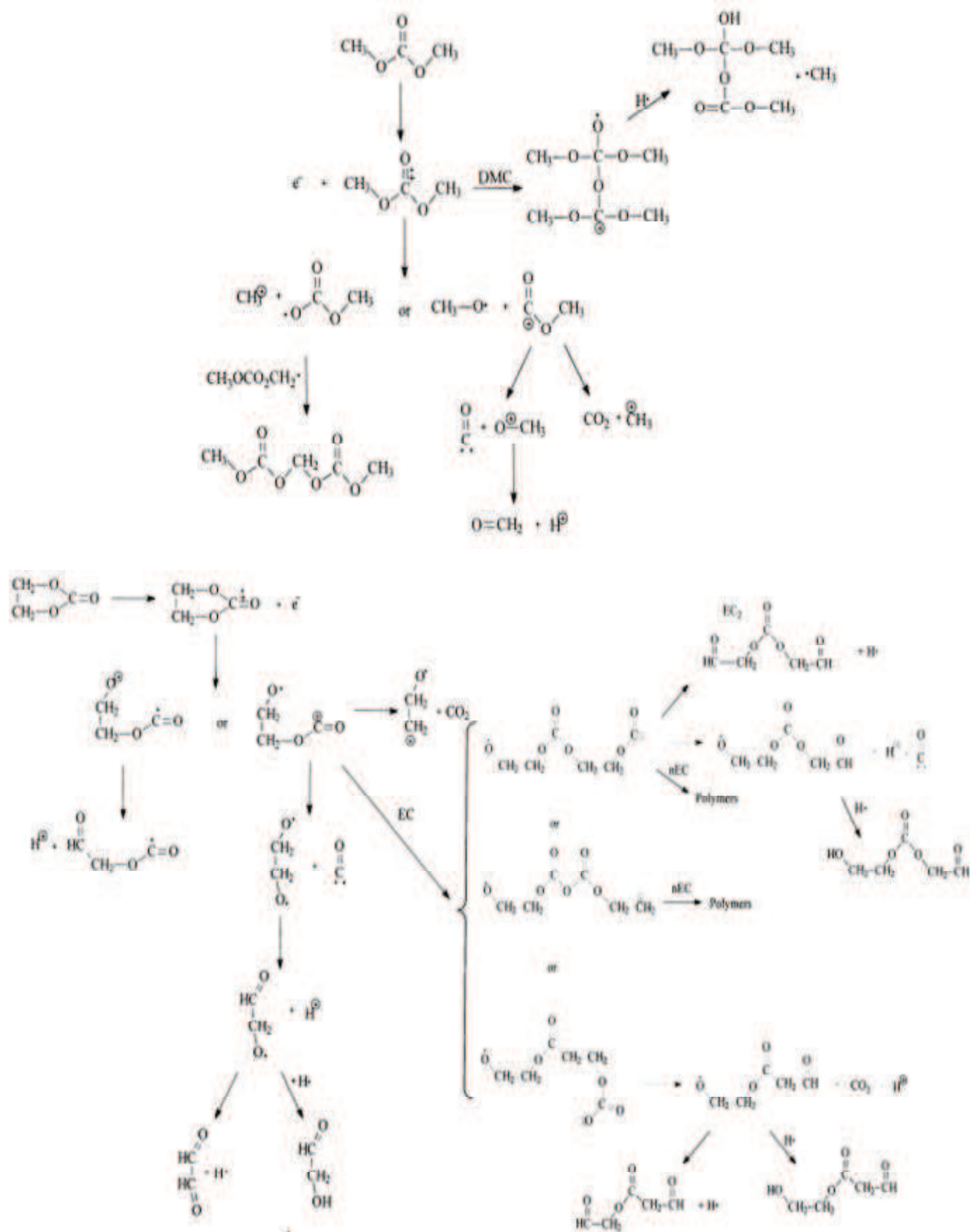


Figure 1-4 : Mécanismes d'oxydation des solvants EC et DMC proposé par Moshkovich et al. [42]

#### I-4. Les grandeurs caractéristiques d'un accumulateur Li-ion

La capacité théorique  $Q$  (en mA.h) de l'accumulateur est définie comme :

$$Q = \frac{F * x * m}{3,6M} \quad (E4)$$

avec :

- $F$  : constante de Faraday ( $\sim 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ )
- $x$  : nombre de moles de lithium insérées par mole de matériau actif
- $m$  : masse du matériau actif (en g) dans l'électrode
- $M$  : masse molaire du matériau actif (en  $\text{g.mol}^{-1}$ )

En pratique, cette capacité est dépendante des paramètres d'utilisation de l'accumulateur, *e.g.* le régime de courant de charge / décharge, le vieillissement de l'accumulateur, le taux de particules de matière active connectées électroniquement...

La puissance (en W) traduit la facilité des ions à diffuser au sein de l'accumulateur, et ainsi à générer un flux d'électrons (un courant) important. Les problématiques de puissance sont différentes de celles du stockage de l'énergie.

L'énergie (en Wh) est définie comme le produit de la capacité  $Q$  (en mA.h) par la différence de potentiel de l'accumulateur  $U$  (en V) (différence entre les potentiels des électrodes positive et négative comme présenté Figure 1-5). Dans les électrodes positives qui possèdent des matériaux actifs de type olivine, le potentiel de l'électrode est directement lié au potentiel d'oxydo-réduction du couple  $M^{2+} / M^{3+}$  présent dans la structure. Le potentiel d'oxydo-réduction du couple  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  est de 3,45 V par rapport au couple  $\text{Li} / \text{Li}^+$ , celui du couple  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$  est de 4,1 V et celui du couple  $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$  est de 4,8 V comme présenté Figure 1-5. La densité énergétique est donc dépendante du potentiel rédox du couple présent dans la structure olivine. On comprend ainsi l'intérêt de passer des matériaux de type  $\text{LiFePO}_4$  à  $\text{LiMnPO}_4$  ou  $\text{LiCoPO}_4$ .

Lorsque l'on exprime ces grandeurs par unité de masse ou de volume de matière active (positive ou négative) on introduit les termes de : capacité spécifique massique (en  $\text{mAh.g}^{-1}$ ) ou

volumique (en  $\text{mAh.l}^{-1}$ ), énergie spécifique ( $\text{Wh.g}^{-1}$ ) ou volumique ( $\text{Wh.l}^{-1}$ ). Ces grandeurs sont dépendantes de la densité des particules.

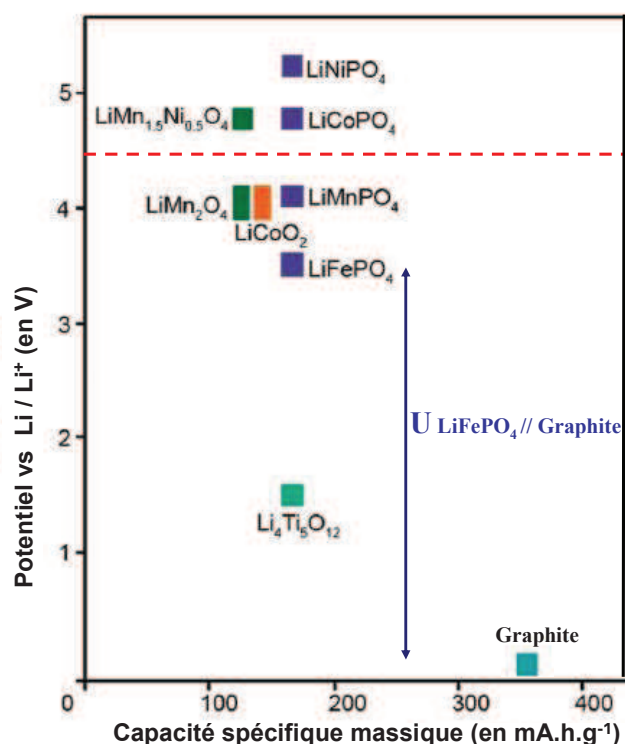


Figure 1-5 : Potentiel en fonction de la capacité spécifique massique de quelques matériaux pour électrode positive et négative et potentiel de travail  $U$  d'un accumulateur  $\text{LiFePO}_4 / \text{Graphite}$  [47]. La ligne en pointillés rouge indique le potentiel maximum envisagé avec des électrolytes classiques.

## II- Les olivines $\text{LiMPO}_4$ (M=Fe, Mn, Co)

### II-1. Une des alternatives aux oxydes lamellaires

Les matériaux actifs actuellement utilisés pour les électrodes positives d'accumulateurs Li-ion sont essentiellement des oxydes lamellaires :  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ . Ces matériaux actifs présentent un compromis intéressant entre les performances (capacité, énergie, puissance) et la durée de vie. Cependant l'instabilité thermodynamique de la phase totalement délithiée en présence d'électrolyte à haute température (*e.g.* en cas d'incendie) pose des problèmes de sécurité. Ces problèmes peuvent être surmontés via une gestion électronique et un contrôle du potentiel de fin de charge et par conséquent du taux de délithiation. Néanmoins, ce contrôle électronique ajoute un coût et du poids aux batteries Li-ion.

Le matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  satisfait à de nombreux critères pour être utilisé comme matériau actif d'électrode positive : grande capacité réversible ( $170 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), excellente stabilité de sa phase délithiée, abondance et faible toxicité des éléments. Par la grande stabilité de sa phase délithiée  $\text{FePO}_4$ , le matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  permet d'intégrer des dispositifs de contrôle de charge plus simples dans les batteries et donc de diminuer leur coût et leur poids. Cependant, du fait d'un potentiel assez faible (comparé à celui de  $\text{LiCoO}_2$ ), l'énergie spécifique des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  est plus faible que celle des accumulateurs utilisant des oxydes lamellaires.

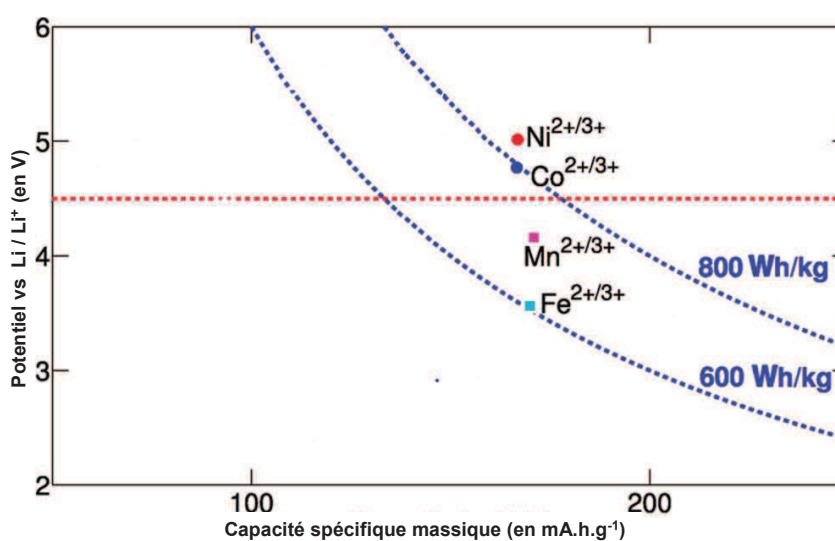


Figure 1-6 : potentiel moyen des phosphates  $\text{LiMPO}_4$  en fonction de la capacité spécifique massique théorique. Les courbes des énergies spécifiques massiques de 600 Wh/kg et 800 Wh/kg sont dessinées en pointillés bleus. La ligne en pointillés rouge indique le potentiel maximum envisagé avec des électrolytes classiques [48].

En augmentant le potentiel de travail on augmente l'énergie spécifique théorique. On comprend, de ce fait, l'intérêt de développer les matériaux de type olivine contenant des cations comme le manganèse ou le cobalt afin d'augmenter le potentiel de travail de l'accumulateur Li-ion.

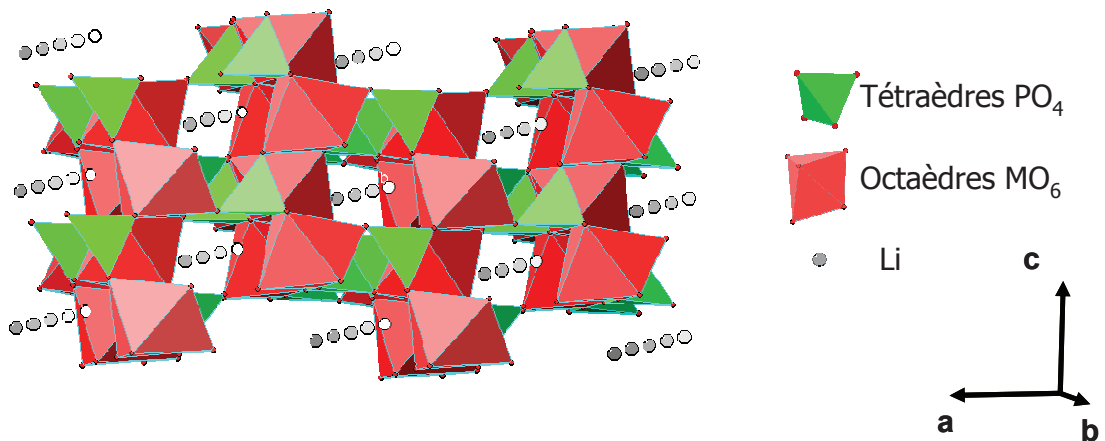
Il est à noter que les valeurs d'énergies spécifiques indiquées sur la Figure 1-6 sont des valeurs théoriques et que les valeurs pratiques des accumulateurs  $\text{LiMPO}_4 // \text{Graphite}$  sont inférieures.

## II-2. Description cristallographique des olivines $\text{LiMPO}_4$ (M=Fe, Mn, Co)

La structure olivine peut se décrire par analogie avec la structure spinelle, étant toutes deux caractérisées par la même formule chimique générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A et B occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques d'un empilement d'atomes d'oxygène. Tandis que pour la structure spinelle l'empilement est cubique faces centrées, pour l'olivine il est hexagonal compact distordu (Figure 1-7). De plus, pour la structure olivine les sites octaédriques sont occupés par deux types de



cations  $M^{2+}$  et  $Li^+$ , ce qui permet d'établir un ordre entre les deux cations [4, 49, 50, 51]. La charpente est constituée d'octaèdres  $MO_6$  et de tétraèdres  $PO_4$  liés par les arêtes et les sommets. Cet empilement tridimensionnel délimite des tunnels dans les directions  $[010]$  et  $[001]$  où les ions lithium occupent les sites octaédriques. La structure orthorhombique des matériaux  $LiMPO_4$  est décrite dans le groupe d'espace  $Pnma$ .



**Figure 1-7 : Vue en perspective de la structure olivine des matériaux  $LiMPO_4$  dans le plan  $ac$ , les ions lithium étant dans les tunnels parallèles à la direction  $b$ .**

L'atome métallique  $M$  est situé en site octaédrique distordu d'oxygène. Un octaèdre  $MO_6$  est lié à quatre autres octaèdres  $MO_6$  par partage de sommets. De plus, chaque octaèdre est également lié par partage de sommets à quatre tétraèdres  $PO_4$  et à un cinquième par partage d'une arête. Les couches d'octaèdres forment ainsi des damiers dans le plan  $bc$ . Ces couches sont reliées par des tétraèdres  $PO_4$  qui jouent un rôle de piliers dans la structure et sont responsables de la stabilité thermique de la structure [49, 52]. Les polyèdres de lithium  $LiO_6$  forment des chaînes selon l'axe  $b$  par partage d'arêtes dans le plan  $bc$  comme le montre la Figure 1-8.

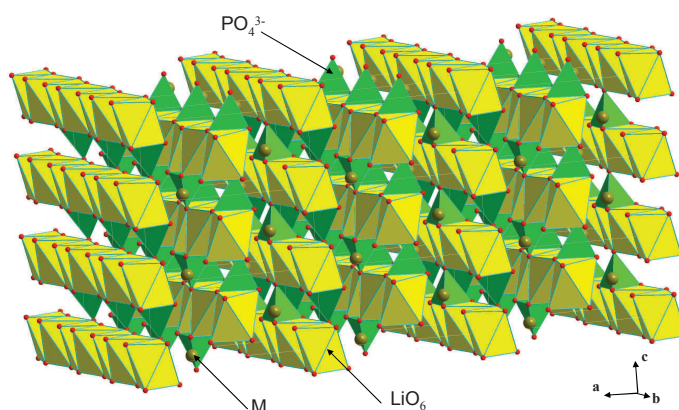


Figure 1-8 : Vue en perspective de la structure olivine des matériaux  $\text{LiMPO}_4$  dans le plan  $ac$ , les polyèdres de lithium  $\text{LiO}_6$  forment des chaînes selon l'axe  $b$  par partage d'arêtes dans le plan  $bc$ .

Les paramètres de maille couramment admis sont récapitulés dans le Tableau 1-2.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
$\text{LiFePO}_4$	10,3377	6,0112	4,6950
$\text{LiMnPO}_4$	10,4310	6,0947	4,7366
$\text{LiCoPO}_4$	10,2001	5,9199	4,6900

Tableau 1-2 : Paramètres de maille de  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) [53, 54, 55].

### III- Le phosphate de Fer : $\text{LiFePO}_4$

#### III-1. Les mécanismes d'insertion – désinsertion des cations $\text{Li}^+$

L'étendue du domaine de solution-solide  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  étant très petite, la concentration en porteurs de charges  $y$  est très faible. Quand un ion  $\text{Fe}^{3+}$  est localisé dans le réseau de  $\text{LiFePO}_4$  (ou réciproquement un ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{FePO}_4$ ), il y a formation d'un "petit polaron" dont la mobilité intrinsèque est, selon Ceder et *al.*, assez élevée [72]. Cependant, selon ces mêmes auteurs il existe un fort couplage de ce "petit polaron" avec la lacune de lithium la plus proche. L'énergie d'activation nécessaire pour le transfert du "petit polaron" devient alors significativement plus élevée (500 meV

contre 215 meV) car le transfert de lacune est difficile. La combinaison des deux phénomènes, faible concentration en porteurs de charges et fort couplage “ petit polaron ” / lacune de lithium, explique donc la très faible conductivité électronique de  $\text{LiFePO}_4$  [56].

D’autre part, des simulations en dynamique moléculaire [57, 58, 59] ainsi que des travaux expérimentaux [52] sur  $\text{LiFePO}_4$  ont permis de montrer que la diffusion du lithium est anisotrope et unidimensionnelle le long de l’axe b. Cependant, elle se fait non pas de façon linéaire mais plutôt de manière courbée, de sites octaédriques en sites octaédriques comme décrit sur la Figure 1-9 [52, 60].

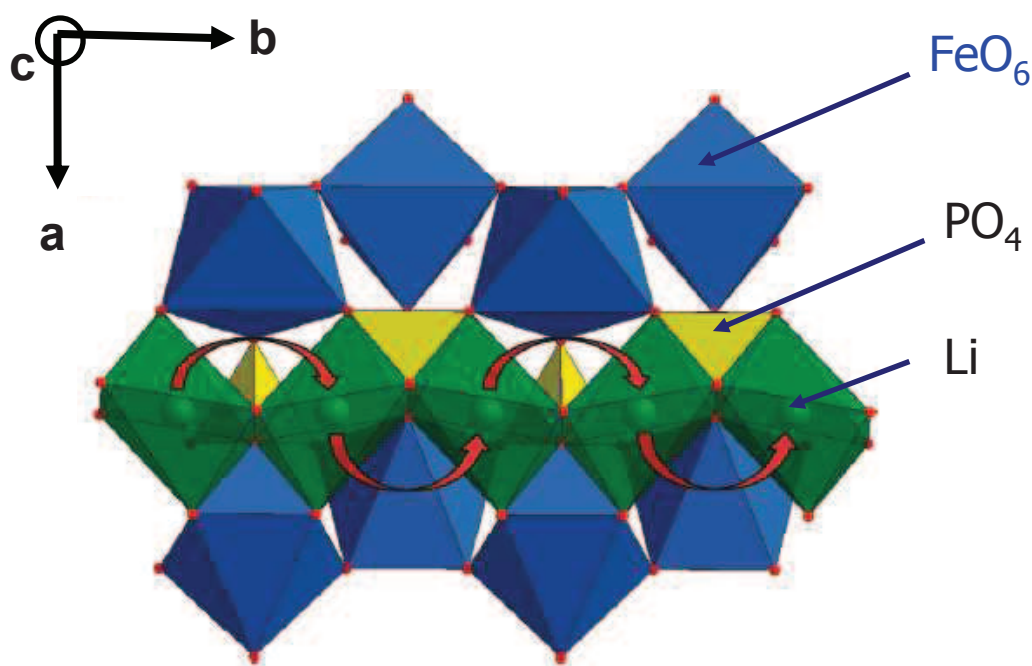
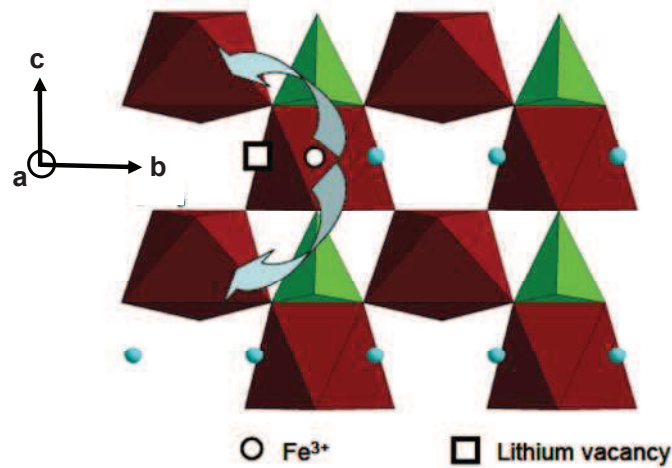


Figure 1-9 : Structure du phosphate  $\text{LiFePO}_4$  où la trajectoire courbée des cations  $\text{Li}^+$  le long de l’axe b est décrite par les flèches rouges [60].

Si on considère une chaîne d’octaèdres  $\text{LiO}_6$  parallèle à l’axe b dans laquelle les ions lithium commencent à être désintercalés comme visualisé sur la Figure 1-10, les électrons sont extraits des ions  $\text{Fe}^{2+}$  voisins pour former les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .



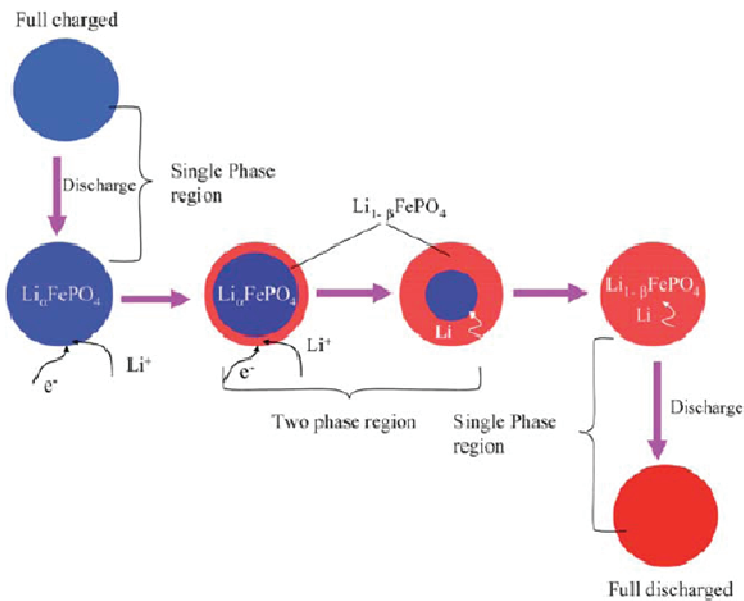
**Figure 1-10 : Création d'une lacune de lithium avec formation d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans son environnement. Le saut du petit polaron (trou) jusqu'à un site de fer proche de la lacune de lithium est très facile. La présence d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans un autre site permet d'aider à la diffusion des ions lithium dans le tunnel où se trouve la lacune mais aussi dans les tunnels voisins et de faciliter ainsi la désintercalation du lithium [56].**

Localement, dans les couches d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  liés par les sommets, les petits polarons peuvent se déplacer d'un octaèdre  $\text{FeO}_6$  à un octaèdre  $\text{FeO}_6$  voisin, qui est lui aussi proche de la lacune de lithium. Les canaux où se trouvent les ions lithium sont donc ainsi entièrement vidés de proche en proche en bon accord avec la direction privilégiée de diffusion des ions lithium, soit l'axe  $b$  [56]. Dans ce cas, l'énergie d'activation reste très faible car la lacune n'a pas à se déplacer [13].

La désintercalation des ions lithium se poursuit dans les tunnels voisins adjacents à cette couche d'octaèdres  $\text{FeO}_6$ ; la conductivité électronique résulte d'un hopping (*i.e.* une succession de petits sauts)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , dans ces tunnels où cette désintercalation est facilitée. Au contraire, comme les octaèdres  $\text{FeO}_6$  ne sont pas directement connectés dans la direction  $a$ , le transfert électronique est très faible dans cette direction. Cette mobilité à deux dimensions des petits polarons, c'est-à-dire dans le plan  $bc$ , a été discutée par Nazar et *al.* lors de l'étude du système  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  à température élevée [71].

Les transformations de phases se produisent avec l'insertion / désinsertion des cations de lithium et conduisent donc à la formation de deux solutions solides finales de formules  $\text{Li}_{(1-\varepsilon)}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  avec ( $\varepsilon \sim 0$ ) et ( $\varepsilon' \sim 0$ ) [61, 62]. Les valeurs de  $\varepsilon$  et  $\varepsilon'$  dépendent de la température et de la taille des particules.

Il existe actuellement au moins trois modèles pour expliquer la propagation de ce front de phase au sein des particules. Le premier modèle de « diminution du noyau » (« shrinking core model »), illustré Figure 1-11 a été proposé initialement par le groupe de Goodenough et *al.* [4] puis a été appuyé par Srinivasan et *al.* [63].



**Figure 1-11 : Modèle de « diminution du noyau » [63] avec le mouvement centripète du front de phase. Les mécanismes durant la décharge sont illustrés. Les régions mono et biphasées sont représentées.**

Ce modèle a été contesté une première fois par les groupes de Richardson et *al.* [64] et Masquelier et *al.* [65] qui ont montré que le modèle « shrinking core » ne permettait pas de décrire la réaction de désinsertion / insertion du lithium de  $\text{LiFePO}_4$  et ont proposé un mécanisme, présenté Figure 1-12, impliquant la coexistence de domaines de deux phases dans une même particule, dont la proportion varie avec la composition de la phase désintercalée.

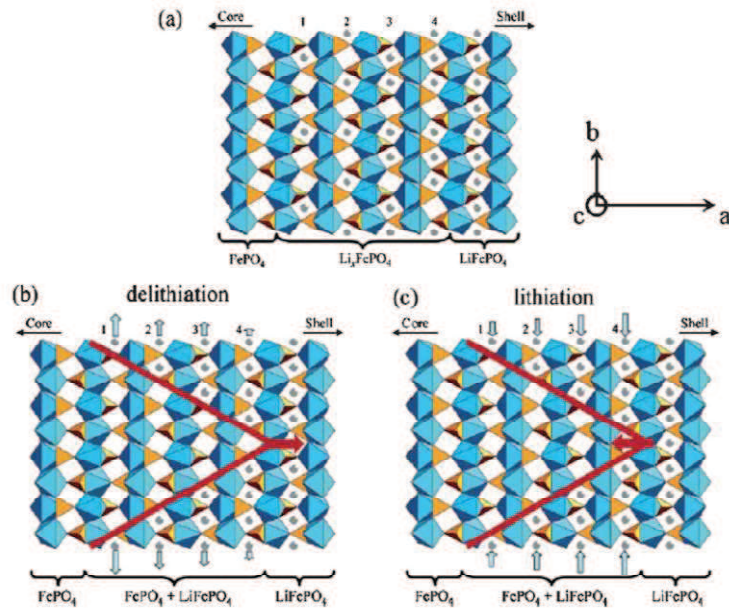
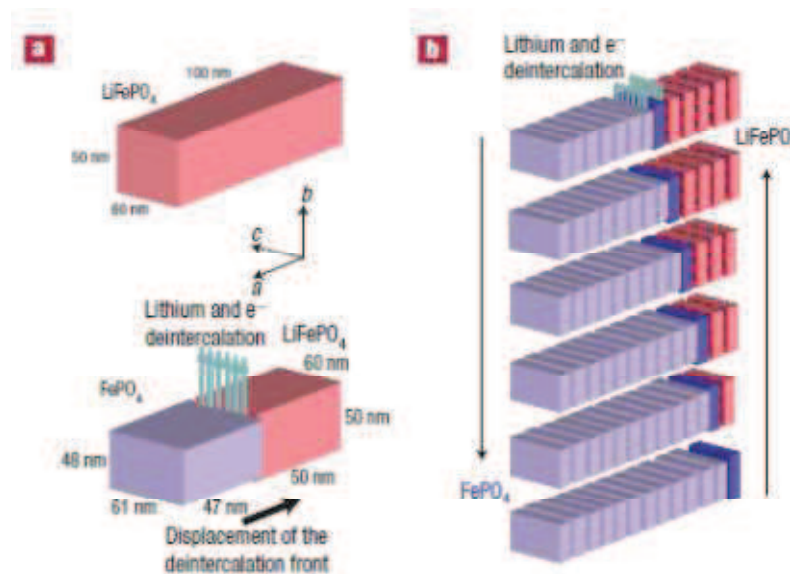


Figure 1-12 : Vue schématique de la région interfaciale entre les phases  $\text{Li}_{(1-\varepsilon)}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  (a) hypothèses non vérifiées par HREELS d'une phase désordonnée  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  avec un gradient de Li compris entre les deux phases finales  $\text{Li}_{(1-\varepsilon)}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ , (b) évolution du front de phase pendant la délithiation, déduit des observations HREELS, (c) évolution du front de phase pendant la lithiation déduit des observations HREELS. Les petites flèches blanches (en haut et en bas des structures cristallines) indiquent le mouvement des paires ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{e}^-$ ), les plus longues symbolisant une extraction / insertion énergétiquement plus favorable dans les tunnels [65]

L'équipe de Delmas et *al.* a proposé un modèle, dit « domino - cascade », à l'échelle de la particule primaire et illustré Figure 1-13. Ce modèle explique le fait que même si les deux phases limites  $\text{Li}_{(1-\varepsilon)}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  avec ( $\varepsilon \sim 0$ ) et ( $\varepsilon' \sim 0$ ) sont de très mauvais conducteurs ioniques et électroniques, la cinétique de réaction est paradoxalement élevée. La forte concentration de porteurs de charges (électrons et lacunes de lithium) au niveau de l'interface entre les deux phases, leur transfert couplé et les fortes distorsions locales dues aux différences de volume entre  $\text{Li}_{(1-\varepsilon)}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  conduisent à une cinétique d'intercalation très rapide au niveau de l'interface [57, 58, 65, 66]. En effet, quand le lithium commence à être désintercalé d'un tunnel parallèle à la direction b, la conductivité électronique, qui apparaît localement dans une couche d'octaèdres  $\text{FeO}_6$ , facilite la désintercalation du lithium dans un tunnel voisin et adjacent à cette couche. Le mécanisme de désintercalation se produit ainsi très rapidement dans ce bloc s'il n'y a pas de défauts qui gênent la migration des cations de lithium et des électrons, ce qui favorise la formation d'une "couche" étendue de  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  dans la cristallite. Ce modèle décrit ainsi la diffusion du lithium comme le résultat d'une concentration de contraintes structurales et de porteurs de charges aux joints de phases entre  $\text{Li}_{(1-\varepsilon)}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  menant à une conductivité ionique et électronique localement bien supérieure

à celle des phases  $\text{Li}_{(1-\epsilon)}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$ . Il est d'ailleurs à noter que ce modèle n'est pas en désaccord avec celui de Richardson et Masquelier.



**Figure 1-13 : Vue schématique du mécanisme « domino-cascade » pour l'insertion / désinsertion du lithium dans une cristallite de  $\text{LiFePO}_4$ . (a) Schéma montrant une vue des contraintes structurales se produisant durant la désinsertion du lithium (b) Vue en couche des mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium dans une cristallite de  $\text{LiFePO}_4$  [56].**

L'étude XPS menée au sein de notre équipe en collaboration avec l'équipe de Delmas [67] a elle aussi rejeté le modèle du « shrinking core » en montrant une évolution continue du ratio  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  à la surface de nanoparticules (~ diamètre 100 nm) de  $\text{LiFePO}_4$  au cours du cycle charge - décharge de l'accumulateur. En effet la présence simultanée en extrême surface des particules, à la fois des signaux XPS  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , est incompatible avec un mouvement centripète du front de phase.

Il est à noter que ces différents mécanismes ont été établis avec des tailles, des morphologies de particules, des méthodes de synthèse ainsi que des taux de charge / décharge différents et il est possible que ces multiples facteurs influent eux aussi sur les mécanismes d'insertion-désinsertion du lithium.

### III-2. Les conductivités électrique et ionique

Le principal inconvénient de  $\text{LiFePO}_4$  est sa conductivité électrique qui est de l'ordre de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$   $\text{S.cm}^{-1}$  à température ambiante [68]. Cette valeur est faible de plusieurs ordres de grandeurs comparée à celles des autres matériaux actifs utilisés dans les batteries Li-ion. On mesure une conductivité ionique plutôt autour de  $10^{-4}$   $\text{S.cm}^{-1}$  et  $10^{-6}$   $\text{S.cm}^{-1}$  respectivement pour  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .



La conductivité électrique se propage par sauts de petits polarons [69, 70, 71, 72]. Ce type de conductivité est essentiellement rencontré dans les verres mais peut aussi intervenir dans certains matériaux cristallisés comme  $\text{LiFePO}_4$  [73]. La conductivité ionique est directement liée aux cations de lithium et a une forte influence sur le régime de courant de charge / décharge que peut supporter un matériau. Plus la conductivité ionique est importante et plus de fort régime de courant de charge pourront être appliqués.

Par un mécanisme de conduction par polarons, au moment de l'insertion ou de la désinsertion du lithium, les conductivités électronique et ionique sont étroitement liées dans  $\text{LiFePO}_4$ . Par des avancées technologiques proposées dans les synthèses de  $\text{LiFePO}_4$ , cette faible conductivité peut être grandement améliorée.

En conclusion, les conductivités électronique et ionique sont étroitement liées dans  $\text{LiFePO}_4$  et de nombreux travaux ont eu pour but d'améliorer ces conductivités. Pour cela, plusieurs voies ont été envisagées :

- le dopage de  $\text{LiFePO}_4$
- le recouvrement des particules par une couche conductrice (le coating) et la diminution de la taille des particules

### III-3. Le dopage

En 2002, Chiang et *al.* ont affirmé avoir augmenté la conductivité électronique des  $\text{LiFePO}_4$  par une substitution, à faible taux, du fer par des cations « supervalents » tels que  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{W}^{6+}$  après un frittage à  $800^\circ\text{C}$ . La conductivité électronique de ces composés dépasse de plusieurs ordres de grandeur celle de  $\text{LiFePO}_4$  jusqu'à atteindre une valeur comparable à celle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [68]. Ces résultats ont engendré un regain d'intérêt pour des substitutions par de nombreux cations comme  $\text{V}^{5+}$  [74, 75],  $\text{Ti}^{4+}$  [76, 77, 78],  $\text{Cr}^{3+}$  [79],  $\text{Al}^{3+}$  [80, 81, 82],  $\text{Nb}^{5+}$  [83, 84],  $\text{Zn}^{2+}$  [85],  $\text{Mg}^{2+}$  [86, 87, 88],  $\text{Mo}^{6+}$  [89],  $\text{La}^{3+}$  [90] utilisés comme dopant dans des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  de taille nanométrique. Cependant, l'origine de l'augmentation de la conductivité électrique reste controversée. En effet, la conductivité est-elle améliorée par l'insertion même des cations aliovalents dans la maille olivine ou par la formation d'une phase secondaire conductrice aux joints de grains durant la synthèse des matériaux [60] ? Selon Chiang et *al.*, dans leurs travaux originels, le cation dopant est supposé se trouver dans les sites M1 du lithium et créer ainsi des lacunes additionnelles de Li qui seraient à



l'origine de l'amélioration de la conductivité. Ils ont ensuite confirmé leurs affirmations par de nouvelles observations par microscopie en transmission (HRTEM) [91, 92]. Chung et *al.* proposent que le contrôle du taux d'oxygène ainsi que des paramètres du traitement thermique influent sur la formation ou non de phase secondaire et donc de l'homogénéisation du dopage notamment pour le cation  $Zr^{4+}$  [93].

Les observations cristallographiques de Wagemaker et *al.* obtenues par diffraction des rayons X et diffraction de neutrons ont certes montré que le site occupé par ces cations dopants était bien celui du Li (M1) mais que le taux d'insertion des cations dopants était inférieur à celui stoechiométriquement visé [94]. Ils ont conclu qu'il existe une limite de solubilité de 3% pour une substitution des cations de fer. Cette conclusion est réfutée par Meethong et *al.* [95] et Delacourt et *al.* [96] qui affirment que l'ion Nb pentavalent ne peut s'insérer dans la structure de  $LiFePO_4$ .

Les calculs théoriques menés par Islam et *al.* sur le dopage de  $LiFePO_4$  [49] ont montré d'une part que l'accommodation de la structure de  $LiFePO_4$  au dopage aliovalent, que ce soit sur son site Li (M1) ou Fe (M2), était très énergétiquement défavorable et d'autre part que le dopage sur le site M1 du Li aurait plutôt tendance à bloquer la diffusion des cations  $Li^+$  et que cela n'améliorait en rien la conductivité électronique du  $LiFePO_4$ .

Expérimentalement, Chen et *al.* [97] ont préparé du  $LiFePO_4$  dopé avec du Cr et ont avancé l'idée que la conductivité électronique était améliorée tandis que les performances électrochimiques ne l'étaient pas. Rejoignant les conclusions des calculs de Islam et *al.*, ils attribuent cet échec au placement des ions  $Cr^{3+}$  dans les sites du Li ce qui bloquerait la diffusion des cations de  $Li^+$  le long des tunnels de l'axe b. D'autre part, ils affirment que la formation d'une couche contenant du Cr à la surface des particules limiterait la diffusion des  $Li^+$  jusque dans le volume des particules [97].

En résumé, il semble donc que la substitution du Fe par un cation aliovalent n'est possible que jusqu'à un certain taux de substitution mais son rôle direct dans l'amélioration de la conductivité n'a toujours pas été clairement mis en évidence.

Armand et *al.* [98] ont cherché à discriminer « l'effet du dopage » de l'effet d'un recouvrement des particules (*i.e.* « coating ») de carbone conducteur provenant de la décomposition à haute température de précurseurs carbonés ; ils ont montré que la conductivité des matériaux  $LiFePO_4$  dopés augmentait lorsque du carbone additionnel était introduit. La même conclusion a été obtenue par Delacourt et *al.* [99]. Plus tard, Nazar et *al.* [100] ont trouvé que l'amélioration de la conductivité de la

composition  $\text{Li}_x\text{Zr}_{0,01}\text{FePO}_4$  ( $x=0,97 - 0,99$ ) était en effet due à la formation d'un coating de carbone ainsi que d'une phase  $\text{Fe}_2\text{P}$  formée à haute température en atmosphère réductrice.

### III-4. Le coating et la diminution de la taille des particules

En 2001, les travaux menés par l'équipe de Goodenough, Armand et *al.* ont montré que la formation d'un revêtement de carbone à la surface (*i.e.* coating) des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  permet d'améliorer les performances électrochimiques des accumulateurs [101, 102]. Ce coating de carbone améliore la conductivité entre les particules et donc la conductivité globale de l'électrode, sans modifier pour autant la conductivité électronique intrinsèque de chaque particule. Il est obtenu par la décomposition d'un précurseur carboné lors du traitement thermique des synthèses de  $\text{LiFePO}_4$ . Plusieurs types de composés organiques peuvent être utilisés comme précurseurs carbonés : le sucre, le glucose, la cellulose, des polymères carbonés... On remarque ainsi que les propriétés des électrodes contenant  $\text{LiFePO}_4$  sont fortement influencées par la qualité du coating de carbone. Les paramètres définissant la qualité d'un coating de carbone sont : la quantité de carbone utilisé pour le recouvrement [103, 104], le degré de graphitisation [105, 106], la morphologie [107, 108] et la répartition du coating à la surface des particules [109].

Le degré de graphitisation est surtout déterminé par la source de carbone utilisée ainsi que la température du traitement thermique subi [106, 110, 111]. Ce degré de graphitisation est le facteur le plus important sur la conductivité de  $\text{LiFePO}_4$  car le carbone de type graphite (coordonné  $\text{sp}^2$ ) est plus conducteur donc plus efficace que le carbone désordonné (coordonné  $\text{sp}^3$ ) [112].

Le coating permet également d'éviter la coalescence des grains au moment du traitement thermique et ainsi d'obtenir de plus petites particules avec une distribution de tailles homogène. Cette distribution morphologique permet d'améliorer les contacts entre chaque grain de matériau actif ce qui augmente la conductivité électronique des électrodes.

La course à la synthèse de nanoparticules a été lancée en partant du principe qu'en diminuant la taille des particules on diminuait les chemins de diffusion du lithium. Si l'on synthétise des plaquettes dont l'épaisseur est orientée selon les plans a-c, on raccourcit les chemins de diffusion du lithium [65]. Ainsi, des tailles nanométriques de 25 nm pour les plus petites ont été atteintes [113]. Cependant, récemment un travail de Zhang et *al.*, recensant plus de 40 différentes synthèses de  $\text{LiFePO}_4$  reportées dans la littérature, met en avant le fait qu'il n'y a pas de lien direct entre la taille des particules et les performances [114]. Selon ces auteurs, des particules coatées de 150-300 nm peuvent avoir de

meilleures performances que des particules coatées de 30 nm - 100 nm. Cette idée est reprise par Zaghbi et *al.* qui affirment que la réduction de la taille des particules permet essentiellement d'augmenter la concentration de particules et ainsi d'augmenter le contact électrique entre les particules [115].

Zaghbi et *al.* [116], sur la base d'études par microscopie à transmission et de mesures de magnétisme ont conclu que le coating des particules aurait aussi pour rôle de diminuer le désordre pouvant exister en surface des particules [117]. Cette idée est également reprise par Wang et *al.* [118] et Hu et *al.* [119] qui proposent que l'ajout de coating empêche l'oxydation en surface des cations  $Fe^{2+}$  en cations  $Fe^{3+}$  au cours du traitement thermique.

Pour conclure, un bon coating de carbone doit être uniforme, dense, de type graphitique, d'une épaisseur de 2-3 nm et doit représenter 1 à 3% de la masse totale du matériau [120, 121].

### III-5. Les différentes synthèses utilisées

Le produit final  $LiFePO_4$  doit remplir 3 conditions fondamentales pour avoir d'excellentes performances électrochimiques : (1) les tunnels de diffusion du lithium ne doivent pas être bloqués, (2) les particules doivent avoir une taille assez petite pour offrir une grande surface spécifique (3) le coating doit avoir les propriétés décrites précédemment [122].

Il existe deux grands modes de synthèse de  $LiFePO_4$  suivant que la réaction chimique se produit à l'état tout solide ou par passage en solution.

La méthode de synthèse la plus conventionnelle est la réaction à l'état solide. Elle consiste à mélanger les précurseurs, un oxalate ou acétate de  $Fe^{2+}$ , un composant lithié (hydroxyde ou carbonate de lithium) avec bien souvent le phosphate d'ammonium, utilisé comme source de phosphore. Ces précurseurs se décomposent entre 300 et 400°C. Suite à ce premier traitement thermique, un broyage permet de contrôler la morphologie ainsi que l'agglomération des particules. En effet, par activation mécano-chimique, le mélange intime des précurseurs décomposés dans un broyeur planétaire peut initier les réactions chimiques de formation de  $LiFePO_4$ . Ainsi, les surfaces spécifiques sont plus importantes induisant une meilleure conductivité électronique [123, 124, 125]. Un long broyage permet de diminuer la durée du traitement thermique [126]. Un second traitement thermique est ensuite réalisé entre 400°C et 800°C. Lors de ce traitement thermique, l'ajout d'un agent carboné permet, à côté de l'enrobage des particules du phosphate  $LiFePO_4$  par du carbone (*i.e.* coating),

l'utilisation de composés très peu coûteux comme le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour synthétiser  $\text{LiFePO}_4$  [127, 128, 129]. On parle alors de synthèse par réaction de réduction carbothermale.

Les synthèses en solution permettent de mieux maîtriser la morphologie et la taille des particules. En effet c'est avec ce type de méthodes que des plaquettes orientées dans les plans a-c, et discutées préalablement, ont pu être synthétisées. Ces synthèses peuvent être menées par réaction hydro / solvo thermale, sol gel ou co-précipitation.

Les synthèses hydrothermales sont rapides, peu coûteuses, nécessitant un traitement thermique seulement pour l'ajout d'un coating (avec donc des durées très courtes). Ces méthodes sont facilement industrialisables car elles permettent la synthèse de lots homogènes conséquents (quelques dizaines de kilogrammes). Cependant, les premiers travaux de Yang et *al.* [130] ont montré que ce mode de synthèse pouvait engendrer un désordre entre les cations de Fe et de Li. Lors de leur premier essai, dans un bain à  $120^\circ\text{C}$  pendant 5h, ils ont estimé par diffraction de rayons X que près de 7% des cations de fer étaient sur un site cristallographique de lithium. Comme évoqué précédemment, ce désordre est dramatique pour la diffusion du lithium le long des tunnels cristallographiques, et la capacité de l'accumulateur s'en trouve fortement diminuée. Par la suite, ils ont montré que l'ajout d'acide ascorbique et une température de bain de  $170^\circ\text{C}$  améliorerait considérablement l'ordre cristallographique des cations [131]. Très récemment, Ni et *al.* ont reporté des capacités très intéressantes de  $162 \text{ mAh.g}^{-1}$  à un régime de C/10,  $154 \text{ mAh.g}^{-1}$  à C et  $122 \text{ mAh.g}^{-1}$  à 5C, en utilisant ce même type de synthèse avec de l'acide ascorbique dans un bain à  $230^\circ\text{C}$  pendant 30 min suivie d'un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 1h pour l'ajout du coating [132].

### III-6. Les impuretés

Le contrôle des impuretés est un autre défi à relever pour les synthèses de  $\text{LiFePO}_4$ . Même si leur présence a été de nombreuses fois observée, leur véritable implication dans les mécanismes électrochimiques n'est pas encore tout à fait clairement établie. Comme dit précédemment, les impuretés pouvant être observées sur les particules dépendent bien souvent du mode de synthèse, de la température ainsi que de la durée du traitement thermique appliqué. De plus, avec la diminution de la taille des particules, les aspects surfaciques deviennent particulièrement importants. Les impuretés observées à la surface peuvent être le résultat de réactions parasites au cours de la synthèse ou d'une contamination post synthèse par oxydation ou hydroxylation de la surface.

Nazar et *al.* ont avancé l'idée qu'il y avait formation de clusters de phosphures lors des synthèses par voie sol gel de  $\text{LiFePO}_4$  [100, 133]. La présence de ce type d'espèces augmenterait la conductivité électronique de plusieurs ordres de grandeurs, mais s'ils sont en trop grande proportion, la conductivité ionique serait dégradée [134]. Une température de traitement thermique supérieure à  $800^\circ\text{C}$  augmenterait la proportion d'impuretés de type  $\text{Fe}_2\text{P}$  [135, 136]. Les synthèses par réaction de réduction carbothermale sont propices à la formation de telles espèces si le taux de carbone ajouté est trop important par rapport à celui des autres précurseurs. Nazar et *al.*, par analyses XPS couplées avec un décapage de la surface par bombardement d'ions argon, ont montré que ces phosphures ne sont pas situés en extrême surface mais sous la couche de coating [133]. Ce point sera discuté dans le Chapitre 2 de ce travail.

Au cours des synthèses, plusieurs auteurs ont aussi évoqué la possible formation d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  [136, 137, 134, 138]. Cette phase ne serait pas détectée par diffraction de rayons X parce qu'elle serait amorphe ou que les clusters formés ont une taille trop faible. De ce fait, seules des techniques d'analyse telles que les mesures magnétiques, ou certaines spectroscopies peuvent les détecter. Les spectroscopies Mössbauer et EELS donnent une information sur ces impuretés en volume [139, 140] et l'XPS apporte des informations sur ces impuretés en surface.

Dans leurs travaux, Julien et *al.* [138, 141] ont montré que l'ajout d'un coating de carbone limite la formation de ces particules d'oxyde à la surface des matériaux  $\text{LiFePO}_4$ . Ces défauts de surface [140, 142, 143] proposés sur la base d'études théoriques [66] et expérimentales [140, 142, 143] peuvent être soit des lacunes de Fe ou de Li soit des échanges de sites cristallographiques entre les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

D'autre part les impuretés observées à la surface des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  peuvent être le résultat d'une contamination post synthèse.

L'équipe de Guyomard et *al.* suggère qu'une exposition prolongée à l'air ou à un air humide induit des changements chimiques et structuraux avec une oxydation partielle et / ou une délithiation partielle [144, 145]. Récemment, ce même groupe proposa la formation d'une phase de type tavorite  $\text{Li}_x\text{FePO}_4(\text{OH})_x$  conduisant à une diminution des performances électrochimiques [146, 147].

Parallèlement, l'équipe de Masquelier et *al.* a confirmé la sensibilité de la structure olivine aux expositions et/ou aux traitements thermiques modérés à l'air [143, 148]. Différents mécanismes ont été mis en avant : l'oxydation de  $\text{LiFePO}_4$  peut conduire à la diffusion (l'extrusion) des cations de Fe vers

la surface des particules, formant ainsi des nano-clusters de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par échange de site avec les cations de lithium. Récemment, la même équipe a prouvé par diffraction des rayons X couplée à de la microscopie électronique à transmission [148] l'existence d'une superstructure du même type que celle reportée par Kondoh et *al.* pour la Fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  [149]. Cette superstructure est générée par l'extrusion des cations de Fe vers la surface ainsi que par l'organisation des lacunes de Fer et les possibles échanges de site Fe / Li. Le comportement vis-à-vis de l'oxydation des particules de  $\text{LiFePO}_4$  serait aussi dépendant de l'existence de défauts initiaux dans la structure olivine mis en avant par les travaux théoriques d'Islam et *al.* [66].

## IV- Les phosphates « haute tension » : $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $0 \leq x < 1$ ) et $\text{LiCoPO}_4$

Comme expliqué précédemment, dans les matériaux de structure olivines, la substitution du fer par du manganèse ou du cobalt permet d'augmenter la différence de potentiel de l'accumulateur Li-ion et donc sa densité d'énergie.

### IV-1. $\text{LiMnPO}_4$

$\text{LiMnPO}_4$  a une conductivité électronique très mauvaise. Delacourt et *al.* ont mesuré une énergie d'activation de 600 meV pour  $\text{LiFePO}_4$  et de 1 eV pour  $\text{LiMnPO}_4$  [99, 150]. Cette énergie d'activation est l'énergie nécessaire au « petit polaron » pour se déplacer de proche en proche. On comprend ainsi pourquoi la conductivité de  $\text{LiMnPO}_4$  mesurée par ce groupe est inférieure à  $1.10^{-10}$   $\text{S.cm}^{-1}$  alors qu'elle est de  $3.10^{-9}$   $\text{S.cm}^{-1}$  pour  $\text{LiFePO}_4$  à température ambiante.

De plus, ce matériau souffre de fortes distorsions structurales induites par l'effet Jahn-Teller du  $\text{Mn}^{3+}$  présent dans la phase délithiée qui limitent les capacités d'insertion / extraction du lithium à des régimes trop élevés [151, 152, 153]. De ce fait, de nombreux travaux ont, dans un premier temps, rapporté une très faible capacité ainsi qu'une très mauvaise cyclabilité malgré des résultats très prometteurs publiés par Sony en 2002 [154, 155].

Le contrôle de la morphologie ainsi que le coating des particules sont importants pour ces composés afin d'améliorer les performances électrochimiques [156, 157]. De plus, le coating de carbone de ce composé est nécessairement plus important que pour  $\text{LiFePO}_4$  détériorant un peu plus la densité énergétique massique et volumique des électrodes [158].

La société High Power Lithium (HPL) à Lausanne, en collaboration avec l'équipe de Grätzel et *al.* d'une part, et celle d'Aurbach et *al.* d'autre part, a réussi, par une synthèse avec du polyol, à obtenir une morphologie de particules en plaquettes très fines orientées selon les plans a-c [159, 160]. Cette morphologie permet d'avoir de meilleures performances électrochimiques avec  $\text{LiMnPO}_4$  en diminuant le chemin de diffusion des cations  $\text{Li}^+$  au sein des particules comme vu précédemment dans le cas de  $\text{LiFePO}_4$ .

De même, le dopage des  $\text{LiMnPO}_4$  par des cations a été étudié et a donné des résultats positifs quant aux performances électrochimiques avec les cations  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  mais négatifs pour  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  [161, 162, 163, 164, 165]. L'effet positif de ces substitutions serait en partie dû à une

diminution du changement de volume de 9,5 % à 7,8 % entre la phase lithiée et délithiée [162]. Cette diminution de changement de volume serait l'effet des cations  $M^{2+}$  dans la structure olivine, qui avec un rayon ionique plus important que celui de  $Mn^{3+}$  stabiliserait les contraintes de la maille durant la délithiation. Cet effet est remarquablement observé avec  $Mg^{2+}$ .

Richardson et *al.* et Ceder et *al.* ont montré que la stabilité thermique de la phase délithiée  $MnPO_4$  n'était pas aussi grande que celle de  $FePO_4$  et qu'une transformation de  $MnPO_4$  en  $Mn_2P_2O_7$  mettait en péril la sûreté intrinsèque des phosphates dans un accumulateur Li-ion [166, 167].

De nombreux challenges concernant la dégradation morphologique mais aussi, une possible dismutation de la phase chargée suivant  $2 Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$  doivent être encore relevés avant de voir ce matériau utilisé dans les accumulateurs Li-ion pour des applications en puissance.

#### IV-2. $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$ ( $0 < x < 1$ )

Ces composés ont été étudiés pour la première fois par Goodenough et Yamada [4, 168, 169]. Plus le taux de Mn est élevé et plus les difficultés rencontrées avec  $LiMnPO_4$  apparaissent [170]. Selon Hong et *al.*, avec  $x \leq 0,1$  aucun plateau à 3,5 V n'est visible, les cations de Fe auraient juste un effet de dopage comme évoqué précédemment dans  $LiMnPO_4$  par stabilisation de la maille cristalline [171].

Récemment, Oh et *al.* ont obtenu de très bonnes performances avec un composé mixte  $LiFe_{0,15}Mn_{0,85}PO_4$ , présentant une capacité de 150 mAh.g<sup>-1</sup> à un régime de C/2 et une perte de 9% de la capacité initiale après 50 cycles à 55°C [172].

Selon Yamada et *al.* [168] la composition avec  $x = 0,4$  est la meilleure composition présentant une densité énergétique supérieure volumique à celle de  $LiMn_2O_4$ , et une densité énergétique massique supérieure à celle de  $LiCoO_2$ . Cette composition a donc été très étudiée [173] et a suscité une controverse concernant les mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium se produisant dans ce composé [168, 173, 174]. Bramnik et *al.* [173] affirment que les mécanismes de délithiation consistent en deux réactions biphasées pour la réaction du Fe et du Mn à un potentiel respectivement de 3,5 V et 4,1 V. D'autres équipes, dont celle de Yamada et *al.* [168], observent, quant à elles, un mécanisme de réaction biphasée pour  $Li_{1-y}Fe_{0,4}Mn_{0,6}PO_4$  avec  $y \leq 0,4$  concernant la réaction du  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  puis, l'existence d'un domaine pour  $0,4 \leq y \leq 1$  où la réaction électrochimique est monophasée. Récemment Nedoseykina et *al.* [174] découpent la réaction en trois parties : une première pour  $0 \leq y \leq 0,25$  biphasée avec transformation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ , une seconde monophasée pour  $0,25 \leq y \leq 0,85$  avec transformation du  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  et du  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  à un potentiel compris entre 3,5 V et 4,1 V et enfin



une troisième zone de transformation biphasée du  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  pour  $0,25 \leq y \leq 0,85$  à un potentiel de 4,1 V. Ce mécanisme en trois zones est également repris dans une récente étude menée par DRX couplée avec des mesures Mössbauer in situ sur un composé  $LiFe_{0,75}Mn_{0,25}PO_4$  [175].

L'équipe de Kopec et al. [176] a mis en avant, par des études de magnétisme, que pour les compositions avec  $x \geq 0,4$  tous les cation  $Mn^{3+}$  se trouvent en état de haut spin, alors que pour des compositions avec un taux de Mn supérieur on observe certaine proportion de  $Mn^{3+}$  en état de bas spin dans la phase délithiée. Cette transition de spin partielle des cations de Mn pourrait être à l'origine des fortes contraintes causées par le changement de volume de la maille des composés délithiés et donc de la perte de capacité électrochimique observée.

Pour Kobayashi et al. [177], une particularité de ces composés est de voir le potentiel d'oxydo réduction des couples  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  et  $Mn^{2+} / Mn^{3+}$  s'abaisser par rapport à celui observé dans les matériaux  $LiFePO_4$  et  $LiMnPO_4$ . Muraliganth et al. [178] expliquent ces déplacements de potentiel par un changement dans la nature des liaisons M-O (distance, covalence).

Les matériaux  $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$  semblent être plus prometteurs que  $LiMnPO_4$  pur par une meilleure cyclabilité à des régimes relativement élevés et une plus grande stabilité thermique de la phase délithiée.

### IV-3. $LiCoPO_4$

Avec un potentiel moyen de 4,8 V vs  $Li^+$ , l'utilisation de ce matériau est difficile du fait de l'instabilité des solvants organiques utilisés communément dans les électrolytes.

Par un travail sur ces électrolytes, Okada et al. ont augmenté la capacité massique de ces matériaux de  $70 \text{ mAh.g}^{-1}$ , initialement observée par Amine et al. [179], à  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$  [180]. Depuis ces premiers travaux, bon nombre d'équipes ont exploré le sujet afin d'améliorer la cyclabilité de ces matériaux et aussi de comprendre les mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium [181, 182, 183, 184, 185, 186]. Bramnik et al. ont mis en évidence deux plateaux successifs d'intercalation révélant l'existence d'un composé intermédiaire  $Li_{0,7}CoPO_4$ .

Récemment, Allen et al. [187] ont obtenu de très bons résultats en terme cyclabilité avec un matériau  $LiCo_{0,8}Fe_{0,2}PO_4$ . Après 500 cycles, une perte de capacité de seulement 20 % est observée par les auteurs. Ce bon fonctionnement est attribuable à la présence des deux cations  $Fe^{2+}$  et  $Co^{2+}$  mais aussi à l'utilisation d'un électrolyte particulier contenant l'additif tris-hexafluoro-iso-propyl phosphate  $(C_3HF_6O)_3PO$  désigné sous le nom de HFiP [188].

## V- Conclusion

Parmi les matériaux de type olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe, Mn, Co}$ ),  $\text{LiFePO}_4$  est celui qui a donné lieu au plus grand nombre de travaux au cours de ces quinze dernières années.

La multitude des travaux sur le matériau  $\text{LiFePO}_4$  a permis d'une part, une meilleure compréhension des mécanismes d'insertion – désinsertion des cations  $\text{Li}^+$  au sein de la structure cristalline olivine et d'autre part, une amélioration des propriétés de conduction nécessaire pour la compétitivité des accumulateurs Li-ion. Cette amélioration s'est faite par le développement de nouveaux procédés de synthèse amenant un meilleur contrôle de la morphologie des particules, un recouvrement de carbone sur les particules (coating) ou encore une substitution partielle du fer (dopage).

Cependant, à ce jour, ce matériau fait encore l'objet de nombreux travaux, différents points demeurant à approfondir aux plans académique et industriel comme par exemple :

- l'identification, l'origine et le rôle des impuretés formées lors des synthèses
- la compréhension fine des transferts ioniques et électroniques mis en jeu lors du cyclage
- une meilleure connaissance des mécanismes de vieillissement

Beaucoup moins de travaux se sont intéressés aux matériaux théoriquement plus prometteurs  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  dont les performances obtenues actuellement sont encore loin des performances attendues. L'alternative proposée par les phosphates mixtes  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  semble actuellement être un bon compromis.

## VI- Références bibliographiques du Chapitre 1

---

- 1 Sony lithium ion battery performance summary, JEC Batt. Newsletter 2 (1994) 31.
- 2 J.M. Tarascon, W.R. Mc Kinnon, F. Coowar, T.N. Bowner, G. Amatucci, D.Guyomard, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1421.
- 3 Lithium Batteries, G.A. Nazri, G. Pistoia, Kluwer Academic Publishers (2004).
- 4 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. (1997) 144.
- 5 D. Guyomard, J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3071.
- 6 K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, J. Power Sources 68 (1997) 604.
- 7 T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1431.
- 8 R. Dominko, M. Gaberscek, M. Bele, D. Mihailovic, J. Jamnik, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 909.
- 9 A. Du Pasquier, C. C. Huang, T. Spitler, J. Power Sources, 186 (2009) 508.
- 10 K.-S. Park, A. Benayad, D.-J. Kang, S.-G. Doo, JACS 130 (2008) 14930.
- 11 Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu, J. Power Sources 192 (2009) 588.
- 12 P. Poizot, S. Laruelle, s. Grugeon, L . Dupont, J.M. Tarascon, Nature 407 (2000) 496.
- 13 M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, J. Power Sources 97-98 (2001) 557.
- 14 E. Peled, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 2047.
- 15 J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, J. Power Sources 54 (1993) 228.
- 16 E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L208.
- 17 K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 340.
- 18 K. Kanamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2187.
- 19 D. Aurbach, B. Markovskiy, K. Gamolsky, E. Levi, Y.Ein-Eli, Electrochim. Acta 45 (1999) 67.
- 20 D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 2195.
- 21 D. Aurbach, H. Teller, E. Levi, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1255.
- 22 K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303-4417.
- 23 D. Aurbach, Y. Ein-Eli, J. Electrochem. Soc. 1995 (142) 1746.
- 24 Y. Ein-Eli, S.F. McDevitt, D. Aurbach, B. Markovskiy, A. Schechter, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L180.
- 25 D. Aurbach, ; Y. Ein-Eli, ; O. Chusid,; Y. Carmeli,; M. Babai,; H.Yamin,; J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 603.

- 
- 26 D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 824.
- 27 K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, J. Electrochem. Soc. 1995 (142) 340.
- 28 K. Kanamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2187.
- 29 D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 824.
- 30 A.M. Andersson, K. Edström, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A1100.
- 31 C. Lee, B. Mun, P.N. Ross, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1286.
- 32 K. Amine, M.J. Hammond, J. Liu, C. Chen, D.W. Dees, A.N. Jansen, G.L. Henriksen, Abstract 332, the 10th international meeting on lithium batteries, Como, Italy, May 28 to June 2, 2000.
- 33 E. Peled, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 2047.
- 34 D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, J. Power Sources 81–82 (1999) 95.
- 35 S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Electrochem. SolidState Lett. 5 (5) (2002) A92.
- 36 D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevitch, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, J. Power Sources 165 (2) (2007) 491.
- 37 K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Electrochim. Acta 50 (2–3) (2004) 397.
- 38 Y. Sundarayya, S.K.C. Kumara, C.S. Sunandana, Mater. Res. Bull. 42 (11) (2007) 1942.
- 39 D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, L. Heider, J. Electrochem. Soc. 145 (9) (1998) 3024.
- 40 E. Ericksson, PhD Thesis, Uppsala University, 2001.
- 41 R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 10999.
- 42 M. Moshkovich, M. Cojocaru, H. E. Gottlieb and D. Aurbach, J. Electroanal. Chem. 497 (2001) 84
- 43 T. Matsushita, K. Dokko, K. Kanamura, J. Electrochem. Soc. 152 (11) (2005) A2229.
- 44 H. Ota, T. Akai, H. Namita, S. Yamaguchi, M. Nomura, J. Power Sources 119–121 (2003) 567.
- 45 B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, B.S. Kwak, J.B. Bates, J.D. Robertson, J. Electrochem. Soc. 145 (12) (1998) 4148.
- 46 J.C. Dupin, D. Gonbeau, H. BenqlilouMoudden, Ph. Vinatier, A. Levasseur, Thin Solid Films 384 (2001) 23.
- 47 A. Manthiram, J. Phys. Chem. Lett 2 (2011) 176.
- 48 G. Hautier, A. Jain, S.P.Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe, G. Ceder, Chem. Mater. 23 (2011) 3495
- 49 C.A.J. Fisher, V.M. Hart Prieto, M.S. Islam, J. Mater. Chem. 18 (2008) 1209.
- 50 A.S. Andersson, J.O. Thomas, J. Power Sources (2001) 97-98, 498.

- 
- 51 A.S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J.O. Thomas, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41.
- 52 S.I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nat. Mater.* 7 (2008) 707.
- 53 G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4082.
- 54 O. García-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. García-Alvarado, J. García-Jaca, J.M. Gallardo-Amores, M.L. Sanjuan, U. Amador, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1570.
- 55 F. Kubel, *Z. Kristallogr.* 209 (1994) 755.
- 56 C. Delmas, M. Maccario, L. Croguenec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.* 7 (2008) 665.
- 57 D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A30.
- 58 M.S. Islam, D.J.J. Driscoll, C.A. Fisher, P. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085.
- 59 P. Zhang, Y. Wu, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 5406.
- 60 B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* 22 (2010) 691
- 61 A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A409.
- 62 N. Meethong, H.Y.S. Huang, W.C. Carter, Y.M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A134.
- 63 V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochem Solid State Lett.* 9 (2006) A110.
- 64 G. Y. Chen, X. Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) A295.
- 65 L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5520.
- 66 M.S. Islam, D.J.J. Driscoll, C.A. Fisher, P. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085.
- 67 R. Dedryvère, M. Maccario, L. Croguenec, F. Le Cras, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7164.
- 68 S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123.
- 69 K. Zaghib, A. Mauger, J.B. Goodenough, F. Gendron, C. Julien, M. Chem. Mater. 19 (2007) 3740.
- 70 A. Mauger, K. Zaghib, F. Gendron, C. Julien, *C. Ionics* 14 (2008) 209.
- 71 B. Ellis, L.K. Perry, D.H. Ryan, L.F. Nazar, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 11416.
- 72 T. Maxisch, F. Zhou, G. Ceder, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 73 (2006) 1.
- 73 P. Axmann, C. Stinner, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1636.
- 74 C.S. Sun, Z. Zhou, Z.G. Xu, D.G. Wang, J.P. Wei, X.K. Bian, J. Yan, *J. Power Sources* 193 (2009) 841.
- 75 J. Hong, C.S. Wang, X. Chen, S. Upreti, M.S. Whittingham, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) A33.
- 76 G. Wang, Y. Cheng, M. Yan, Z. Jiang, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 457.

- 
- 77 S. Wu, M. Chen, C. Chien, Y. Fu, J. Power Sources 189 (2009) 440.
- 78 L. Li, X. Li, Z. Wang, L. Wu, J. Zheng, H. Guo, J. Phys. Chem. Solids 70 (2009) 238.
- 79 H.C. Shin, S.B. Park, H. Jang, K.Y. Chung, W.I. Cho, C.S. Kim, B.W. Cho, Electrochim. Acta 53 (2008) 7946.
- 80 K. Hsu, S. Tsay, B. Hwang, J. Power Sources 146 (2005) 529.
- 81 H. Xie, Z. Zhou, Electrochim. Acta 51 (2006) 2063.
- 82 R. Amin, C. Lin, J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 3519.
- 83 Z.D. Gao, Z.X. Bing, X. Jian, T. Jian, Z.T. Jun, C.G. Shao, Acta Phys.-Chim. Sin. 22 (2006) 840.
- 84 Z. Li, Z.M. Shou, W.D. Dan, S. Ou, D. Rui-Ping, M. Jian, Chin. J. Inorg. Chem. 25 (2009) 1724.
- 85 H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1553.
- 86 X. Ou, G. Liang, L. Wang, S. Xu, X. Zhao, J. Power Sources 184 (2008) 543.
- 87 S. Yang, Y. Liu, Y. Yin, H. Wang, C. Cui, J. Inorg. Mater. 22 (2007) 627.
- 88 D. Arumugam, G.P. Kalaignan, P. Manisankar, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 301.
- 89 C. Yu, W.Z. Li, Y.C. Yang, X.D. Guo, W.Z. Yu, Acta Phys-Chim Sin 24 (2008) 1498.
- 90 Y. Cho, G.T. Fey, H. Kao, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 815.
- 91 S.Y. Chung, S.Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 125502.
- 92 S.Y. Chung, S.Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 543.
- 93 S.Y. Chung, Y.M. Kim, S.Y. Choi, Advanced Functional Materials 20 (2010) 4219.
- 94 M. Wagemaker, B.L. Ellis, D. Luetzenkirchen-Hecht, F.M. Mulder, L.F. Nazar, Chem. Mater. 20 (2008) 6313.
- 95 N. Meethong, Y.H. Kao, S.A. Speakman, Y.M. Chiang, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 1060.
- 96 C. Delacourt, C. Wurim, L. Laffont, J.B. Leriche, C. Masquelier, Solid State Ionics 177 (2006) 333.
- 97 C. Ouyang, S. Shi, Z. Wang, X. Huang, S.L. Chen, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 69 (2004) 104303.
- 98 N. Ravet, A. Abouimrane, M. Armand, Nat. Mater. 2 (2003) 702.
- 99 C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.B. Leriche, M. Morcrette, J.M. Tarascon, C. Masquelier, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A913.
- 100 P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, Nat. Mater. 3 (2004) 147.
- 101 N. Ravet, J.B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, J. Electrochem. Soc. Abstr. 99 (1999) 172.
- 102 N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, J. Power Sources 97-98 (2001) 503.

- 
- 103 M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A207.
- 104 R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A187.
- 105 M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sskurai, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 508.
- 106 C.M. Julien, A. Mauger, A. Ait-Salah, M. Massot, F. Gendron, K. Zaghib, *Ionics* 13 (2007) 395.
- 107 R. Dominko, M. Bele, J.M. Goupil, M. Gaberscek, D. Hanzel, I. Arcon, J. Jamnik, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2960.
- 108 C.M. Doherty, R.A. Caruso, B.M. Smarsly, C.J. Drummond, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2895.
- 109 Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang and H. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 7461.
- 110 B.Q. Zhu, X.H. Li, Y.X. Wang, H.J. Guo, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 373.
- 111 L. Wang, G.C. Liang, X.Q. Ou, X.K. Zhi, J.P. Zhang, J.Y. Cui, *J. Power Sources* 189 (2009) 423.
- 112 C.M. Julien, K. Zaghib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane, F. Gendron, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 63511.
- 113 K. Zaghib, P.Charest, M.Dontigny, A.Guerfi, M.Lagacé, A.Mauger, M.Kopec, C.M. Julien, *J. Power Sources* 195 (2010) 8280.
- 114 W.J. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1040.
- 115 M.L. Trudeau, D. Laul, R. Veillette, A.M. Serventi, A. Mauger, C.M. Julien, K. Zaghib, *J. Power Sources* 196 (2011) 7383
- 116 C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, *J. Mater. Chem.* 27 (2011) 9955
- 117 K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.* 20 (2008) 462.
- 118 K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran, Z. Shao, *Electrochem. Acta* 54 (2009) 2861.
- 119 G.R. Hu, X.G. Gao, Z.D. Penh, K. Du, Y.J. Liu, *Chin. Chem. Lett.* 18 (2007) 337.
- 120 A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger, M. Wittler, *J. Power Sources* 196 (2011) 405.
- 121 R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A607.
- 122 L.X. Yuan, Z.H. Wang, W.X. Zhang, X.L. Hu, J.T. Chen, Y.H. Huang, J.B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 269.
- 123 S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 252.
- 124 S.J. Kwon, Ch.W. Kim, W.T. Jeong, K.S. Lee, *J. Power Sources* 137 (2004) 93.
- 125 N. Kosova, E. Devyatkina, *Solid State Ionics* 172 (2004) 181.
- 126 S. Franger, C. Benoit, C. Bourbon and F. L. Cras, *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 1338

- 
- 127 Ch.W. Kim, J.S. Park, K.S. Lee, J. Power Sources 163 (2006) 144.
- 128 Ch.W. Kim, M.H. Lee, W.T. Jeong, K.S. Lee, J. Power Sources 146 (2005) 534.
- 129 J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) A53.
- 130 S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, Electrochem. Commun. 3 (2001) 505–508.
- 131 J. Chen, M.J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, Solid State Ionics 178 (2008) 1676–1693
- 132 J. Ni, M. Morishita, Y. Kawabe, M. Watada, N. Takeichi, T. Sakai, J. Power Sources, 2010, 195(9), 2877.
- 133 Y.H. Rho, L.F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A283.
- 134 A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J.B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C.M. Julien, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1692.
- 135 P. Subramanya Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, Nat. Mater. 3 (2004) 147.
- 136 A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A224.
- 137 K. Dokko, K. Shiraishi, K. Kanamura, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2199.
- 138 A. Ait Salah, A. Mauger, C. M. Julien, F. Gendron, Mater. Sci. Eng. B 129 (2006) 232.
- 139 C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, J. Mat. Chem. 21 (2011) 9955.
- 140 P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, Nat. Mater. 7 (2008) 741.
- 141 A. Ait Salah, A. Mauger, C. M. Julien, F. Gendron, K. Zaghib, Phys Status Solidi A (2006) 203 R1.
- 142 P. Axmann, A. Yamada, C. Stinner, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, Chem. Mater. 21 (2009) (8) 1636.
- 143 S. Hamelet, P. Gibot, M. Casas-Cabanas, D. Bonnin, C.P. Grey, J. Cabana, J.-B. Leriche, J. Rodriguez-Carvajal, M. Courty, S. Levasseur, P. Carlach, M. Van Thournout, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, J. Mater. Chem. 19 (2009) 3979.
- 144 J. F. Martin, A. Yamada, G. Kobayashi, S. I. Nishimura, R. Kanno, D. Guyomard, N. Dupré, Electrochem. Solid State Lett. 11 (2008) A12.
- 145 W. Porcher, P. Moreau, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, Electrochem. Solid State Lett. 11 (2008) A4.
- 146 M. Cuisinier, J. F. Martin, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, Electrochem. Comm. 12 (2010) 238.
- 147 J. F. Martin, M. Cuisinier, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, J. Power Sources 196 (2011) 2155.
- 148 S. Hamelet, M. Casas-Cabanas, L. Dupont, C. Dasvoine, J.M. Tarascon, C. Masquelier, Chem. Mater 23 (2011) 32.
- 149 S. Kondoh, M. Kitamura, M. Mojimoto, Am Mineral 70 (1985) 737.



- 
- 150 K. Rissouli, K. Benkhouja, J.R. Ramos-Barrado, C.M. Julien, *Mater. Sci. Eng. B* 98 (2003) 185.
- 151 M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takey, Y. Sonoyama, R.J. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1352.
- 152 C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *Chem. Mater.* 16 (2004) 93.
- 153 C. Delacourt, P. Poizot, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *Nature Materials* 4 (2005) 254.
- 154 G. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Electrochemical and Solid State Letters* 5 (2002) A135.
- 155 G. Li, H. Azuma, M. Tohda, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A743.
- 156 N.H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, M. Graetzel, *Electrochem. Solid-State Letters* 9 (2006) A277.
- 157 T. Drezen, N.H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I.J. Exnar, *J. Power Sources* 174 (2007) 949.
- 158 J. Ni, Y. Kawabe, M. Morishita, M. Watada, T. Sakai, *J. Power Sources* 196 (2011) 8104
- 159 D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.H. Kwon, J.H. Miners, L. Poletto M. Grätzel, *J. Power Sources* 189 (2009) 624.
- 160 D. Aurbach, S.K. Martha, B. Markovsky, J. Grinblat, Y. Gofer, O. Haik, E. Zinigrad, T. Drezen, D. Wang, G. Deghenghi, I. Exnar, *J. Electrochem.Soc.*, 156 (2009) A541.
- 161 D. Wang, C. Ouyang, T. Drézen, I. Exnar, A. Kay, N.H. Kwon, P. Guerec, J.H. Miners, M. Wang, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A225.
- 162 G. Chen, J.D. Wilcox, T.J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) A190.
- 163 T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi, J.I. Yamaki, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3145.
- 164 J.W. Lee, M.S. Park, B. Anass, J.H. Park, M.S. Paik, S.G. Doo, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4162.
- 165 J. Molenda, W. Ojczyk, J. Marzec, *J. Power Sources* 174 (2007) 689.
- 166 G.Chen, T.J. Richardson, *J. Power Sources* 195 (2010) 1221.
- 167 S.P. Ping Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, G. Ceder, *Electrochem Com* 12 (2010) 427.
- 168 A. Yamada, Y. Kudo, K.Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A747.
- 169 A. Yamada, Y. Kudo, K.Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A1153.
- 170 Y.C. Chen, J.M. Chen, C.H. Hsu, J.F. Lee, J.W. Yeh, H.C. Shih, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1215.
- 171 J. Hong, F. Wang, X. Wang, J. Graetz, *J. Power Sources* 196 (2011) 3659.
- 172 S.-M. Oh, H.-G. Jung, C.S. Yoon, S.-T. Myung, Z. Chen, K. Amine, Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, 196 (2011) 6924
- 173 N.N. Bramnik, K.G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baetz, H. Ehrenberg, *Electrochem. Solid-State Letters* 8 (2005) A379.
- 174 T. Nedoseykina, M.G. Kim, S.A. Park, H.S. Kim, S.B. Kim, J. Cho, Y. Lee, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8876.

- 
- 175** A. Perea, M.T. Sougrati, C.M. Ionica-Bousquet, B. Fraisse, C. Tessier, L. Aldon, J.C. Jumas, *RCS Advances* (sous presse)
- 176** M. Kopec, A. Yamada, G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *J. Power Sources* 189 (2009) 1154.
- 177** G. Kobayashi, A. Yamada, S.I. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, , *J. Power Sources* 189 (2009) 397.
- 178** T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15530.
- 179** K. Amine, H. Yazuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett* 3 (2000) 178.
- 180** S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. Yamaki, M. tabushi, H. Kageyama, T. Konishi, A. J. Yoshino, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 430.
- 181** P. Deniard, A.M. Dulac, X. Rocquefelte, V. Grigorova, O. Lebacq, A. Pasturel, S. Jobic, *J. Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 229.
- 182** O. Le Bacq, A. Pasturel, O. Bengone, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245107.
- 183** M. Nakayama,, S. Goto, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Y. Kitajima, *Chem. Mater.* 16(2004) 3399.
- 184** N.N. Bramnik, K.G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baehtz, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* 145 (2005) 74.
- 185** M.E. Rabana, M.C. Gutierrez, F. Garcia-Alvarado, E.C. Gonzalo, M.E. Arroyo-de Dompablo, *J. Power Sources* 160 (2006) 523.
- 186** N.N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K. Bramnik, H. Ehrenberg, *Chem. Mater.* 19 (2007) 908.
- 187** J.L. Allen, T.R. Jow, J. Wolfenstine, *J. Power Sources* 196 (2011) 8656.
- 188** A. Von Cresce, K. Xu, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A337.





## **Chapitre 2 : Etude par XPS du matériau $\text{LiFePO}_4$ et d'accumulateurs utilisant ce matériau**

Dans ce chapitre, nous utiliserons la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) comme technique d'analyse chimique d'extrême surface pour apporter des informations à plusieurs niveaux dans l'étude du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  et de son utilisation dans les accumulateurs Li-ion.

Nous nous intéresserons tout d'abord à l'existence et à la nature d'impuretés situées en surface de matériaux actifs  $\text{LiFePO}_4$  issus de différentes voies de synthèses. La sensibilité de l'XPS à l'état d'oxydation du fer nous permettra de suivre l'état de charge de l'électrode positive pour des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ . Puis, nous chercherons à préciser la nature chimique des espèces formant une couche interfaciale à la surface des électrodes de ces deux accumulateurs au cours de leur fonctionnement.

Enfin nous étudierons les mécanismes de vieillissement d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  en nous intéressant plus particulièrement à l'influence de la température et à celle de l'additif carbonate de vinylène (VC) dans l'électrolyte.

Un autre aspect sera abordé avec l'analyse des bandes de valence des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  afin d'apporter des informations supplémentaires quant à la structure électronique des phosphates  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ .

## **I- Quelques notions essentielles de spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)**

### **I-1. Principe de l'analyse**

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, technique d'analyse d'extrême surface ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ), est un moyen d'investigation parmi les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle correspond à l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  du photoélectron  $k$  à l'énergie de liaison  $E_l$  ou potentiel d'ionisation par la relation :

$$h\nu + E_{ik}(N) = E_{fk}(N-1) + E_{\text{cin}}(k) \quad (\text{E1})$$

$$\text{d'où } E_l(k) = E_{fk}(N-1) - E_{ik}(N) = h\nu - E_{\text{cin}}(k) \quad (\text{E2})$$

$E_i$  et  $E_f$  étant les énergies du système dans les états fondamentaux initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à N-1 électrons).

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et à en déduire les énergies de liaison. D'un point de vue pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides.

On distingue généralement les potentiels d'ionisation de cœur ( $\approx 30$  à  $1000$  eV) et de valence ( $\approx 0$  à  $30$  eV).

### I-1.1 Pics de cœur (déplacement chimique) et composition chimique de surface

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison des pics de cœur réside dans la sensibilité de ces grandeurs à l'environnement chimique des atomes. La notion de déplacement chimique (ou variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence donnée) peut être appréhendée de la manière suivante.

Soit une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve donc déplacée vers l'atome électroattracteur. Lorsqu'on extrait un électron d'un environnement enrichi en électrons cela requiert moins d'énergie. L'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome le plus électronégatif est donc augmentée, le pic de cœur correspondant apparaît sur le spectre à une énergie de liaison plus basse.

De telles considérations ont conduit au modèle des charges électrostatiques qui exprime une corrélation entre la variation d'énergie de liaison et la charge de l'atome A ionisé:  $\Delta E_l \leftrightarrow qA$ .

Il faut toutefois noter que trois facteurs peuvent perturber de telles corrélations :

- le potentiel électrostatique associé à la distribution de charges sur les atomes voisins du site ionisé.
- les effets d'état final liés à la réorganisation du cortège électronique suite à l'éjection du photoélectron.
- les différences de fonction de travail.

De façon globale et sur la base de références, l'analyse en haute résolution des pics de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique XPS, fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes, les degrés d'oxydation, les transferts électroniques...

La mesure de l'intensité des pics de cœur XPS (surface), la connaissance des sections efficaces de photoionisation et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire de surface d'un matériau.

### I-1.2 Spectres de valence.

L'analyse des spectres de valence en XPS, bien que moins courante que celle des pics de cœur, n'en est pas moins riche d'informations. En effet, ces spectres sont susceptibles de renseigner sur la nature des liaisons chimiques, les interactions interatomiques ou encore servent d'empreinte pour des détails structuraux fins. L'étude détaillée et l'interprétation de ces spectres nécessitent le support de calculs théoriques et des confrontations expérience-théorie comme nous l'aborderons dans par la suite.

Pour des phases cristallisées, l'utilisation de codes adaptés au traitement de systèmes périodiques permet d'accéder au calcul des densités des états électroniques (DOS) occupés. Une modulation des DOS théoriques par les sections efficaces de photoionisation ( $\sigma_{AO}$ ) est nécessaire pour des confrontations expérience-théorie (spectres de valence XPS – DOS calculée).

Pour des systèmes moléculaires, la simulation des spectres de valence s'effectue sur la base de calculs d'orbitales moléculaires (OM), à partir des niveaux énergétiques discrets obtenus (théorème de Koopman) et des intensités déterminées pour chaque OM selon le modèle de Gélius [1, 2] (*c.f.* Annexe 1). La simulation finale implique une décomposition de l'ensemble des courbes Gaussienne-Lorentzienne associées à chaque niveau discret.

Les principes de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X et ses modes d'exploitation sont détaillés dans l'Annexe 1.

## **I-2. Conditions de travail**

La nature hygroscopique et sensible des échantillons examinés a nécessité des conditions drastiques et scrupuleusement respectées de préparation et de conservation des échantillons pour l'obtention de spectres fiables en XPS. A aucun moment, depuis la synthèse jusqu'à l'analyse, les matériaux n'ont été mis en contact à l'air libre.

De plus, pour réaliser les analyses de la couche de interfaciale électrode / électrolyte par XPS, les électrodes ont été soigneusement séparées du reste des composants de l'accumulateur sous atmosphère contrôlée d'argon, puis lavées avec le solvant DMC Purolyte © (Novolyte Cleveland, USA) pour éliminer l'électrolyte. Après trois bains successifs dans la DMC les électrodes ont ensuite



été séchées avant d'être introduites dans une pochette en aluminium scellée hermétiquement puis déposée dans un récipient étanche pour un éventuel transport. Dans ce cas, l'ouverture des pochettes a été réalisée dans la boîte à gants directement connectée au spectromètre XPS où le matériau d'électrode a été placé sur le porte-échantillon pour analyse (Figure 2-1).

Le bain de l'électrode dans le solvant DMC permet par effet de dilution d'éviter la cristallisation importante du sel  $\text{LiPF}_6$  à la surface de l'électrode lors de son séchage, nécessaire, avant l'analyse. Il permet donc de mieux comprendre les modifications spécifiques à la surface de l'électrode au cours des différentes études sans altérer la couche de passivation formée à la surface de l'électrode.

Toutes les manipulations, notamment le démontage des cellules électrochimiques ainsi que le « lavage » des électrodes cyclées ont été réalisées dans une boîte à gants, équipée d'un système de régénération et directement reliée au sas d'introduction du spectromètre (Figure 2-1).



**Figure 2-1 : Boîte à gants directement reliée au spectromètre XPS.**

Par ailleurs, des tests visant à déterminer une possible dégradation des échantillons sous l'impact du flux de photons ont été systématiquement réalisés (spectres de contrôle en début et fin de chaque analyse).

## II- Analyse des impuretés de surface de matériaux $\text{LiFePO}_4$

### II-1. Présentation des matériaux

Nous avons étudié deux matériaux  $\text{LiFePO}_4$  obtenus à partir de deux synthèses différentes : par voie solide  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et hydrothermale  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

Le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) a été synthétisé par A. Péréa de l'équipe : Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME) de l'Institut Charles Gerhardt (ICG) de Montpellier (ICG-AIME). La synthèse choisie, par voie solide, utilise comme précurseurs : le phosphate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), le carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ainsi que l'oxalate de fer hydraté ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Après un broyage actif de 1h30 des précurseurs, afin d'obtenir des particules coatées (*i.e.* enrobées de carbone), 15% en masse de cellulose est ajoutée. Enfin un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  d'une durée de 6 h sous une atmosphère contrôlée d'argon hydrogéné est appliqué. Depuis sa synthèse jusqu'à sa caractérisation, ce matériau a toujours été maintenu sous atmosphère contrôlée *i.e.* la surface de ce matériau n'a jamais été mise en contact avec l'air.

Le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) est un matériau commercialisé par l'industriel Süd-Chemie (Mossburg, Allemagne). Il est synthétisé à grande échelle par voie hydrothermale.

Les images MEB présentées Figure 2-2 permettent d'observer que la forme des particules diffère selon la synthèse utilisée. Des agglomérats submicroniques (100 - 200 nm) sans forme particulière sont observés pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol) alors que des particules plus grandes (200 - 400 nm) avec une morphologie plus facettée sont observées pour  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

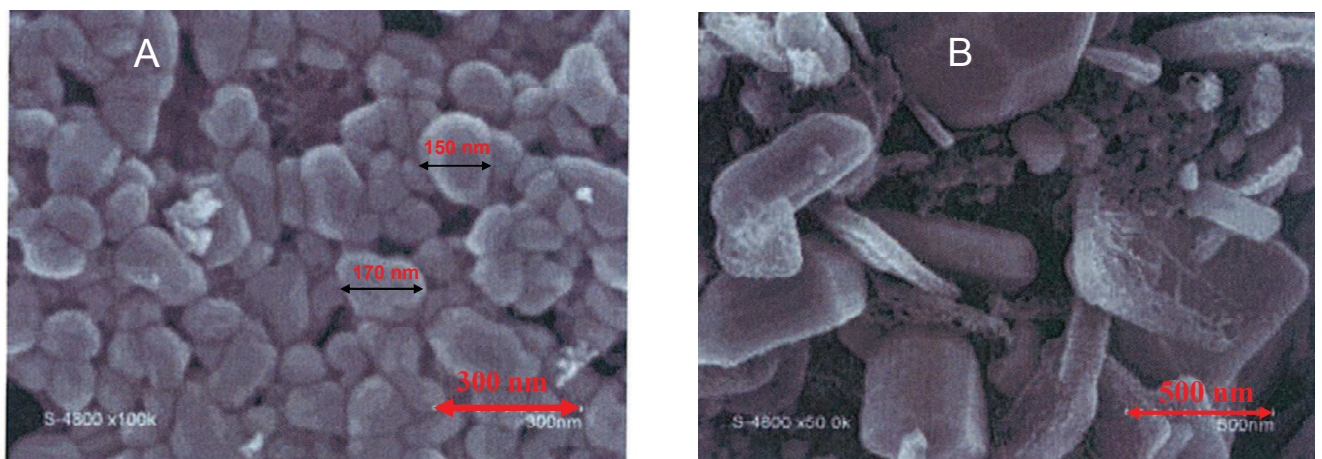


Figure 2-2 Image MEB des matériaux A :  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et B :  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) [3].

On reconnaît sur l'image de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) des formes particulières. Ces formes sont très similaires à celles schématisées sur la Figure 2-3 sur la base d'une étude théorique considérant les différentes formes pouvant être prises par les particules de phosphate  $\text{LiFePO}_4$  [4].

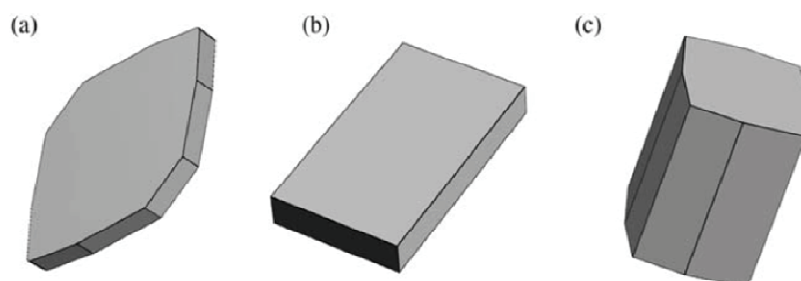
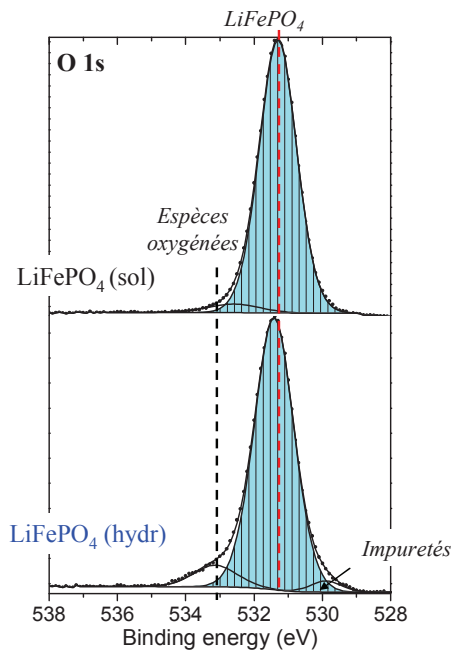


Figure 2-3 : Schéma des différentes formes de particules de  $\text{LiFePO}_4$  pouvant être observées : a) plaquette hexagonale, prisme rectangulaire, c) forme de bloc [4].

## II-2. Caractérisation chimique de surface de matériaux $\text{LiFePO}_4$

### II-2.1 Comparaison des spectres O 1s, C 1s, et P 2p

Comme le montre la Figure 2-4, le spectre O 1s du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) présente deux composantes. La composante principale à **531,4 eV** est attribuée aux oxygènes présents dans la structure de  $\text{LiFePO}_4$ . Ces oxygènes participent à la fois aux liaisons des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et des octaèdres  $\text{FeO}_6$ . La composante de faible intensité vers **533 eV** est attribuée aux espèces oxygénées adsorbées à la surface du matériau. Notons qu'il y a plus d'espèces oxygénées adsorbées en surface du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) que pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol).

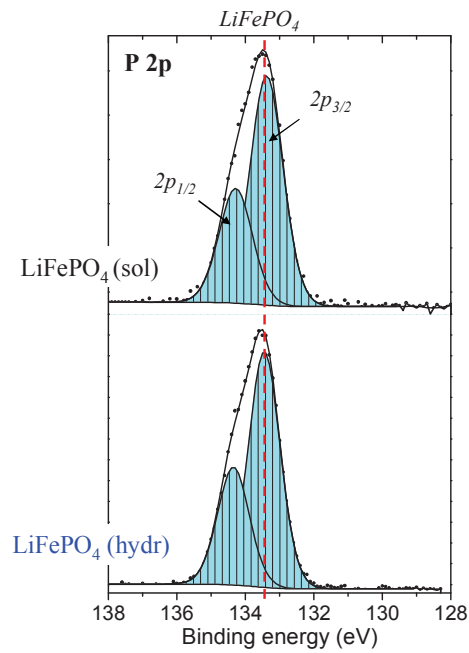


**Figure 2-4 : Pics de cœur O 1s des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).**

Ces énergies de liaison sont plus élevées que celles observées pour les oxydes lamellaires. En effet, des études antérieures montrent un pic principal à **529,7 eV** et un pic secondaire à **531,6 eV** pour les oxydes lamellaires [5]. Cette différence d'énergie de liaison du pic O 1s peut être expliquée par la présence de liaisons P – O à caractère fortement covalent [6].

En plus de ces deux composantes, on observe sur le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) une troisième composante vers **529,5 eV** qui pourrait être attribuée à la présence d'impuretés de surface que nous essaierons d'identifier par la suite.

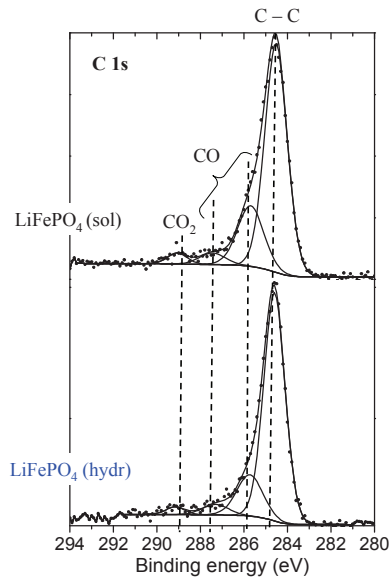
La Figure 2-5 présente les spectres P 2p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).



**Figure 2-5 : Pics de cœur P 2p des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (hydr).**

Il est à noter que les spectres associés aux niveaux 2p, du fait du couplage spin-orbite, présentent deux composantes (*i.e.* un doublet) nommées  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ . Pour les spectres P 2p, ces deux composantes P  $2p_{3/2}$  et P  $2p_{1/2}$  sont séparées d'environ 0,9 eV (Figure 2-5).

Les deux matériaux LiFePO<sub>4</sub> présentent un environnement unique du phosphore en cohérence avec la présence d'un seul doublet. La composante P  $2p_{3/2}$  a une énergie de liaison de **133,4 eV**, caractéristique des environnements P-O dans les tétraèdres PO<sub>4</sub>.



**Figure 2-6 : Pics de cœur C 1s des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (hydr).**

Comme l'indique la Figure 2-6, les spectres C 1s des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (hydr) et LiFePO<sub>4</sub> (sol) présentent les mêmes composantes. La composante vers **284,5 eV** est attribuée au coating de carbone recouvrant la surface des particules, celles vers **286 eV** et **287,5 eV** sont attribuées aux environnements C-O et C=O, et celle vers **289 eV** est attribuée aux environnements O=C-O. Quantitativement le coating représente 50% et 25% de la composition chimique de surface respectivement pour LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (hydr). Cette différence est certainement liée à la quantité de carbone utilisé pour le coating lors de la synthèse : elle représente 15% en masse pour LiFePO<sub>4</sub> (sol) contre seulement 2% pour LiFePO<sub>4</sub> (hydr).

### II-2.2 Comparaison des spectres Fe 2p et Fe 3p

La Figure 2-7 présente les spectres Fe 2p des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (hydr).



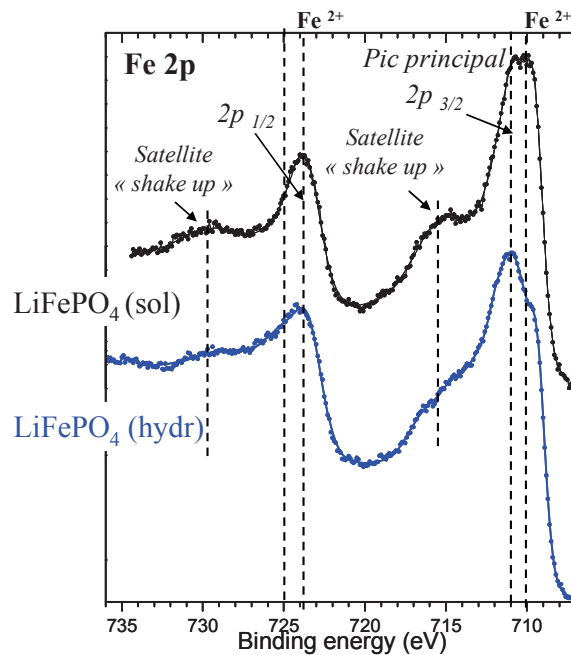


Figure 2-7 : Pics de cœur Fe 2p des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (hydr).

L'éclatement spin orbite du spectre Fe 2p de LiFePO<sub>4</sub> conduit à des composantes Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub> séparées de 14 eV avec des énergies de liaison aux environs de **710 eV** et **724 eV** respectivement. De plus, on constate la présence de satellites « shake up » aux environs de **715,5 eV** et **729,5 eV** soit à 5,5 eV des pics principaux.

Pour le matériau LiFePO<sub>4</sub> (sol) la forme des pics principaux Fe 2p est particulière : symétrique jusqu'à la mi-hauteur, et d'une largeur assez importante au niveau de leurs maxima. Ceci peut être attribué à la signature d'une structure en multiplets intervenant lorsque le système initial est à couches ouvertes. Plusieurs états finals peuvent alors exister suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de cœur non apparié résultant de la photoémission [7, 8].

Les pics satellites « shake up » sont relativement bien individualisés. De tels pics sont liés à la probabilité, lors de la photo ionisation, de processus à 2 électrons (éjection d'un électron de cœur et transfert d'un électron du ligand vers le métal). On considère que le spectre Fe 2p de ce matériau est caractéristique du cation Fe<sup>2+</sup> dans les matériaux LiFePO<sub>4</sub> et c'est en cela que nous le considérons comme référence.

Le spectre du matériau LiFePO<sub>4</sub> (hydr) est différent de celui du LiFePO<sub>4</sub> (sol). Cette différence se manifeste par un décalage vers les hautes énergies de liaison du maximum du pic principal Fe 2p<sub>3/2</sub> (711 eV au lieu de 710 eV). De ce fait, les pics principaux Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub> sont beaucoup moins

symétriques et les satellites « shake up » sont moins bien individualisés pour  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) que pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol). La superposition des spectres Fe 2p des deux matériaux  $\text{LiFePO}_4$ , présentée sur la Figure 2-8, visualise la nécessité de composantes supplémentaires pour rendre compte du spectre Fe 2p du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

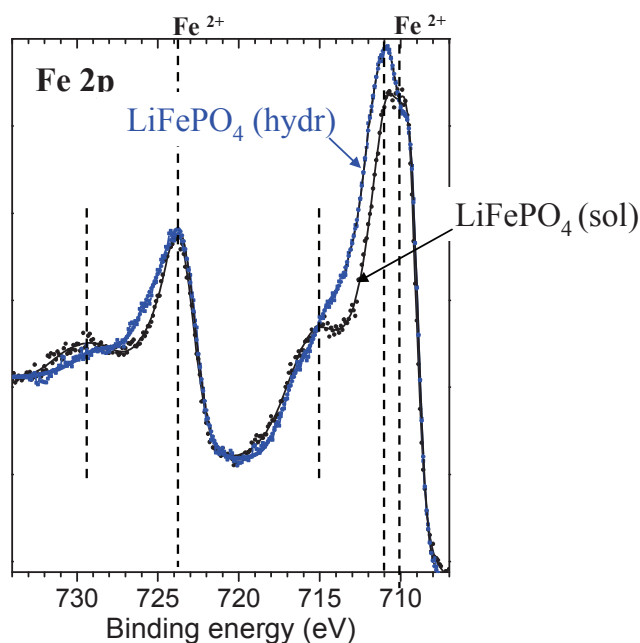
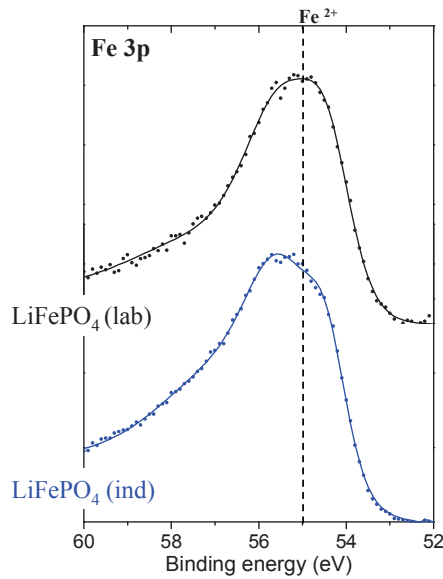


Figure 2-8 : Superposition des spectres Fe 2p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

La Figure 2-9 présente les spectres associés aux niveaux Fe 3p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr). Il est à noter que la profondeur d'analyse est différente entre les spectres Fe 2p et Fe 3p. En effet, l'énergie cinétique des photoélectrons provenant de Fe 2p est d'environ 770 eV, alors qu'elle est de 1430 eV dans le cas de Fe 3p. De ce fait, l'épaisseur de la couche d'où peuvent s'échapper les électrons est environ 1,5 fois plus grande dans le cas de Fe 3p ce qui permettrait d'identifier d'éventuelles différences.





**Figure 2-9 : Pics de cœur Fe 3p des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (hydr).**

Toutefois, l'examen des spectres Fe 3p conduit à la même conclusion que pour les niveaux Fe 2p : le spectre du matériau LiFePO<sub>4</sub> (hydr) apparaît déformé du côté des hautes énergies de liaison par rapport à de celui du matériau LiFePO<sub>4</sub> (sol).

En résumé, les modifications observées au niveau des spectres Fe 2p, Fe 3p et O 1s entre les matériaux LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (hydr) permettent de conclure à la présence d'impuretés de surface pour ce dernier matériau.

### **II-3. Analyse des impuretés de surface : comparaison avec des matériaux de référence**

Pour LiFePO<sub>4</sub> (hydr), l'analyse par diffraction de rayons X a révélé la présence de deux impuretés en masse de type phosphate de lithium Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3,2%) et de type pyrophosphate de lithium Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,57%). Les analyses par spectroscopie Mössbauer effectuées à l'ICG –AIME indiquent l'existence de 8% en masse d'une phase de type tavorite LiFePO<sub>4</sub>(OH). Pour LiFePO<sub>4</sub> (sol), aucune impureté en masse n'est révélée par diffraction des rayons X et 12% d'une phase proche de celle de type phosphore FeP est détectée par spectroscopie Mössbauer.

Afin de préciser la nature des impuretés détectées à la surface de LiFePO<sub>4</sub> (hydr), différents matériaux de référence ont été analysés compte tenu des résultats obtenus en cœur et certaines données

de la littérature. Le phosphore FeP et l'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthétisés à l'AIME-ICG, ainsi que la tavorite LiFePO<sub>4</sub>(OH), synthétisée par l'industriel Süd-Chemie, ont été analysés afin de comparer leurs spectres avec ceux du matériau LiFePO<sub>4</sub> (hydr).

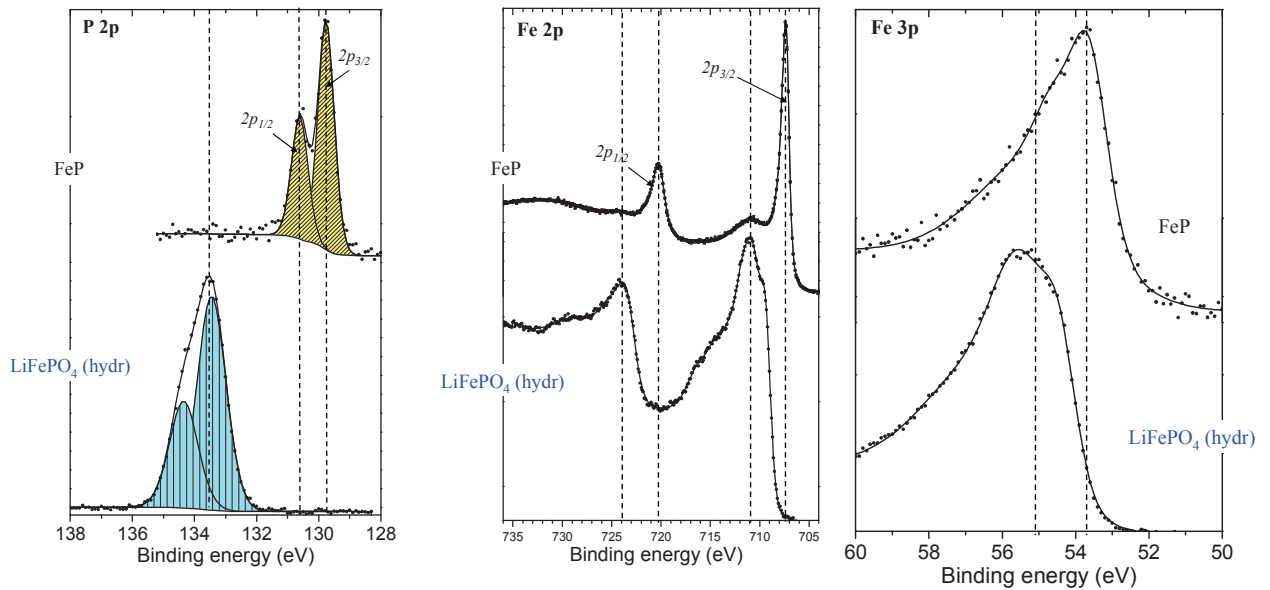
### II-3.1 Le phosphure FeP

Certains auteurs ont évoqué la formation de phosphure de fer lors de la synthèse des LiFePO<sub>4</sub> [9, 10]. Le phosphure de fer, FeP, a une structure qui peut être vue comme un agencement étroit d'octaèdres FeP<sub>6</sub> qui partagent une de leurs faces. La liaison Fe-P présente un haut degré de covalence. Dans la maille de FeP, les Fe sont en coordinence 6 entourés d'atomes P dans une configuration quasi hexagonale avec des distances Fe-P comprises entre 2,186 Å et 2,447 Å [11]. Il est donc à noter qu'un unique environnement chimique est attendu à la fois pour le Fe et le P.

Le spectre P 2p du phosphore dans le phosphure FeP présente un doublet majeur dont la composante P 2p<sub>3/2</sub> a une énergie de liaison de **129,6 eV** (Figure 2-10). Cette énergie de liaison est très clairement différenciée de celle observée à la surface de LiFePO<sub>4</sub> (hydr).

De plus, les spectres Fe 2p du matériau FeP montrent deux composantes Fe 2p<sub>3/2-1/2</sub> séparées de 13 eV du fait du couplage spin-orbite (Figure 2-10). Le pic principal Fe 2p<sub>3/2</sub> a une énergie de liaison de **707,3 eV** dans le matériau FeP, voisine de celle caractéristique du fer métallique (707 eV) [12, 13]. Le pic Fe 2p<sub>1/2</sub>, quant à lui, a une énergie de liaison de **720,3 eV**. Les énergies de liaison des spectres Fe 2p et Fe 3p (**53,8 eV**) observées pour FeP sont en accord avec la littérature [14,15,16].

La composante de faible intensité vers **711 eV** dans FeP peut être attribuée soit à des traces d'oxyde de fer (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface, soit à l'existence d'un satellite « shake up ».



**Figure 2-10 : Pics de cœur P 2p, Fe 2p et Fe 3p des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (hydr) et FeP des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (hydr) et FeP.**

En conclusion, il est clair qu'aucune composante de type phosphore n'est observée sur les spectres Fe 2p, Fe 3p et P 2p du matériau LiFePO<sub>4</sub> (hydr), ce qui confirme l'absence de toute espèce de type phosphore à la surface de LiFePO<sub>4</sub> (hydr).

De plus, il est important de noter que les signatures de FeP ne sont pas visibles sur les spectres Fe 2p, Fe 3p et P 2p du matériau LiFePO<sub>4</sub> (sol) (*c.f.* Figures 2-3, 2-5, 2-7) pour lequel ce type d'impureté a été détecté par spectroscopie Mössbauer, qui sonde le matériau dans l'ensemble de son volume contrairement à l'XPS qui ne sonde que l'extrême surface. Ceci est cohérent avec le fait que les phosphures, connus pour être très réactifs à l'oxydation, sont difficilement envisageables en surface de LiFePO<sub>4</sub>.

Rappelons que, des phosphures ont été observés par XPS par l'équipe de L. Nazar après avoir eu recours au décapage à l'argon [17]. Nous avons repris cette expérience en décapant le matériau (bombardement d'argon dans les mêmes conditions) LiFePO<sub>4</sub> (hydr) pour lequel aucune signature de phosphore n'a été détectée préalablement ni par DRX ni par spectroscopie Mössbauer.

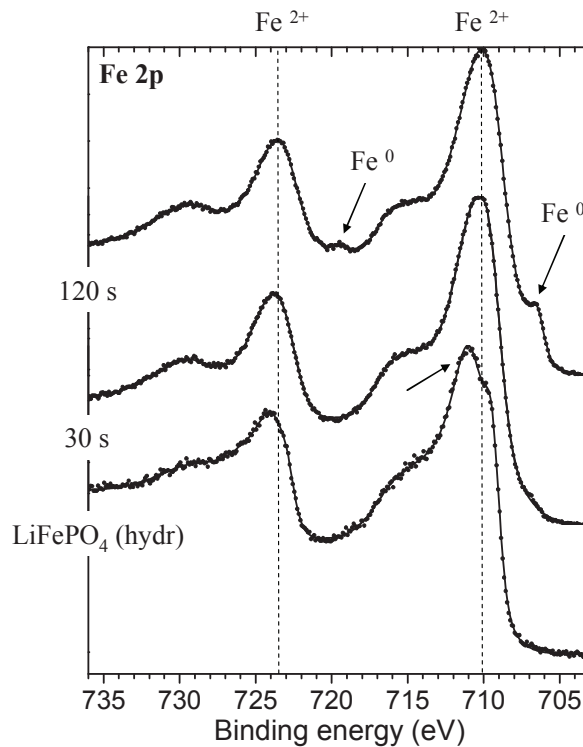


Figure 2-11 : Spectres Fe 2p de  $\text{LiFePO}_4$  avant et après 30 s et 120 s de décapage à l'argon.

Nous observons, qu'après 30 secondes de décapage, les composantes supplémentaires de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) ont disparu, et que le spectre Fe 2p obtenu est quasiment identique à celui observé précédemment sur  $\text{LiFePO}_4$  (sol). Après 120 s, un épaulement marqué ( $\sphericalangle$ ) apparaît vers 707 eV et 720 eV. Les énergies de liaison de ces épaulements sont identiques à celles observées précédemment sur le phosphore.

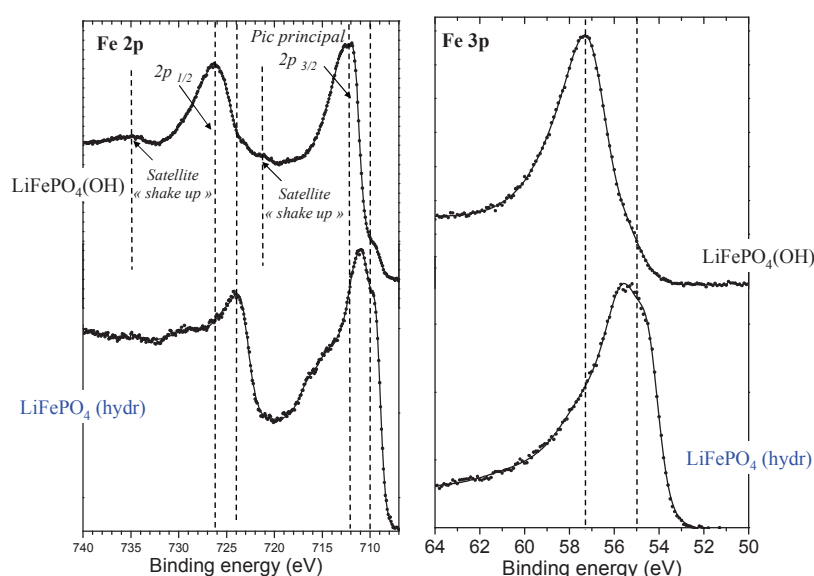
Nous mettons ainsi en évidence des phénomènes de décapage préférentiel des éléments légers (ici l'oxygène) vis-à-vis des éléments plus lourds ce qui a pour effet de « réduire » artificiellement l'état d'oxydation du cation Fe par un appauvrissement d'oxygène dans son environnement proche.

### II-3.2 La tavorite $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$

La tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  est l'impureté principale observée sur  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) par analyse Mössbauer. Rappelons que le groupe de Guyomard a récemment proposé la formation d'une phase amorphe de type tavorite  $\text{Li}_x\text{FePO}_4(\text{OH})_x$  à la surface des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  lors d'une exposition prolongée à l'air ou à un air humide [18, 19].

La tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  a une structure cristalline en 3 dimensions formée de chaînes, le long de l'axe b, d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  partageant leurs sommets. Ces chaînes sont interconnectées par des tétraèdres  $\text{PO}_4$  de telle sorte que le réseau ainsi créé enferme des tunnels de tailles différentes le long des axes a et c. Il existe deux types d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  dont les distances Fe–O sont comprises entre 2,00 Å – 2,02 Å pour le premier et entre 1,96 Å et 2,03 Å pour le second [20]. En conséquence, un léger élargissement des pics Fe 2p / Fe 3p est attendu.

Une comparaison des spectres Fe 2p et Fe 3p des matériaux tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) est présentée sur la Figure 2-12.



**Figure 2-12 : Pics de cœur Fe 2p et Fe 3p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ .**

Dans le matériau tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  le pic principal de la composante Fe  $2p_{3/2}$  a une énergie de liaison de **712 eV**. Un pic satellite « shake up » est observé à 9 eV du pic principal. Le pic Fe  $2p_{1/2}$  a, quant à lui, une énergie de liaison de **726 eV**. Un épaulement à **710 eV** et **724 eV** pour Fe  $2p_{3/2-1/2}$  est observé et pourrait être soit une impureté de type  $\text{LiFePO}_4$ , relevée à la surface du matériau tavorite, soit la présence d'un composé  $\text{LiFe}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}[\text{PO}_4][(\text{OH})_{1-2x}\text{O}_{2x}]$ , proposé par l'équipe de Yakubovich reportant également la présence de cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans leur matériau tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  [21].

De même, le spectre Fe 3p du matériau tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  présente un pic dont le maximum a une énergie de liaison à **57 eV** et un léger épaulement à **55 eV**.

Les signatures spectroscopiques Fe 2p et Fe 3p de la tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  ne correspondent pas à celles des impuretés de surface observées sur le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) qui ont une énergie de liaison plus faible (*i.e.*  $\sim 711$  eV pour Fe 2p  $_{3/2}$  et 56 eV pour Fe 3p). La tavorite n'est donc pas l'impureté observée à la surface du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

### II-3.3 L'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Plusieurs auteurs ont évoqué la formation possible, au cours des synthèses, d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  [22, 23, 24]. L'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est la forme cristalline la plus stable sous atmosphère ambiante. Sa structure cristalline est isostructurale de l'alumine corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il s'agit d'une structure rhomboédrique, son groupe d'espace est  $R\bar{3}c$  [25].

Les spectres Fe 2p et Fe 3p des matériaux  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) sont présentés sur la Figure 2-13.

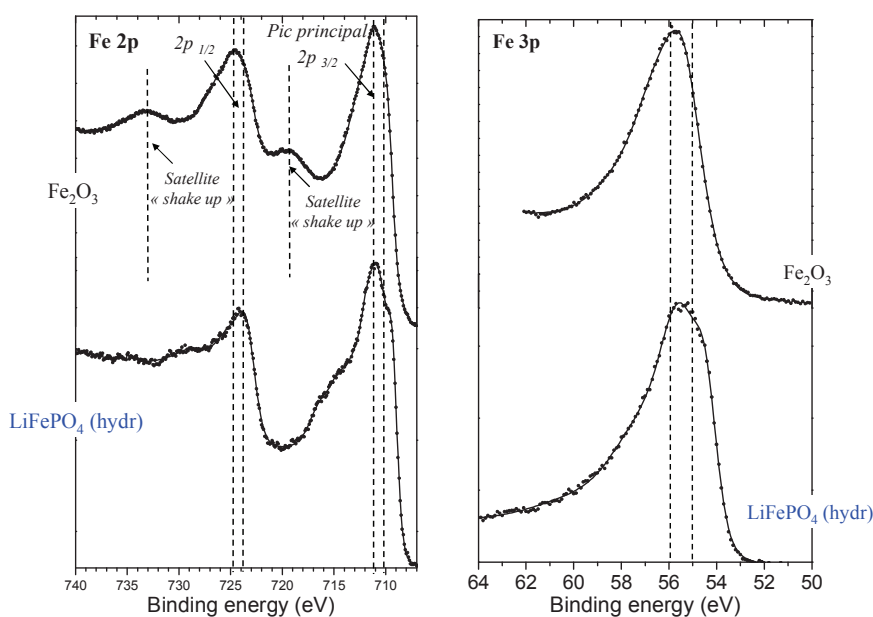


Figure 2-13 : Pics de cœur Fe 2p et Fe 3p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , les deux composantes Fe 2p  $_{3/2}$ - Fe 2p  $_{1/2}$  sont séparées de 13,3 eV. Les pics satellites « shake up » sont quant à eux séparés de 8,4 eV des pics principaux.

Le pic principal Fe 2p $_{3/2}$  a une énergie de liaison de **711,4 eV** et un satellite apparaît aux environs de **719,8 eV** en accord avec les travaux antérieurs [26, 27]. Le spectre Fe 3p présente un pic principal à **55,8 eV**. En comparant les spectres Fe 2p et Fe 3p du matériau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec ceux du  $\text{LiFePO}_4$  (hydr), on remarque une similitude dans l'énergie de liaison des composantes

supplémentaires attribuées aux impuretés de surface du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et celle des pics principaux de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Il est à noter que l'écart énergétique **181,2 eV** entre les composantes principales Fe 2p et O 1s de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (711,4 eV – 530,2 eV) est plus grand que les **178,6 eV** observé pour  $\text{LiFePO}_4$  (710 eV – 531,4 eV) en accord avec un caractère ionique plus important de la liaison Fe-O dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Les spectres O 1s des matériaux  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) sont présentés sur la Figure 2-14.

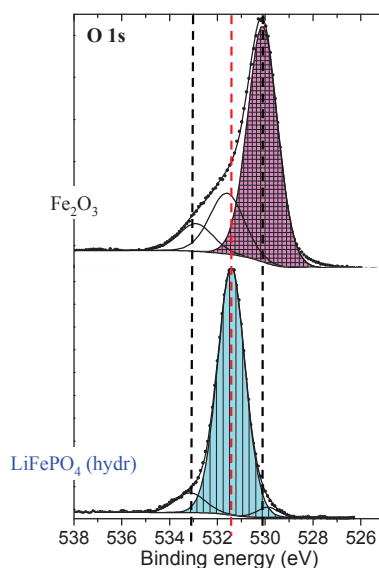


Figure 2-14 : Pic de cœur O 1s des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le spectre O 1s du matériau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permet d'identifier une composante principale à **530,2 eV** attribuée à l'oxygène du matériau [28]. Les deux autres composantes sont quant à elles attribuées aux espèces oxygénées adsorbées en surface.

En comparant le spectre O 1s de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) avec celui de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , on remarque la similitude entre l'énergie de liaison de la petite composante vers les basses énergies de liaison observée sur le spectre O 1s de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) avec la composante principale de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) n'est donc pas à exclure.

## II-4. Origine des impuretés

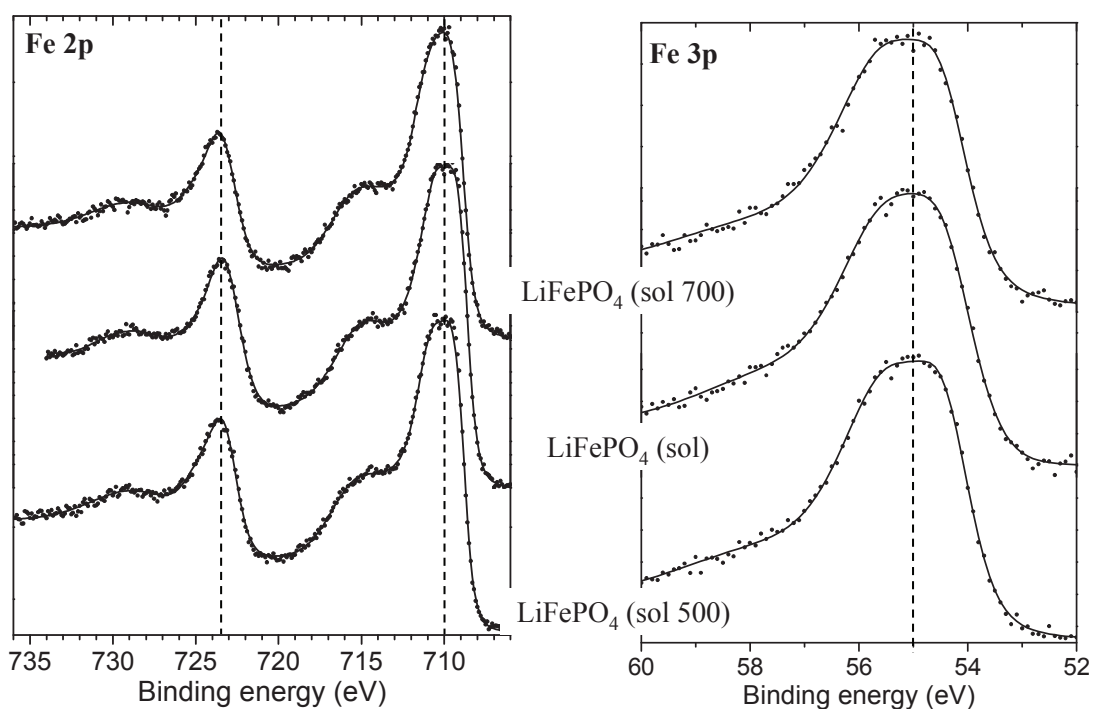
Afin de déterminer plus précisément la nature des impuretés  $\text{Fe}^{3+}$  observées à la surface de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et afin de comprendre leur origine, nous avons entrepris d'analyser l'évolution des  $\text{LiFePO}_4$  (sol) suite à différents traitements :

- Un changement de température du traitement thermique lors de sa synthèse
- Une exposition à l'air du matériau
- Un traitement thermique à l'air à 200°C post-synthèse.

#### II-4.1 Influence de la température de synthèse par voie solide sur la chimie de surface de $\text{LiFePO}_4$ (sol)

Le même protocole de synthèse utilisé pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol) a été adopté, *i.e.* synthèse par voie solide avec modification de la température de traitement thermique. Ainsi, des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée d'argon hydrogéné à 600°C pendant 6h pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol), 500°C pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol 500) et 700°C pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol 700) ont été réalisés.

Les spectres Fe 2p et Fe 3p de  $\text{LiFePO}_4$  (sol 500),  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol 700) sont présentés Figure 2-15.



**Figure 2-15 : Pics de cœur Fe 2p et Fe 3p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol 500),  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol 700).**

Les spectres Fe 2p et Fe 3p obtenus pour les 3 composés sont similaires, tant en ce qui concerne les énergies de liaison que la forme des pics principaux et satellites observés. On ne constate pas de composante supplémentaire  $\text{Fe}^{3+}$  sur les spectres Fe 2p et Fe 3p de  $\text{LiFePO}_4$  (sol 500) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol 700) qui modifierait la forme des pics principaux et satellites. De plus, on ne constate



pas, vers les basses énergies de liaison (707 eV), de nouvelles composantes attribuables à des espèces phosphures.

La Figure 2-16 présente les spectres O 1s, C 1s et P 2p de LiFePO<sub>4</sub> (sol 500), LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (sol 700).

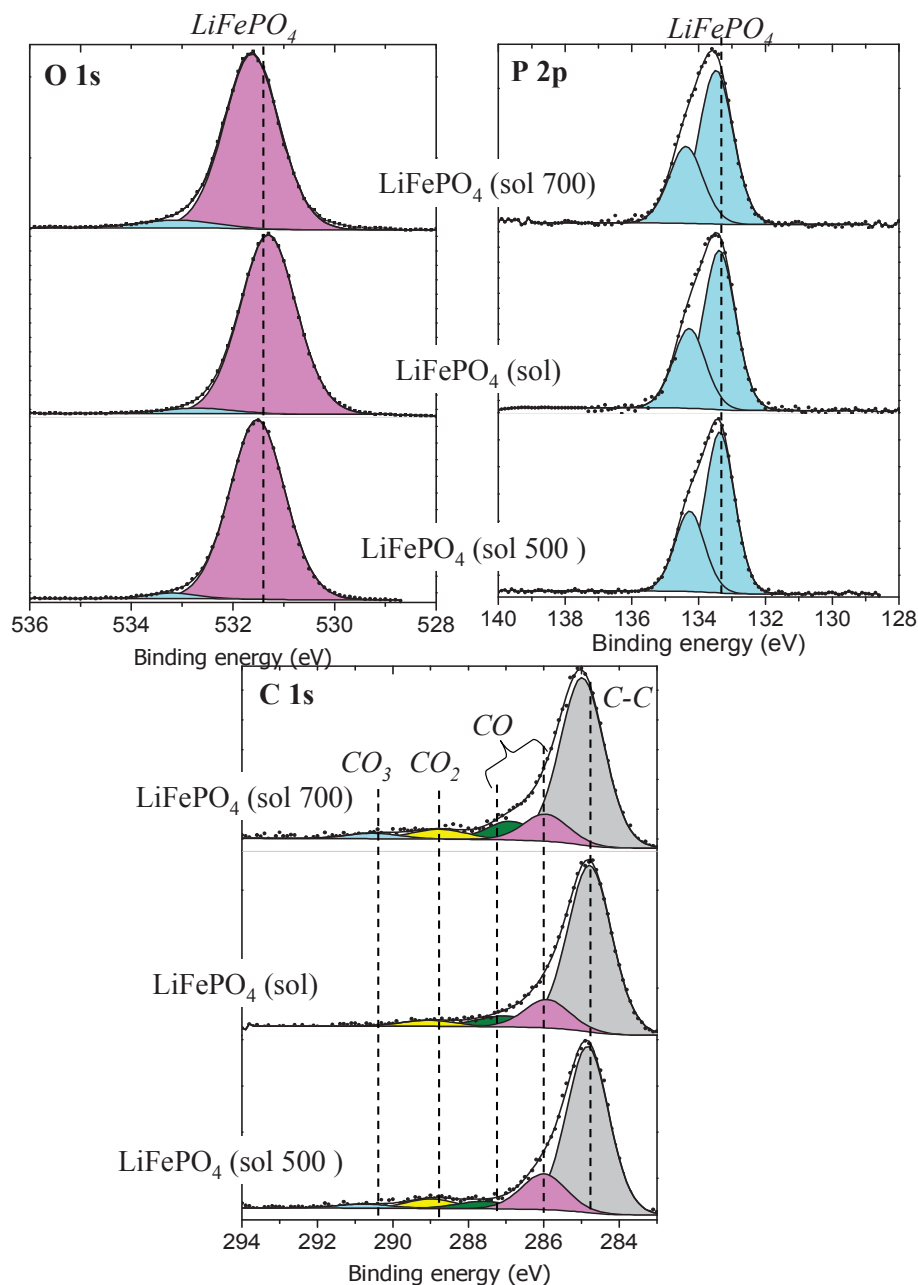


Figure 2-16 : Pics de cœur O 1s, C 1s et P 2p des matériaux LiFePO<sub>4</sub> (sol 500), LiFePO<sub>4</sub> (sol) et LiFePO<sub>4</sub> (sol 700).

Les spectres O 1s présentent deux composantes : une composante majoritaire à 531,4 eV attribuée aux oxygènes présents dans LiFePO<sub>4</sub> et une composante secondaire vers 533 eV associée aux

espèces oxygénées adsorbées en surface. D'un point de vue quantitatif, ces espèces contribuent respectivement pour 1,3%, 2% et 2,8% à la totalité des espèces présentes en surface de  $\text{LiFePO}_4$  (sol 500),  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol 700). Cet écart quantitatif n'est pas significatif.

Les 3 matériaux  $\text{LiFePO}_4$  présentent un environnement unique du phosphore avec un pic  $2p_{3/2}$ , à une énergie de liaison de **133,4 eV**, caractéristique des environnements P-O dans  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . On ne voit apparaître aucune composante supplémentaire vers 129,6 eV qui serait le signe de la formation de phosphures en surface de ces matériaux  $\text{LiFePO}_4$ .

Le spectre C 1s des 3 échantillons présente plusieurs composantes. Une composante vers **284,8 eV** attribuée au coating de carbone obtenu par pyrolyse de cellulose au moment de la synthèse, deux autres vers **286 eV** et **287 eV** attribuées aux environnements C-O et O=C, et une composante vers **289 eV** associée aux environnements O=C-O et enfin une autre vers **290,5 eV** attribuée aux environnements carbonates. On remarque que la composante carbonate qui n'était pas présente pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol) est présente pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol 500) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol 700) et représente respectivement 3% et 4,2% de la totalité des espèces de surface. La quantité totale d'espèces carbonées observée par XPS est de 25% pour l'ensemble de ces matériaux.

En résumé, la température de traitement thermique dans les synthèses par voie solide ne modifie quasiment pas la chimie de surface des composés  $\text{LiFePO}_4$ . La formation d'impuretés ne semble donc pas liée à la température appliquée lors du traitement thermique du mode de synthèse tout solide.

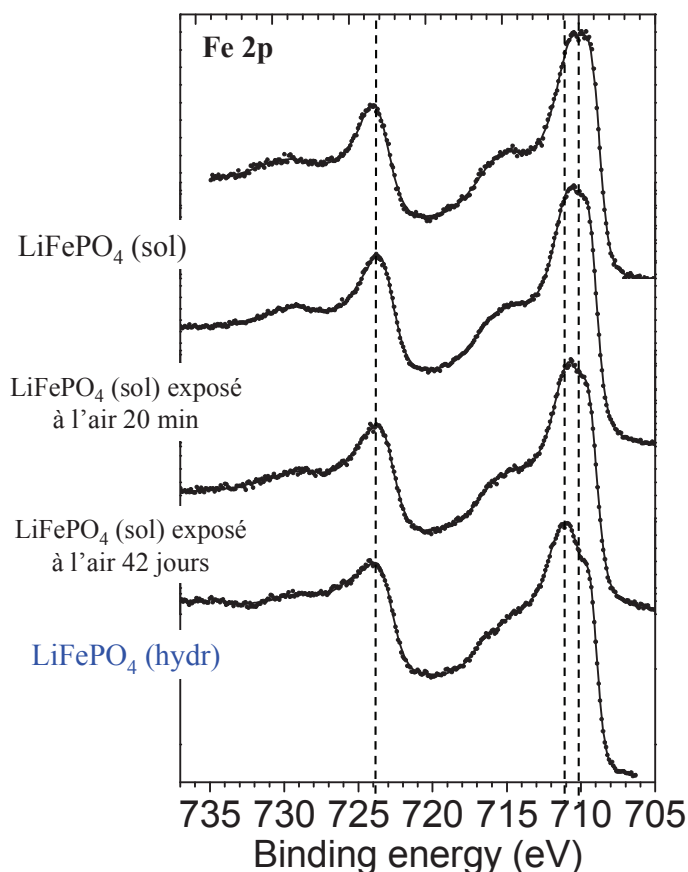
#### II-4.2 Exposition à l'air du matériau $\text{LiFePO}_4$ (sol)

Afin d'analyser l'influence d'une exposition à l'air de  $\text{LiFePO}_4$ , considérée comme génératrice de défauts en surface [18, 19], le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) a été placé durant des périodes de temps variables à l'air dans une salle climatisée autour de 20°C et dont le taux hygrométrique est contrôlé autour de 60% - 70%.

La Figure 2-17 présente les spectres Fe 2p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) n'ayant jamais vu l'air et ceux obtenus après une exposition à l'air de 20 minutes et 42 jours ainsi que celui du  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

La mise à l'air de  $\text{LiFePO}_4$  (sol) fait apparaître sur le spectre Fe 2p une légère dissymétrie vers les hautes énergies de liaison du pic principal Fe  $2p_{3/2}$  (711 eV) mais sans modification significative de l'énergie de liaison du maximum du pic principal. Cette évolution ne peut correspondre à la

présence de tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  ( $E_{\text{liaison}} \text{Fe } 2p_{3/2 - 1/2}$  712 eV et 726 eV pour respectivement) mais serait plutôt indicative de celle de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cette dissymétrie est apparente après 20 min de mise à l'air et est légèrement accentuée après 42 jours. Mais elle reste moins marquée que celle observée sur le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).



**Figure 2-17 : Pics de cœur Fe 2p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol) exposé à l'air 20 min et 42 jours et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).**

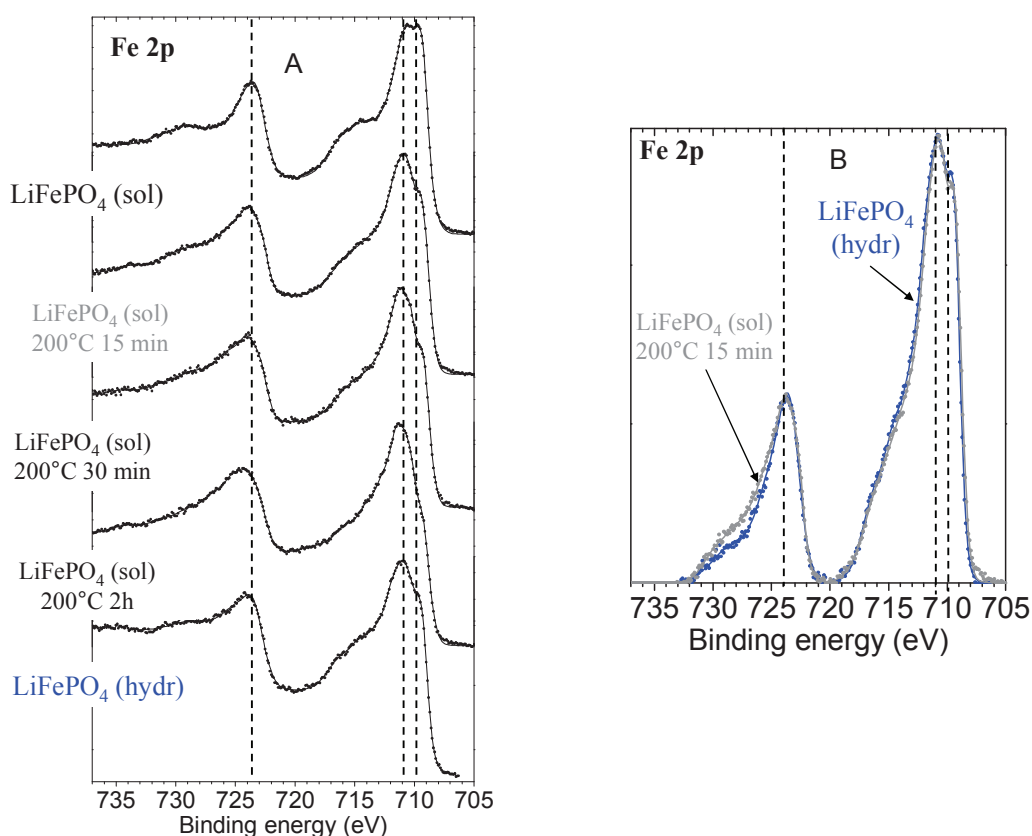
De ce fait, nous pouvons conclure que la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  observée sur  $\text{LiFePO}_4$  (sol) ne peut pas être complètement expliquée par une simple mise à l'air post-synthèse du matériau.

#### II-4.3 Traitement thermique à 200°C à l'air du matériau $\text{LiFePO}_4$ (sol)

Afin d'étudier les produits d'oxydation pouvant se former à la surface du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol), nous avons déposé ce matériau dans un creuset et placé celui-ci dans un four à 200°C sous atmosphère non contrôlée pendant des durées variables : 15 min, 30 min et 2h.

La Figure 2-18 présente les spectres Fe 2p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) avant et après traitement thermique ainsi que celui du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

Le traitement thermique post synthèse à  $200^\circ\text{C}$  de  $\text{LiFePO}_4$  (sol) fait apparaître sur le spectre Fe 2p une dissymétrie vers les hautes énergies de liaison du pic principal Fe 2p  $_{3/2}$ . Cette dissymétrie est apparente après 15 min et est fortement accentuée après 2h. En effet, la composante de  $\text{LiFePO}_4$  (sol) à 710 eV n'est alors visible que par un épaulement ce qui suggère que la couche d'oxydation formée après deux heures a une épaisseur de l'ordre de grandeur de la profondeur d'analyse de l'XPS ( $\sim 5$  nm). Il est très intéressant de remarquer la similitude des spectres Fe 2p obtenus pour le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) après 15 min de traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$  et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr). La Figure 2-18 B permet d'apprécier la similitude des 2 spectres.



**Figure 2-18 : A** Pics de cœur Fe 2p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol) après un traitement thermique modéré à  $200^\circ\text{C}$  à l'air d'une durée de 15 min, 30 min, 2h et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr)  
**B** Superposition des spectres Fe 2p de  $\text{LiFePO}_4$  (sol) après un traitement thermique de 15 min et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

La Figure 2-19 présente les spectres O 1s des mêmes matériaux. Avec le traitement thermique de  $\text{LiFePO}_4$  (sol) on observe, sur le spectre O 1s, une croissance de la composante présente vers  $530,2$  eV. Cette composante peut être attribuée à l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  comme vu précédemment.

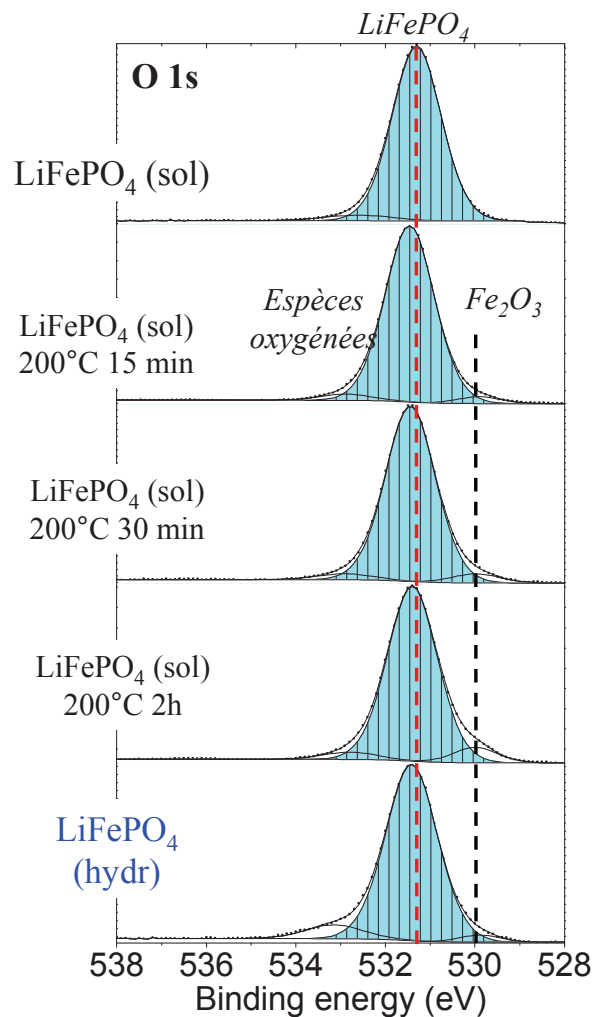


Figure 2-19 : Pics de cœur O 1s des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol) après un traitement thermique modéré à 200°C à l'air d'une durée de 15 min, 30 min, 2h et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr).

Ce même type de traitement thermique sous air a été étudié par l'équipe de C. Masquelier *et al.* [29] par spectroscopie Mössbauer, RMN, DRX et mesures thermogravimétriques. Selon ces auteurs, ces conditions conduiraient à une augmentation de la teneur en défauts (lacunes de Li et échange de sites entre Fe et Li). Ils proposent une migration des cations de Fe vers la surface via ces défauts, qui conduit à la réaction de ces Fe migrés en surface avec  $\text{O}_2$  pour former des nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nos résultats sont en accord avec le mécanisme d'oxydation proposé dans ces travaux.

## II-5. Conclusions

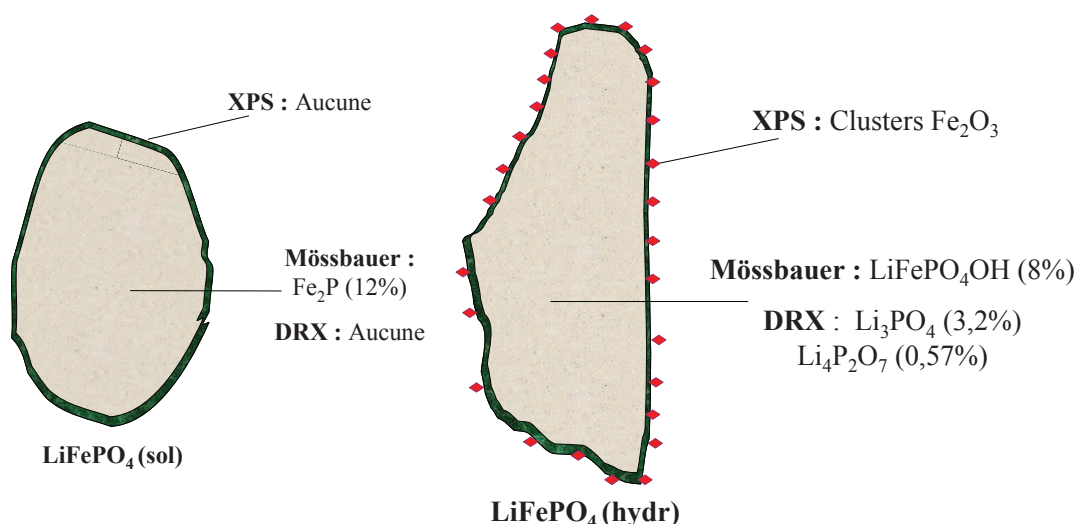
L'XPS permet l'analyse de l'extrême surface des matériaux (~5 nm) et apporte donc une très bonne complémentarité avec les techniques d'analyse en masse telles que la spectroscopie Mössbauer

ou la diffraction de rayon X (DRX). Dans la comparaison de deux matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) obtenus respectivement par des synthèses par voies solide et hydrothermale, les analyses en masse ont montré l'existence d'impuretés dans  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) de type tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ , phosphate de lithium  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et de type pyrophosphate de lithium  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Nous avons montré que les espèces de type phosphore observées en volume sont exclues de la surface de  $\text{LiFePO}_4$  (sol). De même, les espèces de type tavorite  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ , phosphate de lithium  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et pyrophosphate de lithium  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  observées en cœur de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) ne sont pas observées en surface.

De plus, nous avons montré que l'oxydation de  $\text{LiFePO}_4$  (sol) par une simple mise à l'air à température ambiante ne modifie que très peu les signatures XPS et que les signatures de la tavorite  $\text{LiFePO}_4\text{OH}$  ne sont pas observées. Les mécanismes d'hydroxylation de  $\text{LiFePO}_4$ , mis en avant par l'équipe de Guyomard [18, 30], ne sont donc pas mis en évidence pour  $\text{LiFePO}_4$  (sol). Cela peut s'expliquer par la température de  $120^\circ\text{C}$  en air humide utilisée dans leurs travaux alors que nous avons travaillé à  $200^\circ\text{C}$  en air sec.

L'oxydation à  $200^\circ\text{C}$  de  $\text{LiFePO}_4$  (sol) nous a conduit à des résultats en accord avec la formation de nano-clusters de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  proposée par C. Masquelier à cette température. L'évolution étant rapide ( $< 15$  min) nous concluons que l'impureté observée à la surface de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) peut être attribuable à la formation rapide de nanoclusters de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  au moment du refroidissement des particules.



**Figure 2-20 : Schémas récapitulatifs concernant les impuretés observées pour  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol) par les différentes techniques d'analyse.**

L'ensemble de ces résultats concernant les impuretés identifiées par XPS, Mössbauer et DRX pour les matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) est présenté de façon schématisée sur la Figure 2-20.

Il n'en reste pas moins que ce matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr), utilisé en accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  ou  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  offre de très bonnes performances électrochimiques. Nous sommes donc en mesure de dire que l'existence d'impuretés de type  $\text{Fe}^{3+}$  à la surface d'un matériau  $\text{LiFePO}_4$  n'est pas incompatible avec un très bon fonctionnement de celui-ci. De plus, la proportion de ces impuretés restant faible par rapport au matériau, cela n'empêche en rien l'étude des processus rédox, des évolutions des couches interfaciales ou des mécanismes de vieillissement des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

C'est donc à partir de ce constat, et aussi du fait que la synthèse à plus grande échelle offre une plus grande facilité à tester ce matériau en cellule pile bouton ou élément spiralé, qu'il a été choisi d'étudier ce matériau en cyclage dans des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  ou  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  dans la suite de ces travaux.

### III- Analyse du 1<sup>er</sup> cycle d'accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> (hydr) // Li et LiFePO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite

Dans cette partie nous allons étudier les processus rédox se produisant à la surface de l'électrode positive d'accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Li et LiFePO<sub>4</sub> // Graphite en format de pile bouton au cours du premier cycle. Il s'agira ensuite de suivre l'évolution des interfaces électrode / électrolyte se formant à la surface des électrodes positives en fonction de l'électrode négative utilisée.

Nous avons utilisés des électrodes mises en forme par Saft.

Le composite de l'électrode positive, déposé sur une feuille d'aluminium, est constitué du matériau actif LiFePO<sub>4</sub> (hydr) qui a fait l'objet de la première partie. Le liant PVdF (polyfluorure de vinylidène) et du noir de carbone servant à améliorer la conductivité électronique forment la matrice de ce composite d'électrode positive comme le montre la cartographie par microscopie Auger (Figure 2-21).

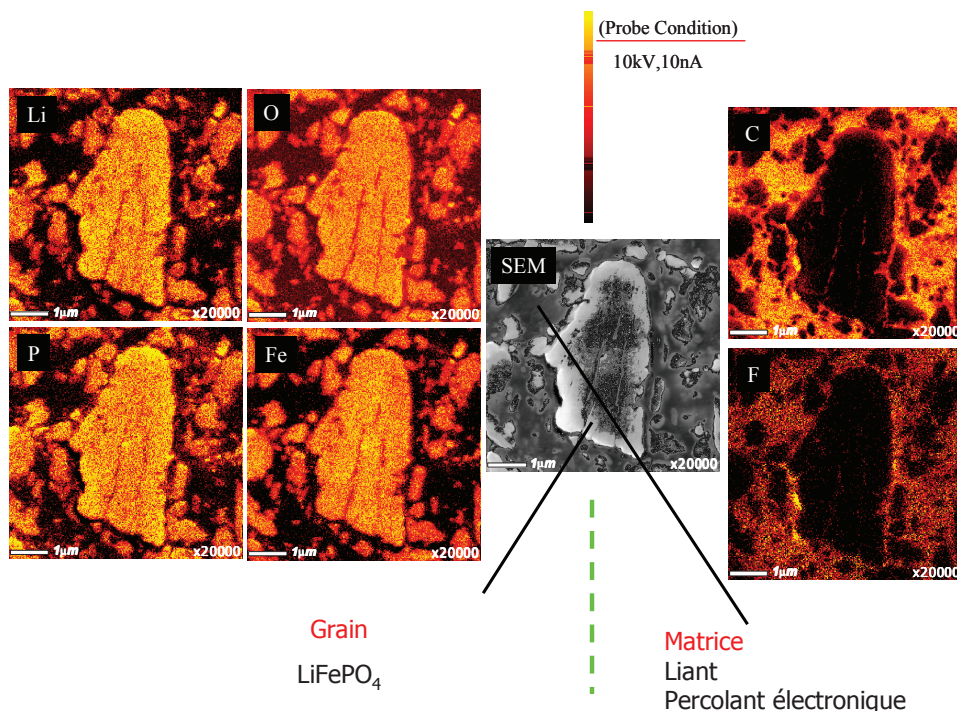


Figure 2-21 : Cartographie par microscopie Auger en coupe transversale des éléments chimiques d'une électrode composite positive avec LiFePO<sub>4</sub> comme matériau actif.



L'électrode de graphite utilisée est elle aussi fournie par Saft. Elle est composée d'un graphite « standard » comme matériau actif et de CMC (Carboxy méthyl cellulose) et SBR (Styrène-butadiène) comme liants. Le même électrolyte a été employé pour l'ensemble des accumulateurs étudiés dans cette partie. Il est composé des solvants éthylène carbonate (EC), diméthyl carbonate (DMC) et propylène carbonate (PC) en proportion volumique (1 : 3 : 1) et d'une concentration d' $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de sel  $\text{LiPF}_6$ . L'additif carbonate de vinylène (VC) est ajouté à hauteur du pourcent en masse dans l'électrolyte.

Une fois montés en pile boutons, les accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  et également  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  ont ensuite été testés électrochimiquement (cyclage galvanostatique) sur un banc de cyclage MPG (Bio-Logic SAS, Claix, France) à l'IPREM (*c.f.* Annexe 2). Chaque accumulateur a ensuite été soigneusement démonté à l'état chargé puis déchargé dans une boîte à gants MBRAUN à l'IPREM. Les électrodes ont été trempées dans du DMC Purolyte © (Novolyte Cleveland, USA) pour enlever l'excès de sel puis leurs surfaces ont été analysées par XPS, sans mise à l'air, une boîte à gants étant directement reliée au spectromètre.

### **III-1. Courbes électrochimiques**

Les piles boutons ont effectué un cycle à un régime constant de C/20 (une charge complète en 20h) entre 3,7 V et 2,7 V pour les accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et 2,5 V pour  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

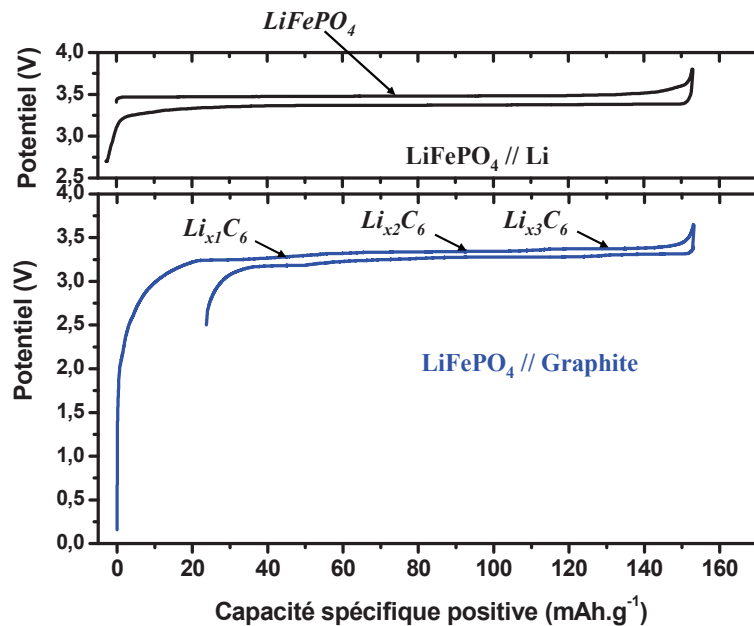


Figure 2-22 : Courbes galvanostatiques du 1<sup>er</sup> cycle de 2 accumulateurs type pile bouton LiFePO<sub>4</sub> // Graphite et LiFePO<sub>4</sub> // Li.

Les deux accumulateurs présentent la même capacité spécifique massique d'électrode positive en fin de charge 155 mA.h.g<sup>-1</sup>.

On remarque que le profil de la courbe galvanostatique est différent pour les deux systèmes. Pour LiFePO<sub>4</sub> // Li nous observons, à la fois en charge et en décharge, un plateau unique. Ce plateau est la signature électrochimique de l'intercalation ou la désintercalation du lithium dans LiFePO<sub>4</sub> résultant d'une réaction de type transformation de phase où LiFePO<sub>4</sub> devient FePO<sub>4</sub> avec un potentiel constant. Pour LiFePO<sub>4</sub> // Graphite en plus de la signature électrochimique de LiFePO<sub>4</sub> s'ajoute celle de l'insertion du lithium dans le graphite à 3 potentiels donnés d'où l'observation de trois plateaux successifs [31, 32].

De plus, nous remarquons que les capacités spécifiques massiques positives en fin de décharge sont différentes. Pour l'accumulateur LiFePO<sub>4</sub> // Graphite nous observons une capacité irréversible de 22 mA.h.g<sup>-1</sup> (part de la capacité observée en charge qui n'est pas retrouvée en décharge). Cela est dû à la consommation de lithium pour la formation d'une SEI (Solid Electrolyte Interface) sur l'électrode de graphite comme décrit dans de nombreux travaux [33]. Pour l'accumulateur LiFePO<sub>4</sub> // Li, toute la capacité observée en charge est retrouvée en décharge. Nous observons même un léger excédent de

capacité ( $4 \text{ mA.h.g}^{-1}$ ) en décharge ce qui peut être attribué à la réduction des impuretés  $\text{Fe}^{3+}$  de surface par le lithium. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

Il faut noter que ce même type de phénomène a récemment été reporté dans quelques travaux [19,29,34] pour des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  où des impuretés avaient été détectées.

### III-2. Evolution du spectre Fe 2p de $\text{LiFePO}_4$ : processus rédox

La Figure 2-23 présente les spectres Fe 2p de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) de départ (brute), de l'électrode en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

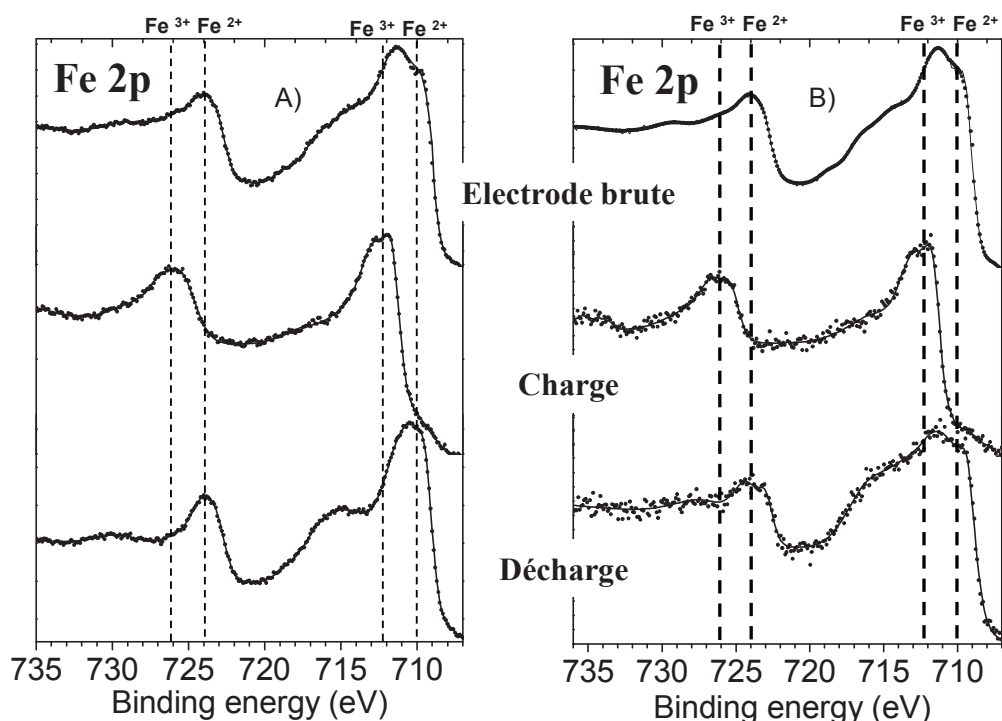


Figure 2-23 : Spectres Fe 2p de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  (hydr), et ceux obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  (A) et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  (B).

Le spectre de l'électrode brute est similaire au spectre du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) présenté Figure 2-7.

A l'état chargé, les spectres Fe 2p des deux accumulateurs sont très similaires. Ils présentent des composantes  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  et  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  à des énergies de liaison de 712 eV et 726 eV respectivement. Ces énergies de liaison sont caractéristiques des cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{FePO}_4$  [35, 36]. Aucun épaulement n'est

visible vers 710 eV ce qui signifie qu'en surface des électrodes 100% du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  est oxydé en  $\text{FePO}_4$ .

A l'état déchargé, les spectres Fe 2p des deux accumulateurs sont différents. Pour l'accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$ , les pics principaux des composantes Fe  $2p_{3/2}$  et Fe  $2p_{1/2}$  n'ont pas la même allure que ceux observés sur l'électrode brute : ils sont plus fins et plus symétriques. Le spectre Fe 2p ressemble à celui du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) étudié précédemment (*c.f.* §II-2.2 ). Il semble donc que les impuretés  $\text{Fe}^{3+}$  identifiées sur le matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) « se réduisent » au moment de la décharge face au lithium ce qui pourrait être à l'origine de l'excédent de capacité observé. Avec la relithiation, un réarrangement de la surface des particules (par élimination des défauts et des clusters  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) semble possible pour retrouver une structure  $\text{LiFePO}_4$  parfaitement stœchiométrique. Ceci est en accord avec les observations de C. Masquelier *et al.* [29] qui ont observé avec un plus grand nombre de défauts de surface une capacité supplémentaire plus importante au moment de la ré-intercalation du lithium dans la structure olivine (décharge).

Pour l'accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  le spectre Fe 2p observé à l'état déchargé ressemble à celui de l'électrode brute. Une légère déformation de la composante Fe  $2p_{3/2}$  est visible et est attribuée à la proximité du pic F 1s (685 eV) dont le pic de perte d'énergie ( pic parasite qui s'étend vers les hautes énergies de liaison) vient perturber le pic Fe  $2p_{3/2}$ . La « réduction » des impuretés est impossible par manque de lithium dans  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  car la totalité du lithium réinséré lors de la décharge est issu de l'oxydation de  $\text{LiFePO}_4$  en  $\text{FePO}_4$  lors de la charge.

En résumé, la nature de l'électrode négative influe sur les processus rédox mis en jeu lors du 1<sup>er</sup> cycle en surface de l'électrode positive.

### III-3. Interface électrode positive / électrolyte

La Figure 2-24 présente l'évolution du pourcentage du signal du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  par rapport au signal XPS global mesuré à la surface de l'électrode positive des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFePO}_4 // \text{graphite}$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

Ce pourcentage est obtenu en sommant les composantes du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  des spectres des différents éléments. En surface de l'électrode brute, le matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  ne représente finalement que 33 % atomique de la totalité des espèces. Les 67% restants sont attribués au carbone de coating des particules, au noir de carbone et au liant utilisés pour le composite d'électrode et aux espèces hydrocarbonées et oxygénées adsorbées à la surface de l'électrode.

Nous observons que quantitativement, le pourcentage de matériau actif observé par XPS passe de 33% à 28% en fin de décharge pour  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle. Nous pouvons donc dire que la présence d'espèces déposées à la surface des électrodes positives de  $\text{LiFePO}_4$  fait décroître le signal du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  de seulement 15 %. Notons que dans des travaux antérieurs menés dans notre équipe, dans des conditions similaires de cyclage pour un accumulateur  $\text{LiCoO}_2 // \text{Graphite}$ , une décroissance de 75% du signal de  $\text{LiCoO}_2$  a été observée à la surface d'électrode. Ceci traduit une quantité beaucoup plus faible d'espèces déposées sur les électrodes contenant le phosphate  $\text{LiFePO}_4$ .

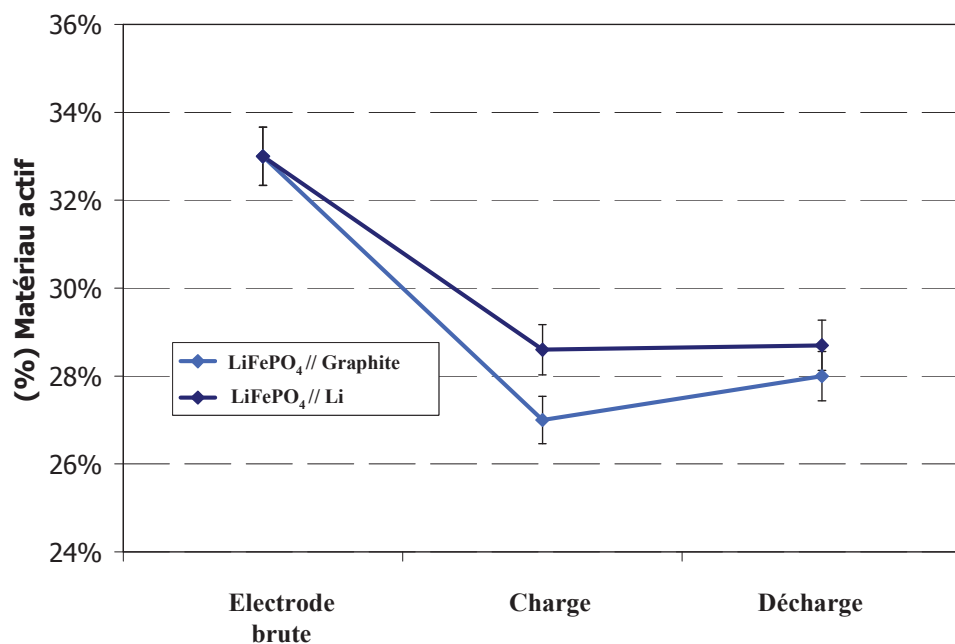
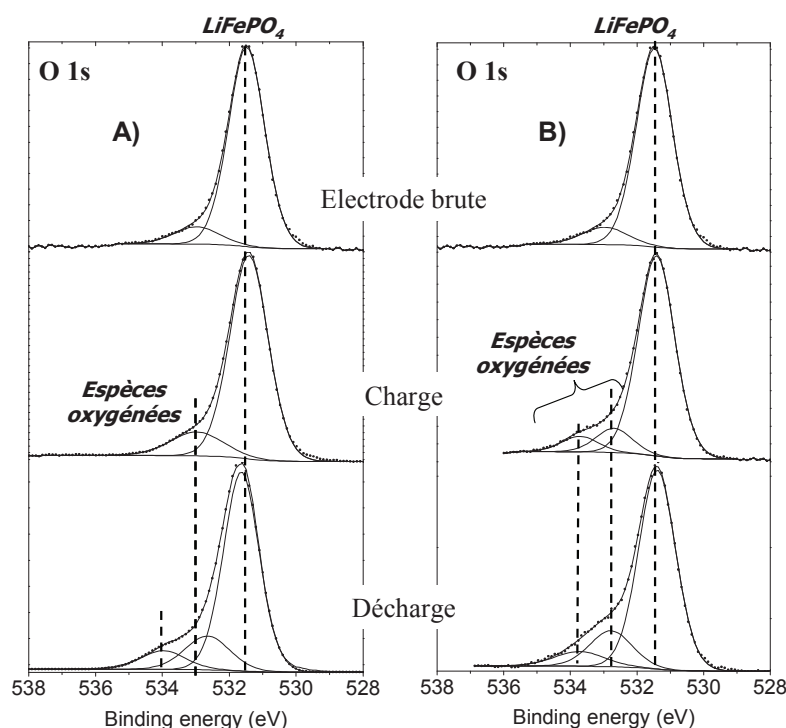


Figure 2-24 : Evolution du pourcentage du signal XPS du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

La Figure 2-25 permet la comparaison des spectres O 1s de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) brute, et ceux obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

Le spectre O 1s de l'électrode brute présente un pic principal à une énergie de liaison de 531,4 eV, attribuée au matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  comme vu précédemment dans la partie II-2.1.

Les spectres O 1s des électrodes obtenus en fin de charge et de décharge ont leurs composantes vers les hautes énergies de liaison légèrement plus importantes que celles observées sur l'électrode brute. Cela traduit le dépôt à l'interface électrode / électrolyte de faibles quantités de nouvelles espèces oxygénées provenant de la dégradation de l'électrolyte au cours du cycle.



**Figure 2-25 : Spectres O 1s de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  (hydr), et ceux obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  (A) et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  (B).**

Cependant, aucune différence significative sur les spectres O 1s des électrodes obtenues en fin de charge et de décharge, en fonction de la nature de l'électrode négative, n'est observée. La composante à 531,4 eV attribuée au matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) reste la composante majoritaire. La Figure 2-26 permet d'observer que sur des électrodes positives d'accumulateurs  $\text{LiCoO}_2 // \text{Graphite}$  dans des conditions similaires de cyclage avec des électrolytes comparables, la composante du matériau actif  $\text{LiCoO}_2$  devient minoritaire sur le spectre O 1s dès la fin de la première charge à un

potentiel de fin de charge de 4,2 V. La quantité d'espèces oxygénées déposées à la surface de l'électrode positive contenant du  $\text{LiFePO}_4$  est donc bien inférieure à celle observée sur des électrodes positives contenant  $\text{LiCoO}_2$

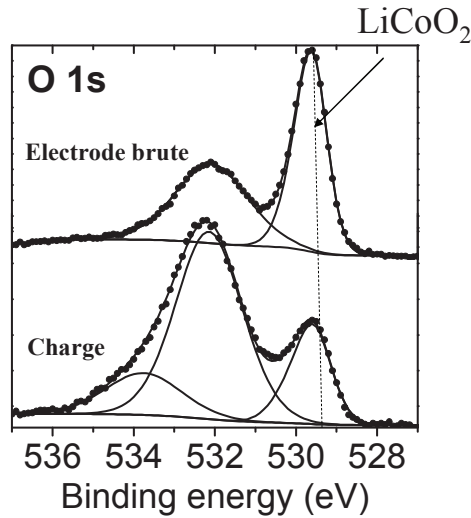
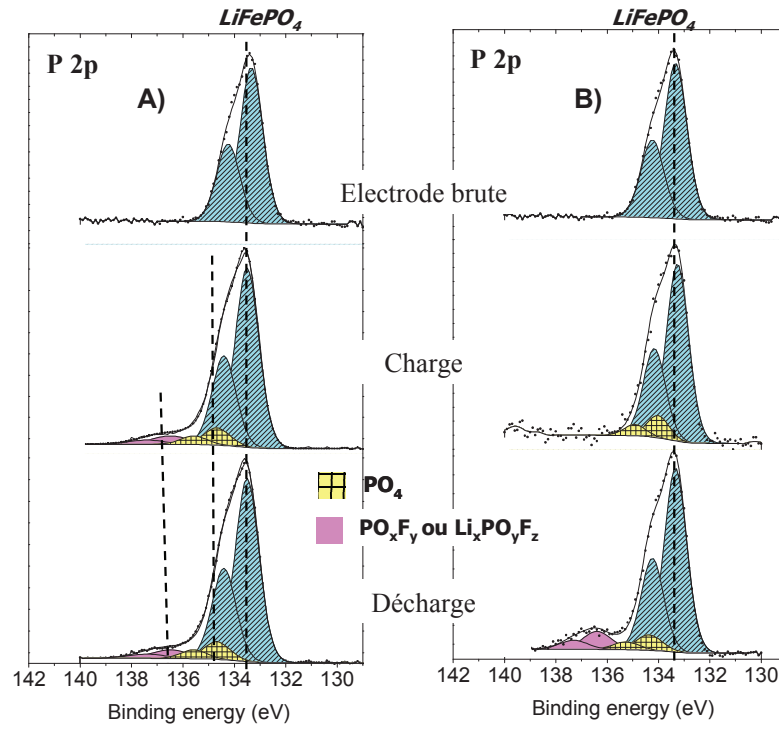


Figure 2-26 : Spectres O 1s de l'électrode positive  $\text{LiCoO}_2$  brute et celui observé sur l'électrode chargée du 1<sup>er</sup> cycle.

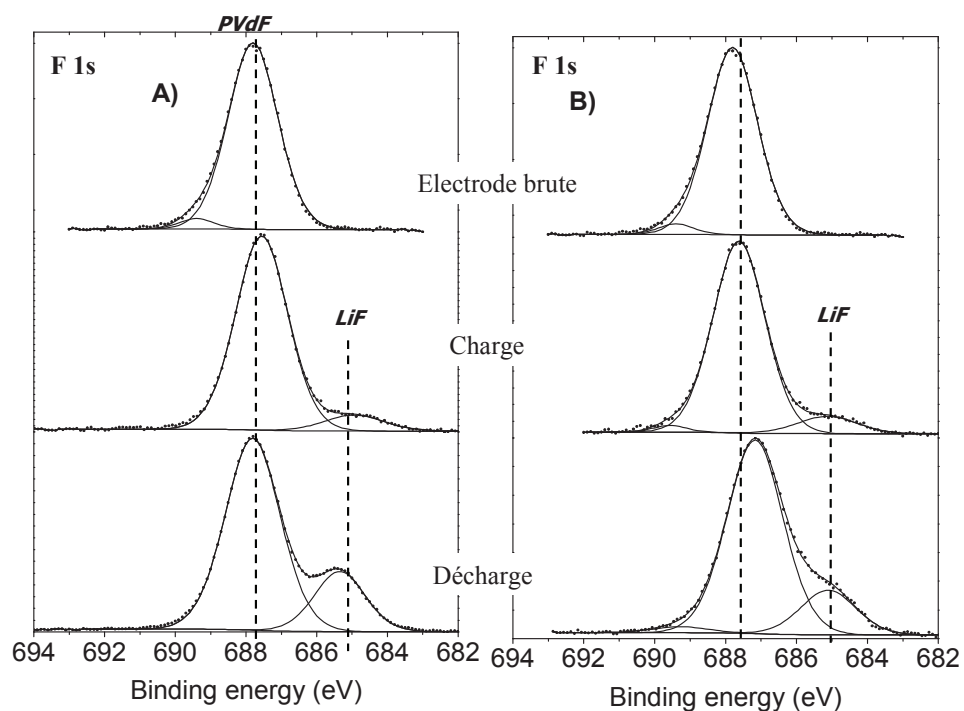
Le spectre P 2p de l'électrode brute, présenté sur la Figure 2-27, montre le doublet du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  avec sa composante P 2p<sub>3/2</sub> à 133,4 eV. Après la charge et la décharge, les spectres P 2p présentent de nouvelles composantes avec des énergies de liaison de 134 eV et 135 eV. Ces nouvelles espèces observées à la surface de l'électrode positive proviennent de la décomposition du sel  $\text{LiPF}_6$  de l'électrolyte [37]. Ces produits de décomposition contiennent d'autres phosphates (groupements  $\text{PO}_4$ ), donnant la signature à 134 eV, et des phosphates partiellement fluorés, de type  $(\text{PO}_x\text{F}_y)$  ou  $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  [38] à l'origine de la signature à 135 eV. On remarque qu'à la fin de la décharge la composante associée aux fluorophosphates  $\text{PO}_x\text{F}_y$  est légèrement plus importante dans le cas de l'accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  comparativement à l'accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$ .



**Figure 2-27 : Spectres P 2p de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  (hydr), et ceux obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  (A) et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  (B).**

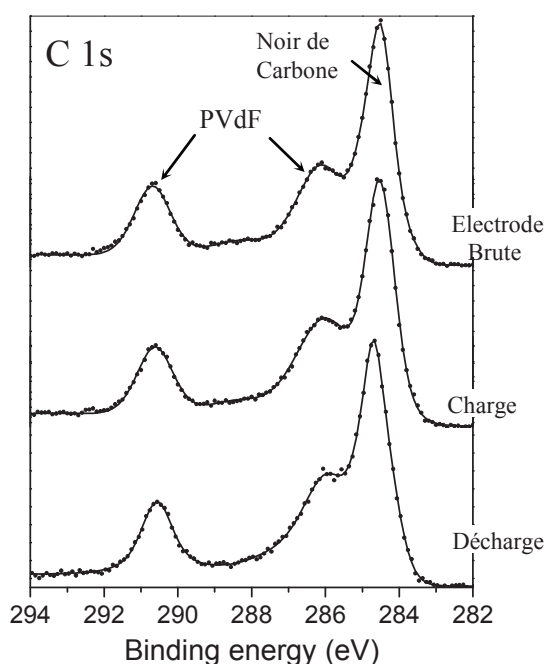
Enfin, les spectres de F 1s (Figure 2-28) indiquent le dépôt d'espèces de type fluorure de lithium LiF au cours du 1<sup>er</sup> cycle de l'ordre de 4% en charge et 9 % en décharge.





**Figure 2-28 : Spectres F 1s de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  (hydr), et ceux obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  (A) et  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  (B).**

L'examen des composantes du pic C 1s (Figure 2-29) indique très peu d'évolution au cours du 1<sup>er</sup> cycle. La présence de PVdF dans le milieu, avec les signatures XPS de  $\text{CH}_2$  et  $\text{CF}_2$  à 286,4 eV et 290,9 eV, empêche l'observation d'éventuelles fluctuations d'espèces carbonées (en particulier carbonatées) au cours du cycle.



**Figure 2-29 : Spectres C 1s de l'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> (hydr), et ceux obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge de l'accumulateur LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.**

En résumé, nous pouvons donc conclure que l'interface qui se forme à la surface de l'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> au cours du 1<sup>er</sup> cycle a une épaisseur très inférieure à la profondeur d'analyse XPS, soit 5 nm. Elle est composée d'espèces issues de la dégradation à la fois du sel LiPF<sub>6</sub> et des solvants de l'électrolyte. Nous ne constatons que de légères différences de cette couche interfaciale lorsque l'électrode négative de l'accumulateur est du lithium ou du graphite. Enfin, nous ne constatons pas de différence majeure entre la composition de cette couche après la 1<sup>ère</sup> charge ou 1<sup>ère</sup> décharge.

### III-4. Caractérisation de la SEI à la surface de l'électrode de graphite

Dans cette étude, nous nous sommes focalisé seulement sur l'analyse de la surface de l'électrode de graphite et non sur celle du lithium, notre but étant de comprendre les mécanismes de vieillissement d'accumulateurs « réels »  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

La Figure 2-30 présente les spectres C 1s et O 1s de l'électrode de graphite de départ (brute) et ceux obtenus à la surface de la même électrode négative en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle de l'accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

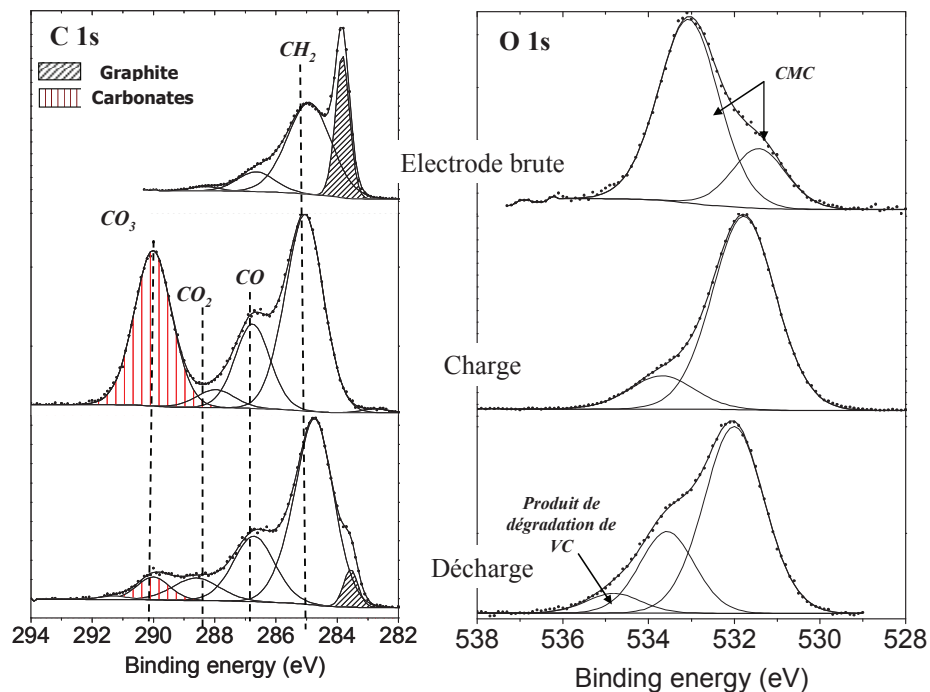


Figure 2-30 : Spectres C 1s et O 1s de l'électrode négative de graphite brute et ceux obtenus à la surface de l'électrode négative en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle de l'accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$

Le spectre C 1s de l'électrode brute est constitué de 4 composantes. Le pic fin (hachuré) vers 284 eV est attribué au graphite, la composante vers 285 eV aux contaminations hydrocarbonées ainsi qu'au liant SBR. Les deux autres à 286,4 eV et 288,2 eV sont respectivement attribuées aux environnements C-O et CO<sub>2</sub> de la CMC. A la fin de la 1<sup>ère</sup> charge la composante de graphite a quasiment disparu de la surface de l'électrode négative. Ceci est la preuve d'un recouvrement de l'électrode par de nouvelles espèces formant la SEI, d'une épaisseur supérieure à la profondeur

d'analyse de l'XPS (5 nm). L'augmentation des composantes CO et CO<sub>2</sub> est observée ainsi que l'apparition d'une nouvelle composante vers 290 eV et attribuée à des liaisons de type CO<sub>3</sub> (espèces carbonatées). Ces observations révèlent un dépôt d'espèces de type Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et / ou ROCO<sub>2</sub>Li à la surface de l'électrode [39] résultant de la décomposition des solvants EC, PC et / ou DMC par de nombreux mécanismes décrits dans la littérature [38, 40, 41, 42].

A la fin de la décharge du 1<sup>er</sup> cycle, nous observons une réapparition de la composante de graphite et une forte diminution de la composante caractéristique des espèces carbonatées. Ce phénomène de « respiration » de la SEI a été observé à de nombreuses reprises et s'explique par la redissolution partielle des carbonates au moment de la décharge [37, 43].

Le spectre O 1s de l'électrode brute se désomme en deux composantes associées aux oxygènes de la CMC. En fin de charge, les deux composantes à ~ 532 eV et 533,5 eV non attribuables à la CMC comme sur l'électrode brute sont en accord avec le dépôt de sels carbonatés de type Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et / ou ROCO<sub>2</sub>Li à la surface de l'électrode [44] comme déduit de l'analyse des spectres C 1s. La composante de faible intensité ~ 534,5 eV est attribuée au produit de dégradation de l'additif VC comme établi lors de travaux antérieurs au laboratoire [36]. La non observation de cette composante en fin de charge peut être expliquée par la très grande quantité d'espèces carbonatées (66%) qui masquent ou recouvrent ce produit de dégradation.

Les spectres P 2p et F 1s (non présentés) indiquent la présence d'espèces supplémentaires telles que le fluorure de lithium LiF ou des espèces phosphatées. La Figure 2-31 permet d'observer l'évolution de ces espèces au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

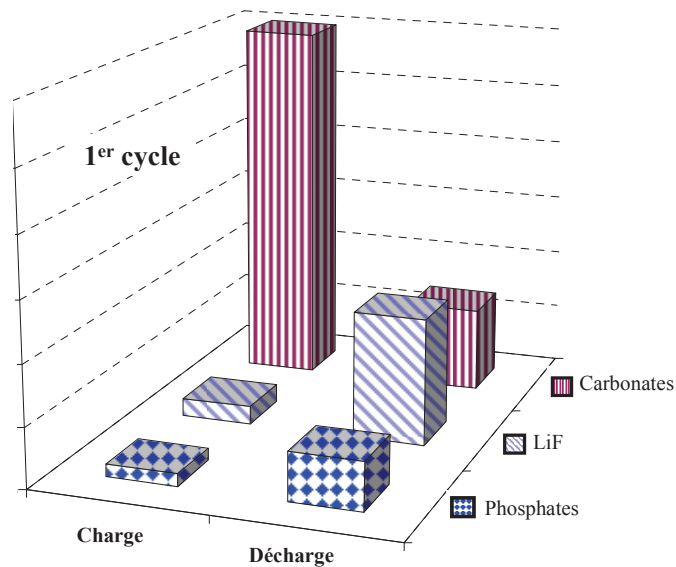


Figure 2-31 : Evolution de la quantité des espèces carbonatées, LiF et phosphates observées à la surface de l'électrode négative durant le 1<sup>er</sup> cycle de l'accumulateur LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.

Nous constatons donc que la dissolution des espèces carbonatées au cours de la décharge est accompagnée d'une augmentation de la quantité des espèces LiF et phosphates.

#### IV- Etudes des mécanismes de vieillissement dans les accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // graphite après un long cyclage

Les premiers travaux portant sur l'étude des mécanismes de vieillissement des accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite (électrolyte gel) en pile bouton furent menés par Striebel et *al.* en 2003 [45]. Sur la base de diagnostics électrochimiques post-mortem, ces auteurs suggèrent que les baisses de performances sont majoritairement liées à des réactions parasites qui consomment du lithium et augmentent la résistance interfaciale de l'électrode négative.

Ultérieurement, cette même équipe [46] observa que le vieillissement de cellules LiFePO<sub>4</sub> // Graphite était fortement lié à la nature du sel LiPF<sub>6</sub> ou LiBOB utilisé, une perte de capacité deux fois plus importante étant constatée avec le sel LiPF<sub>6</sub>. De plus, ces auteurs identifièrent des particules de Fe à la surface de l'électrode de graphite par imagerie en microscopie en transmission et spectroscopie Raman et proposèrent un mécanisme de formation continue d'une SEI catalysé par le Fe dissous dans l'électrolyte puis déposé à la surface de l'électrode négative. Ce phénomène de dissolution du fer dans

les accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  fut également discuté par d'autres équipes [47, 48] qui lui accordèrent soit un rôle majeur dans les mécanismes de vieillissement soit au contraire un rôle plus mineur dans les travaux plus récents [48]. D'autres origines possibles à la dégradation des performances ont été suggérées tels que des problèmes de mouillabilité de l'électrode positive ou des pertes de matériau actif [49, 50].

Très récemment, l'étude d'éléments spiralés  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  par des analyses de capacités incrémentales sur plus de 600 cycles a permis à Dubarry et *al.* [51] de conclure comme les premières études que le vieillissement était principalement associé à la formation continue d'une SEI consommant du lithium actif à la surface de l'électrode de graphite, renforcée par de récents travaux menés par l'équipe de Liu [52].

Les travaux concernant l'influence de la température sur les mécanismes de vieillissement des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  sont moins nombreux [53], bien qu'il soit établi qu'une température supérieure à 50 °C accélère la dégradation des performances électrochimiques. Afin d'améliorer la connaissance de ces mécanismes de vieillissement nous avons entrepris une étude détaillée par XPS de l'évolution des électrodes d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  après de longs cyclages. L'intérêt de cette technique est de permettre de suivre à la fois l'évolution du processus rédox  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  et celle de la nature et de la composition des couches interfaciales. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence de la température et à celle de l'additif VC (carbonate de vinylène) connu pour améliorer la qualité des couches interfaciales

#### **IV-1. Influence de la température**

Dans une première partie nous allons comparer l'évolution des surfaces des électrodes positives et négatives d'accumulateurs en format pile bouton  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  après 200 cycles à température ambiante et à 60°C. Les analyses XPS nous permettent de différencier les états d'oxydation du fer dans  $\text{LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et  $\text{FePO}_4$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) à la surface du matériau d'électrode. Afin d'examiner l'homogénéité de ces états d'oxydation au sein de l'électrode positive, deux surfaces ont été comparées : celle côté électrolyte et celle côté collecteur de courant (feuillard). Enfin, nous caractériserons l'évolution des interfaces électrode / électrolyte à la fois sur l'électrode positive et négative.

#### IV-1.1 Capacité réversible

La Figure 2-32 présente l'évolution de la capacité réversible au cours du cyclage d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  à température ambiante et à  $60^\circ\text{C}$ . Les 50 premiers cycles galvanoplastiques ont été effectués à un régime de C/10 (une charge en 10h) tandis que les 150 autres ont été effectués à un régime de C/5.

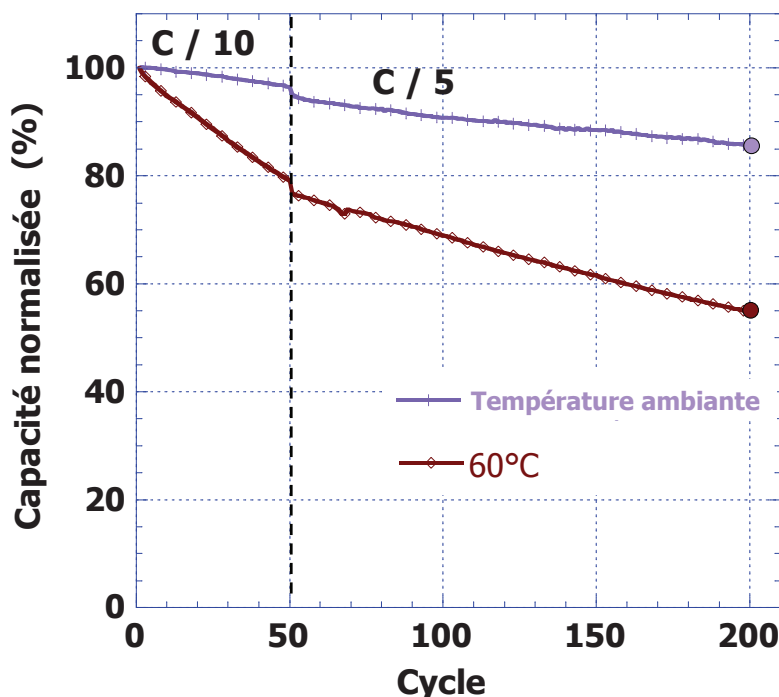


Figure 2-32 : Capacité normalisée d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{graphite}$  durant le cyclage.

La perte de capacité observée à  $60^\circ\text{C}$  est plus importante qu'à température ambiante. En effet, la perte de capacité à la fin des 200 cycles est de 14% de la capacité initiale pour le cyclage à température ambiante alors qu'elle est de 45% pour celui à effectué à  $60^\circ\text{C}$ . Cette observation est en accord avec les travaux reportés dans la littérature [53, 49].

Des analyses XPS sur les électrodes positive et négative ont été menées après les 200 cycles à température ambiante et à  $60^\circ\text{C}$ . Elles ont été comparée à celles réalisé sur l'électrode brute et celles obtenues après le 1<sup>er</sup> cycle.

#### IV-1.2 Spectres Fe 2p de LiFePO<sub>4</sub> : processus rédox

La Figure 2-33 présente les spectres Fe 2p obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle et du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et à 60°C d'accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.

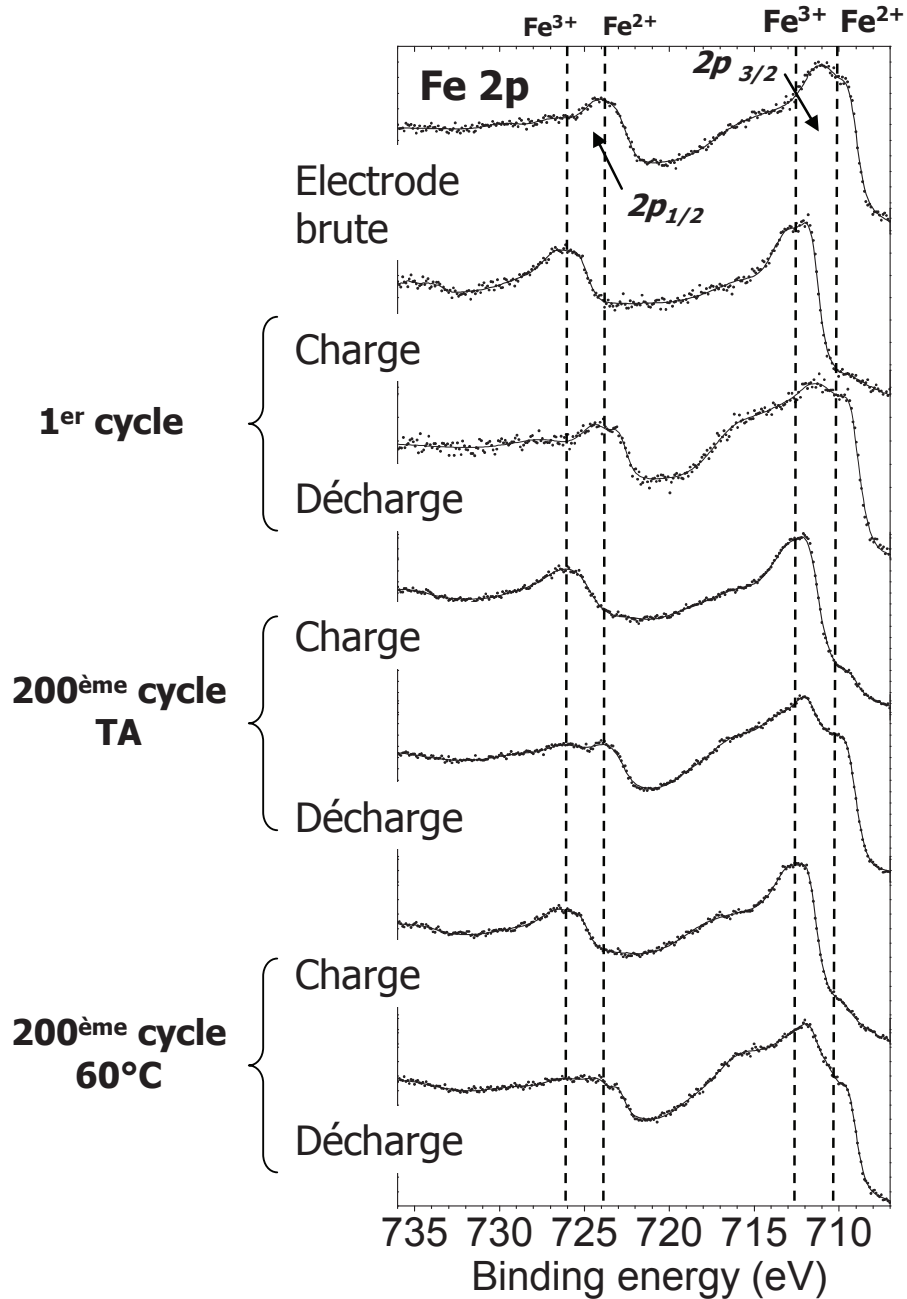


Figure 2-33 : Spectres Fe 2p obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de charge et de décharge du 1<sup>er</sup> cycle et du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et à 60°C d'accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.



A la fin de la charge tous les spectres Fe 2p sont très similaires. Comme vu précédemment dans la partie III-2, ils présentent des composantes Fe 2p<sub>3/2</sub>, et Fe 2p<sub>1/2</sub> à des énergies de liaison respectives de 712 eV et 726 eV, caractéristiques des cations Fe<sup>3+</sup> dans FePO<sub>4</sub> [54, 36]. Seul un très léger épaulement est visible sur le pic principal de la composante Fe 2p<sub>3/2</sub> vers 710 eV ce qui signifie qu'au cours du 1<sup>er</sup> ou du 200<sup>ème</sup> cycle, en surface des électrodes, quasiment 100% du matériau actif LiFePO<sub>4</sub> est oxydé en FePO<sub>4</sub>.

A la fin de la décharge, des différences significatives sont observées. La Figure 2-34 A) qui présente une superposition de ces spectres après une soustraction de la ligne de base, permet de mieux visualiser ces différences. Ainsi, nous observons très clairement une évolution du maximum de la composante Fe 2p<sub>3/2</sub> de 710 eV vers 712 eV. Ce changement plus important après 200 cycles à 60°C correspond à la présence d'une contribution Fe<sup>3+</sup> (qui peut être observée sur les composantes Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub>), révélant la présence de la phase FePO<sub>4</sub> à la fin de la décharge au moins en surface des particules.

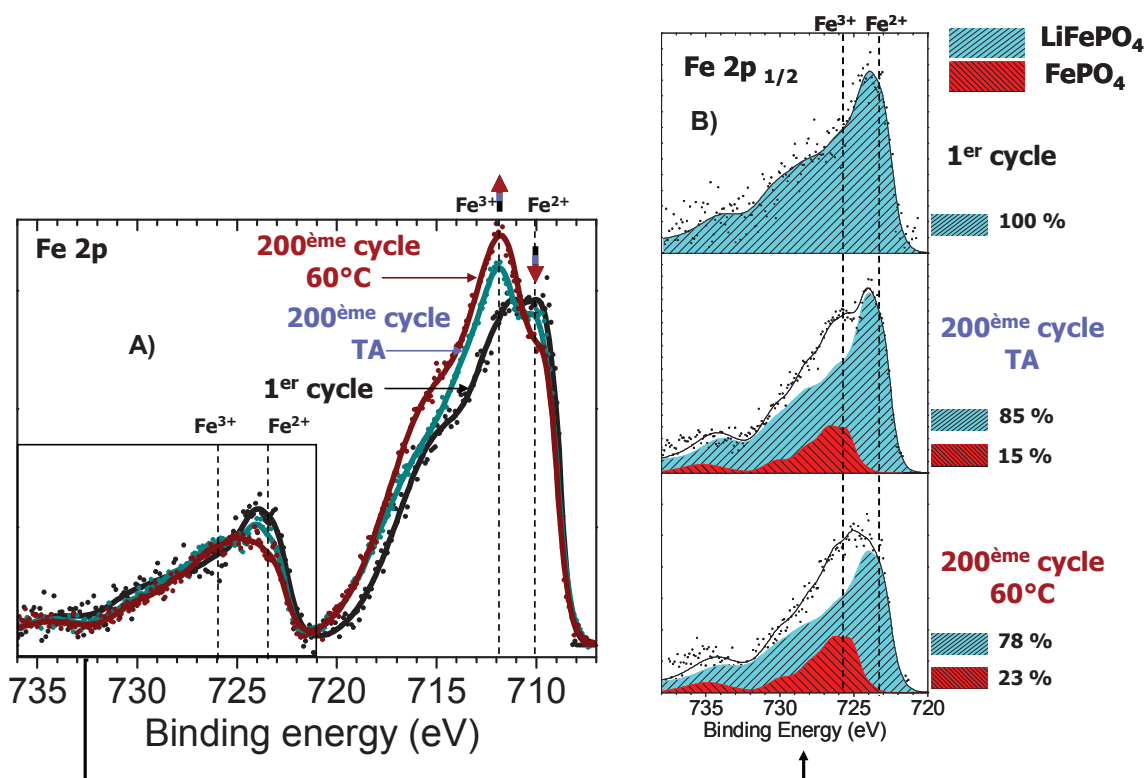


Figure 2-34 : A) Superposition des spectres Fe 2p dont la ligne de base a été soustraite, obtenus à l'état déchargé après les 1<sup>er</sup> et 200<sup>ème</sup> cycles à température ambiante (TA) et 60°C. B) Quantification de FePO<sub>4</sub> à la surface de l'électrode positive après 1<sup>er</sup> et 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et 60°C.

Dans le but de quantifier la quantité de phase  $\text{FePO}_4$  résiduelle, nous avons dessommé, comme le montre la Figure 2-34 B) la composante  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  avec deux spectres « référence » :  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ . Pour une quantification précise seule la composante  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  a été choisie car la composante  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  peut être perturbée par la présence du spectre  $\text{F } 1s$  se trouvant à une énergie de liaison voisine de celle de la composante  $\text{Fe } 2p_{3/2}$ . Comme indiqué sur la Figure 2-34 B) la contribution de la composante  $\text{FePO}_4$  représente 15% et 23 % après 200 cycles respectivement à température ambiante et  $60^\circ\text{C}$  mettant en évidence que la quantité de  $\text{FePO}_4$  résiduel à la fin de la décharge est plus importante à  $60^\circ\text{C}$ . Notons que ces valeurs sont données avec une précision de quelques pourcents.

Ces résultats mettent en évidence que les processus rédox du matériau actif de l'électrode positive sont un bon indicateur des mécanismes de vieillissement observés par ailleurs avec les pertes de capacités.

Une expérience intéressante et complémentaire a été de comparer les spectres XPS obtenus à la surface se situant face à l'électrolyte avec ceux obtenus sur une surface se situant face au collecteur de courant (feuillard) comme présenté sur la Figure 2-35. La surface « côté collecteur de courant » (2) est accessible après un arrachement du collecteur de courant sous atmosphère contrôlée juste avant l'analyse XPS comme le présente la Figure 2-36.

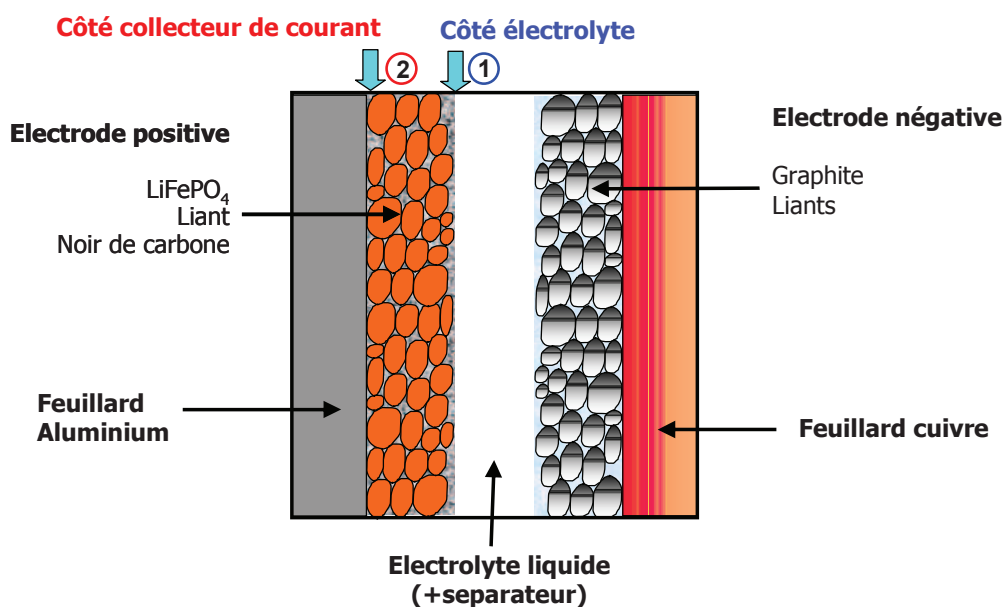


Figure 2-35 : Schéma d'un accumulateur Li-ion  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ . (1) et (2) indiquent les deux surfaces de l'électrode positive sur lesquelles les spectres XPS  $\text{Fe } 2p$  vont être comparées. (1) est la surface « côté électrolyte » et (2) est la surface côté collecteur de courant accessible par un arrachement du collecteur de courant.

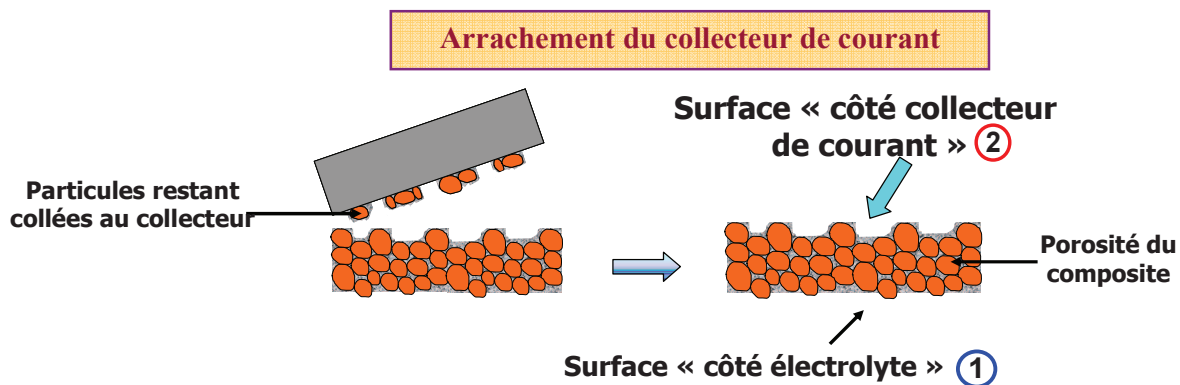


Figure 2-36 : Schéma présentant le protocole d'accès à l'analyse de la surface «côté collecteur de courant » (2).

Il est à noter que cet arrachement est possible au moment de l'analyse XPS par le collage de l'électrode au plot (utilisé pour l'analyse XPS) par la surface « côté électrolyte ».

En utilisant le caractère d'analyse d'extrême surface de l'XPS (profondeur d'analyse inférieure à 5 nm), il est possible d'étudier séparément les deux surfaces. Il est à noter que c'est la surface « côté électrolyte » (1) que nous avons analysée dans cette étude jusqu'à présent.

La Figure 2-37 montre les spectres Fe 2p obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » (1) et « côté collecteur de courant » (2) des électrodes  $\text{LiFePO}_4$  en fin de charge du 1<sup>er</sup> et 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante et à 60°C.

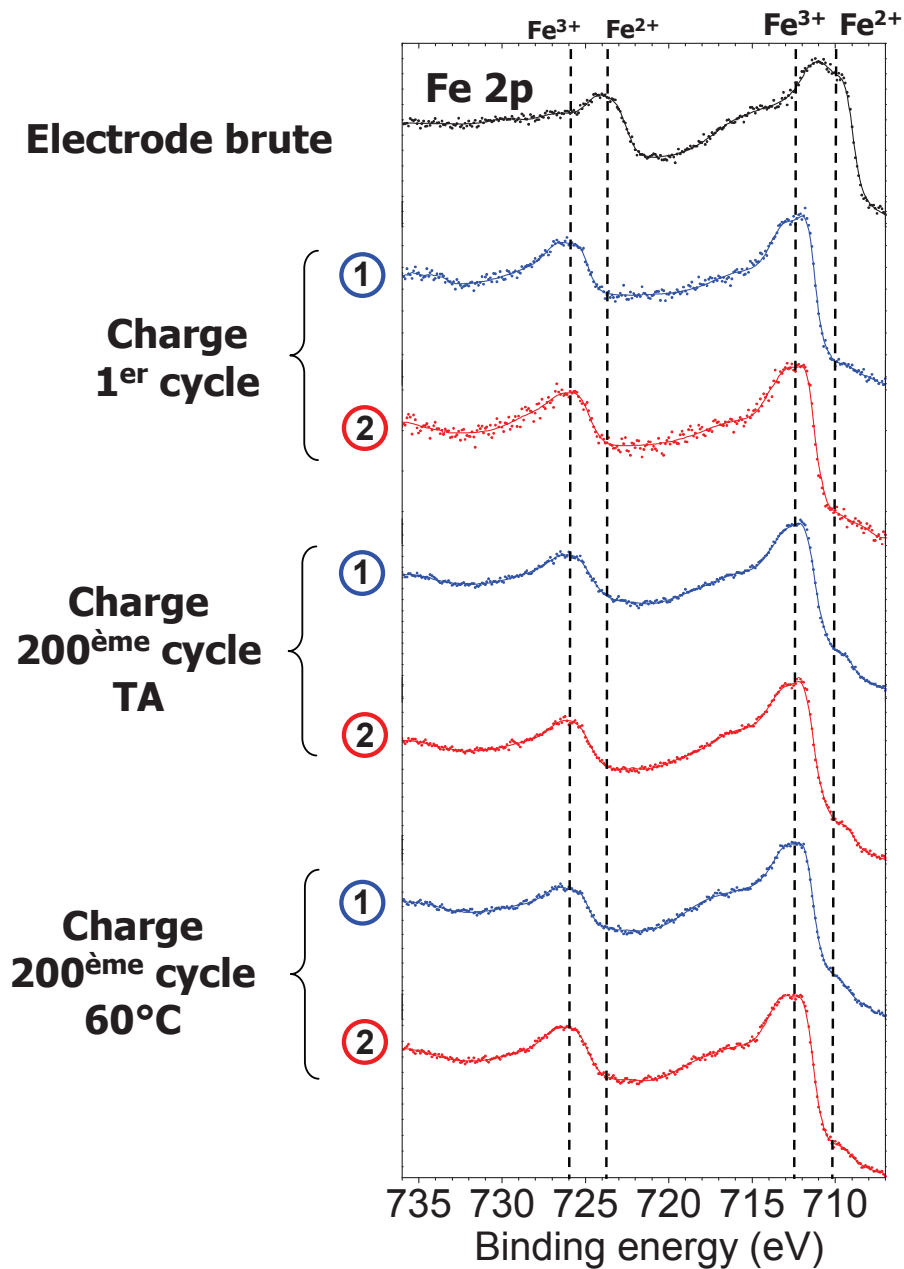


Figure 2-37 : Spectres Fe 2p obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » (1) et « côté collecteur de courant » (2) des électrodes LiFePO<sub>4</sub> en fin de charge du 1<sup>er</sup> et 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante et 60°C d'accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.

Tous les spectres Fe 2p des électrodes en fin de charge sont similaires. Ils présentent tous la signature de FePO<sub>4</sub> (Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub> à des énergies de liaison respectives de 712 eV et 726 eV). Le même léger épaulement vers 710 eV, révélant une petite proportion de Fe<sup>2+</sup> comme précisé précédemment, est observé à la fois sur la surface « côté électrolyte » et « côté feuillard » pour les accumulateurs ayant cyclé 200 fois à température ambiante et à 60°C. Ces observations prouvent que la désinsertion du lithium se fait de manière homogène au sein de l'électrode positive.

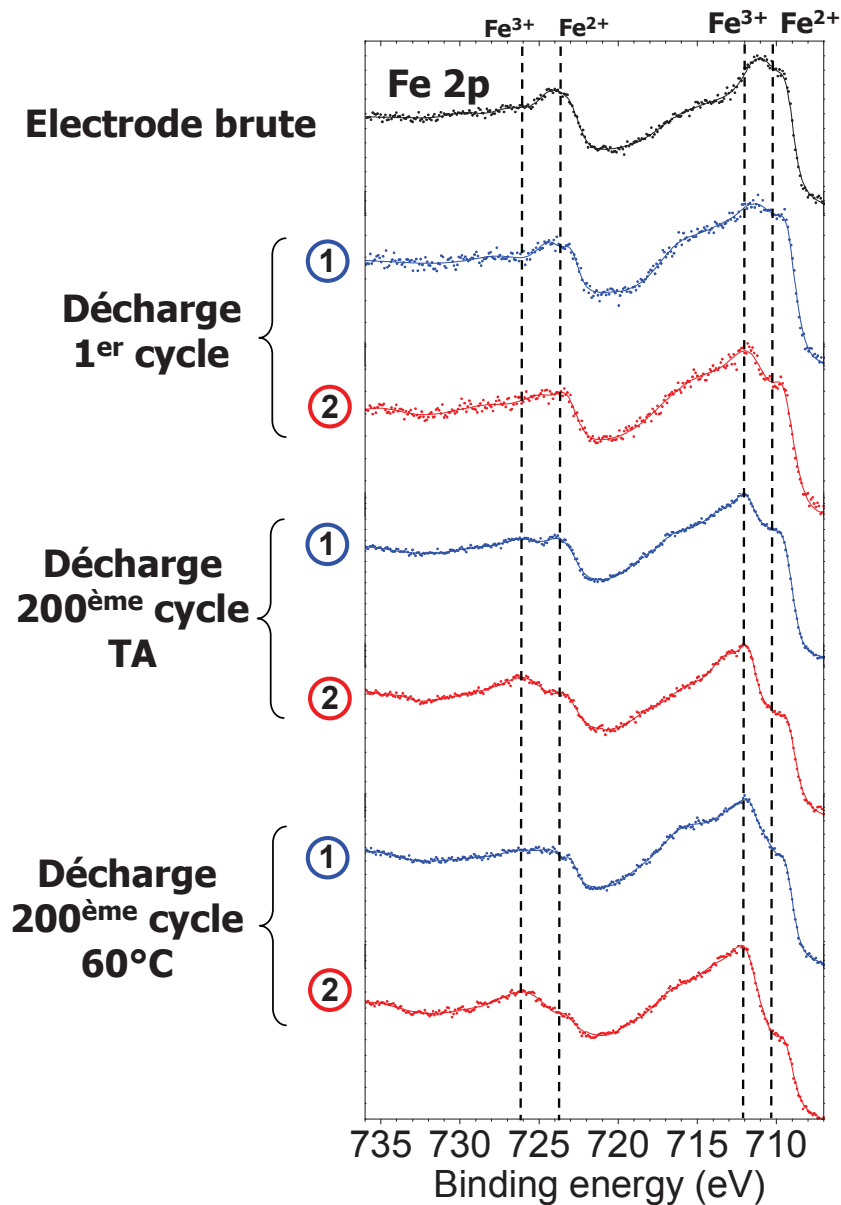


Figure 2-38 : Spectres Fe 2p obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » (1) et « côté collecteur de courant » (2) des électrodes  $\text{LiFePO}_4$  en fin de décharge du 1<sup>er</sup> et 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante et 60°C d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

La Figure 2-38 présente les mêmes spectres mais en fin de décharge. A la fin du 1<sup>er</sup> cycle, des différences sont observées entre les spectres Fe 2p des 2 surfaces analysées. Une quantité de  $\text{FePO}_4$  résiduelle est observée sur la surface « côté collecteur de courant » (2). Cette quantité est plus importante après 200 cycles et encore plus importante à 60°C. L'ensemble des quantifications de  $\text{FePO}_4$  est donné par la Figure 2-39 : 8% après le 1<sup>er</sup> cycle, 30% et 44% après 200 cycles à température ambiante et 60°C sur la surface « coté collecteur de courant » (2) à comparer avec 0%,

15 % et 23 % respectivement observés sur la surface « côté électrolyte » (1). Notons que ces différents pourcentages sont donnés avec une marge d'erreur de l'ordre de 5%.

Il est important de noter ici que les pourcentages de  $\text{FePO}_4$  obtenus par spectroscopie Mössbauer sont de 29 % et 34 % après 200 cycles respectivement à température ambiante et 60°C. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par XPS sur la surface « côté collecteur de courant » (2).

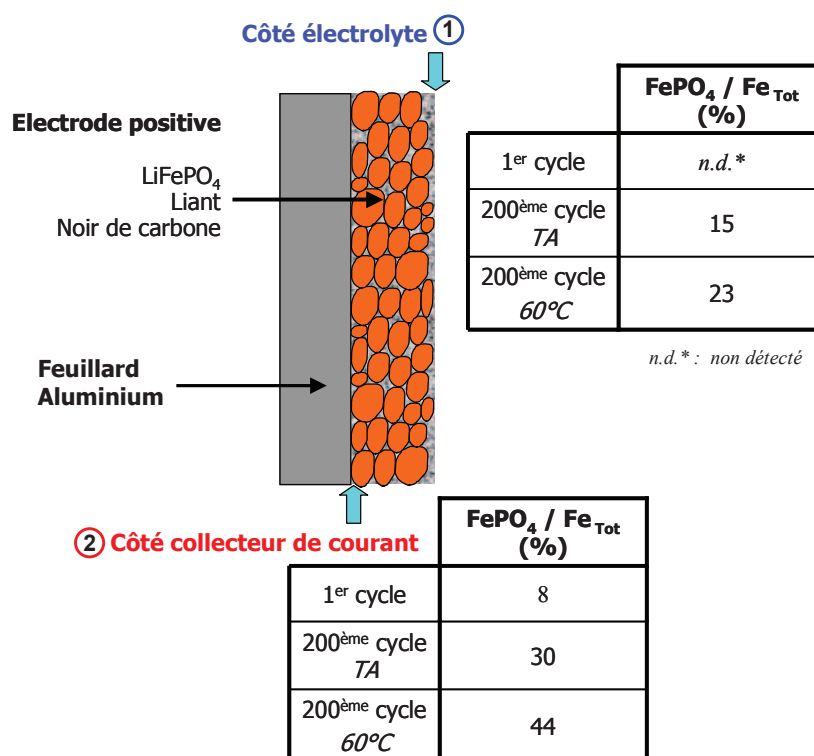


Figure 2-39 : Schéma de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  avec le pourcentage de  $\text{FePO}_4$  déduit des spectres Fe 2p à la fin de la décharge du 1<sup>er</sup> cycle du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et 60°C sur les surfaces « côté électrolyte (1) et « côté collecteur de courant » (2) d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

Nous remarquons d'une part, que le pourcentage de  $\text{FePO}_4$  est systématiquement plus important sur la surface « côté collecteur de courant » (2) que sur la surface « côté électrolyte » (1) et qu'il est plus important après le cyclage à 60°C.

En fait, il n'est pas étonnant de voir que l'électrode  $\text{LiFePO}_4$  ne soit pas totalement relithiée en fin de décharge, et l'observation d'une petite quantité de  $\text{FePO}_4$  était attendue. En effet, au cours de la 1<sup>ère</sup> charge de l'accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  la réaction suivante se produit au niveau de l'électrode positive :



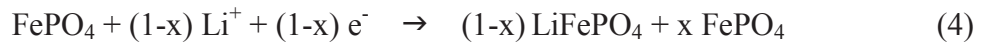
Les ions  $\text{Li}^+$  et les électrons sont simultanément transférés à l'électrode négative respectivement via l'électrolyte et le circuit extérieur. Cependant une petite proportion  $x$  d'ions  $\text{Li}^+$  et d'électrons est consommée pour former la SEI à la surface de l'électrode négative de graphite de manière irréversible donnant ainsi la capacité irréversible observé au 1<sup>er</sup> cycle :



C'est donc une proportion réduite  $(1-x)$  d'ions  $\text{Li}^+$  qui est véritablement insérée dans l'électrode négative de graphite, il est à noter que cela est pris en compte dans l'équilibrage des accumulateurs (choix des masses respectives des matériaux actifs d'électrode positive et négative) :



Par conséquent, au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge de l'accumulateur, seule une proportion réduite d'ions  $\text{Li}^+$  est réinsérée dans l'électrode positive



Il est à noter que ce mécanisme simplifié ne tient pas compte de la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode positive ni d'une dissolution partielle de la SEI au moment de la 1<sup>ère</sup> décharge. Cependant il montre bien qu'une certaine quantité de  $\text{FePO}_4$  est attendue au sein de l'électrode positive de  $\text{LiFePO}_4$  après la 1<sup>ère</sup> décharge.

Nos résultats montrent une quantité résiduelle de  $\text{FePO}_4$  très différente entre la surface côté électrolyte (1) et la surface côté collecteur de courant (2). Nous mettons donc en évidence une hétérogénéité de l'état de charge du matériau actif (théoriquement déchargé) qui n'existe pas en fin de charge. Cela implique que certaines particules de  $\text{LiFePO}_4$  qui se sont normalement délithiées (au moment de la charge ne se relithient pas lors de la décharge suivante.

En résumé, alors que la désinsertion du lithium s'effectue de manière homogène au sein du composite de l'électrode positive, une hétérogénéité dans la réinsertion du lithium est mise en évidence. Il est à noter qu'une désintercalation hétérogène au sein d'électrode  $\text{LiFePO}_4$  a déjà été mise en évidence dans des travaux de Liu *et al.* utilisant de la micro diffraction synchrotron [55]. Cependant dans leur cas le phénomène a été observé au cours de la charge avec des régimes élevés (18C). Dans notre cas, ce phénomène est observé au cours de la décharge à de faibles régimes (C/5, C/10). Par ailleurs, Fongy *et al.* ont montré que des limitations de cinétiques d'ordre ionique et électronique au cours des décharges à régime élevé peuvent être attribuées à des caractéristiques de formulation de

l'électrode LiFePO<sub>4</sub> (épaisseur, porosité) [56]. Cependant, dans notre cas, la réinsertion non uniforme des cations de Li<sup>+</sup> ne peut pas être attribuée à de tels paramètres car les taux de décharge sont relativement lents. De plus, des résultats similaires ont été obtenus pour de fines électrodes (7 mg.cm<sup>-2</sup>) comme pour de plus épaisses (20 mg.cm<sup>-2</sup>) présentées ici.

Cet accroissement de l'hétérogénéité du processus de réinsertion des cations Li<sup>+</sup> au sein de l'électrode LiFePO<sub>4</sub> après un long cyclage (en particulier à 60°C) suggère différents processus de vieillissement :

- Une perte de matériau actif participant à la réaction électrochimique, causé par un broyage électrochimique comme récemment évoqué [49, 57, 58, 59]. De tels processus mécaniques peuvent créer des craquelures du fait des contraintes imposées lors de l'insertion du lithium au sein des grains. Il peut en résulter une perte de contact électronique par rupture du chemin électronique conducteur formé par le noir de carbone et le coating conduisant à la présence de grains inactifs vis à vis de la réaction rédox. Ces craquelures peuvent aussi induire des problèmes de mouillabilité de l'électrolyte sur certains grains.
- Une perte de lithium actif résultant de réactions parasites aux interfaces électrode / électrolyte. En effet, il est bien connu que la formation de la SEI à la surface de l'électrode négative engendre une consommation de lithium actif lors des premiers cycles de l'accumulateur. Cette quantité de lithium actif peut aussi être réduite au fil des cycles par une instabilité de cette SEI conduisant à un épaissement ou une réparation continue de celle-ci.

Dans le but de mieux comprendre ces mécanismes de vieillissement nous avons procédé à des analyses similaires pour des accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Li avec la même électrode LiFePO<sub>4</sub> et le même électrolyte.

La Figure 2-40 permet d'observer l'évolution des spectres Fe 2p obtenus aux surfaces « côté électrolyte (1) et « côté collecteur de courant » (2) de l'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> après le 1<sup>er</sup> cycle et le 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante.



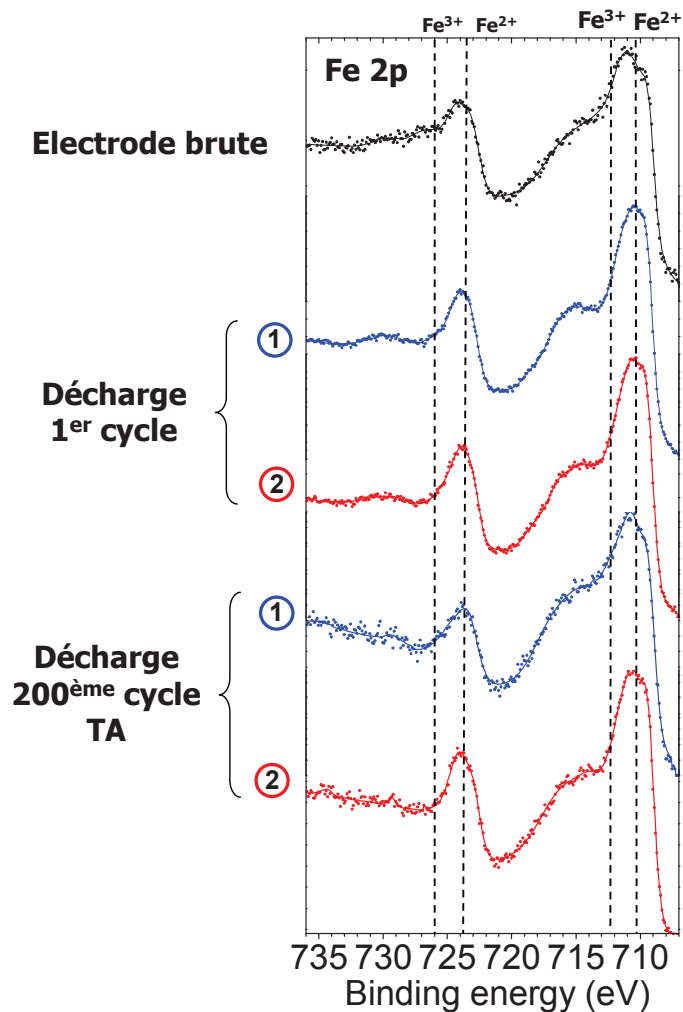


Figure 2-40 : Spectres Fe 2p obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » (1) et « côté collecteur de courant » (2) des électrodes LiFePO<sub>4</sub> en fin de décharge du 1<sup>er</sup> et 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante dans un accumulateur LiFePO<sub>4</sub> // Li.

L'examen de la Figure 2-40 permet de constater aucune différence entre les spectres Fe 2p obtenus à la surface « coté électrolyte » (1) et « côté collecteur de courant » (2) de l'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> que ce soit après le 1<sup>er</sup> cycle ou 200 cycles à température ambiante. De plus aucune signature de FePO<sub>4</sub> n'est observée après 200 cycles contrairement aux résultats obtenus sur les accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.

Ce résultat montre que la perte de réversibilité de la réaction rédox Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> mise en avant précédemment au sein de l'électrode positive, disparaît totalement lors d'un apport supplémentaire de lithium au système, résultat en accord avec un travail récent ayant montré que du lithium actif pouvait être insérer dans un accumulateur Li-ion dégradé pour allonger sa durée de vie [60].

Nous pouvons conclure que le phénomène observé est imputable à une perte de lithium actif au cours du cyclage plutôt qu'à un broyage électrochimique.

#### IV-1.3 Analyse des couches interfaciales

Afin de mieux comprendre l'origine de cette perte de lithium actif nous allons analyser de façon détaillée par XPS l'évolution des couches interfaciales d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  à la fois sur les électrodes positive et négative.

##### *IV-1.3.a Interface électrode positive / électrolyte*

La Figure 2-41 présente les spectres O 1s et P 2p obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de décharge du 1<sup>er</sup> cycle et du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et à 60°C.

Sur les spectres O 1s, nous observons que le pic caractéristique de  $\text{LiFePO}_4$  à 531,4 eV reste le pic majoritaire du spectre même après 200 cycles à 60°C. Les composantes d'espèces oxygénées adsorbées à la surface observées au 1<sup>er</sup> cycle et discutées dans la partie § III-3 sont également présentes après 200 cycles, cependant leurs proportions sont légèrement plus importantes surtout à 60°C. Ces espèces peuvent être organiques ou minérales, provenant de la décomposition de l'électrolyte mais malheureusement leur identification par analyse XPS est complexe du fait de leur faible quantité devant celle de PVdF et du noir de carbone dont les signatures dominant largement les spectres C 1s comme expliqué précédemment.

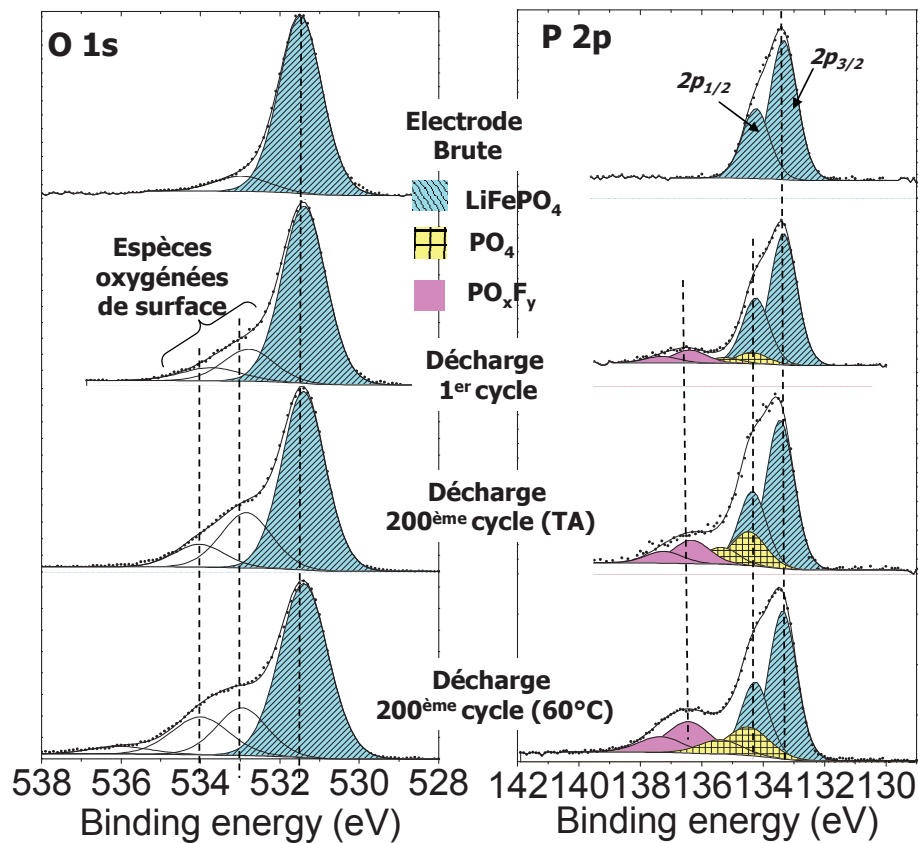


Figure 2-41 : Spectres O 1s et P 2p obtenus à la surface de l'électrode positive en fin de décharge du 1<sup>er</sup> cycle et du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et à 60°C d'accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.

Sur les spectres P 2p nous remarquons que le doublet de LiFePO<sub>4</sub>, (composante P 2p<sub>3/2</sub> à 133,4 eV), reste le pic majoritaire du spectre, même après 200 cycles à 60°C. Comme discuté pour le 1<sup>er</sup> cycle, de nouvelles espèces apparaissent associées à des composantes P 2p<sub>3/2</sub> à 134 eV et 136 eV attribuées respectivement à des espèces de types phosphates PO<sub>4</sub> ou des phosphates partiellement fluorés de type (PO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>) ou Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub>O<sub>z</sub> résultant de la dégradation du sel LiPF<sub>6</sub>.

La présence de LiF, est aussi mise en évidence par l'analyse des spectres F 1s (non présentés). La quantité de ces espèces après 200 cycles est plus importante à 60°C qu'à température ambiante comme l'indique le Tableau 2-1.

Nous pouvons remarquer également, une accumulation progressive des espèces déposées à la surface de l'électrode positive au cours du cyclage, spécialement à 60°C. Toutefois ces résultats montrent que la couche interfaciale au niveau de l'électrode LiFePO<sub>4</sub> reste très fine même après 200 cycles à 60°C.

at. %	Electrode brute	1 <sup>er</sup> cycle	200 <sup>ème</sup> cycle TA	200 <sup>ème</sup> cycle 60°C
LiF	---	9	2	10
O <sub>espèces adsorbées</sub>	2,3	3,7	5,8	6
P <sub>PO4</sub> + P <sub>POxFy</sub>	---	1,1	2,1	2
Matériau actif LiFePO <sub>4</sub>	33	28	24	21

Tableau 2-1 : Pourcentage atomique (%) des espèces observées à la surface des électrodes positives en fin de la décharge du 1<sup>er</sup> cycle et du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et 60°C.

#### IV-1.3.b Evolution de la SEI sur l'électrode négative

La Figure 2-42 présente les spectres C 1s et O 1s obtenus à la surface de l'électrode négative de graphite en fin de décharge du 1<sup>er</sup> cycle et du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et à 60°C.

Comme exposé précédemment, le spectre C 1s de l'électrode brute est constitué de 4 composantes attribuées au graphite et aux liants CMC et SBR. Après le premier cycle, nous constatons une forte diminution de la composante attribuée au graphite mettant en évidence le recouvrement de l'électrode négative par la SEI. Cette SEI est composée d'espèces organiques et minérales issues de la dégradation du sel LiPF<sub>6</sub> et des solvants EC, PC et DMC de l'électrolyte.

Après 200 cycles, une plus grande diminution de la composante de graphite est observée à température ambiante de même qu'à 60°C. Comparé au 1<sup>er</sup> cycle, nous constatons une augmentation de la composante attribuée aux environnements C-O montrant une accumulation d'espèces organiques à la surface de l'électrode négative au cours du cyclage. Entre le cyclage à 60°C et celui à température ambiante le changement le plus important est la quantité de carbonates (25% à 60°C contre 18% à température ambiante) (Tableau 2-2).

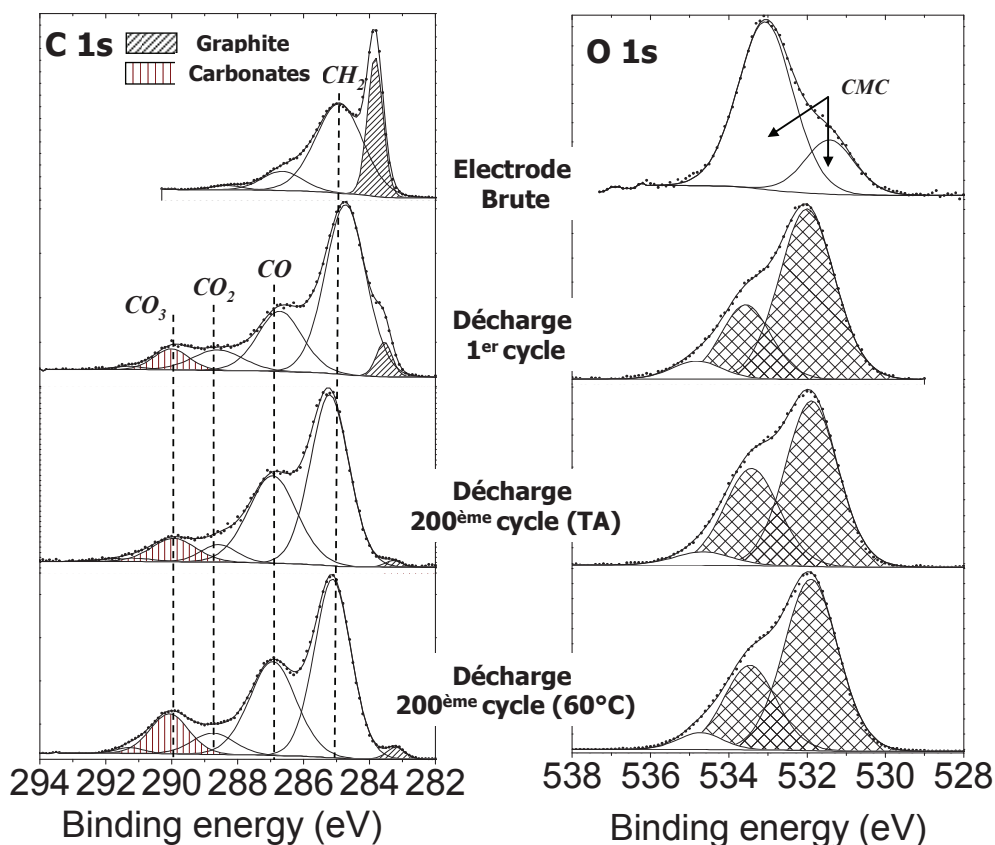


Figure 2-42 : Spectres C 1s et O 1s obtenus à la surface de l'électrode négative en fin de décharge du 1<sup>er</sup> cycle et du 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante (TA) et à 60°C d'accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite.

Le spectre O 1s de l'électrode brute fait apparaître deux composantes attribuées aux oxygènes de la CMC. Pour les électrodes cyclées, les deux composantes à ~ 532 eV et 533,5 eV sont en accord avec le dépôt de sels carbonatés de type Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et / ou ROCO<sub>2</sub>Li à la surface de l'électrode. La dernière petite composante à ~ 534,5 eV est attribuée au produit de dégradation de l'additif VC [36].

Les autres pics XPS, F 1s et P 2p (non reporté) fournissent des informations complémentaires concernant l'évolution des espèces LiF, phosphates et fluorophosphates (Tableau 2-2). Entre le 1<sup>er</sup> et le 200<sup>ème</sup> cycle à température ambiante la quantité de LiF augmente de 21% à 30% et une certaine accumulation des fluorophosphates est observée. A 60°C nous remarquons après 200 cycles une diminution significative à la fois du LiF (7% à 60°C contre 30% à TA) et des phosphates, fluorophosphates. Ce résultat est surprenant car une augmentation de la quantité de LiF est à priori attendue compte tenu de la dégradation plus importante de LiPF<sub>6</sub> à température élevée.

at. %	Electrode brute	1 <sup>er</sup> cycle	200 <sup>ème</sup> cycle TA	200 <sup>ème</sup> cycle 60°C
Carbonates	---	12	18	24
LiF	---	21	30	7
P <sub>PO4</sub> + P <sub>POxFy</sub>	---	2,5	5,3	3,3
Matériau actif Graphite	22	1,5	0,2	0,6

**Tableau 2-2 : Pourcentage atomique des espèces observées à la surface des électrodes négatives en fin de décharge des 1<sup>er</sup> et 200<sup>ème</sup> cycles à température ambiante (TA) et 60°C.**

Cependant, nous devons aussi prendre en compte les propriétés de solubilisation de LiF non négligeables dans l'électrolyte ternaire EC / PC / 3DMC [61] et sa tendance à s'agréger en espèces non-conductrices apolaires comme Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub> par exemple. Ceci pouvant alors expliquer le blocage des chemins de diffusion du lithium au sein de la porosité de l'électrode. Ceci est également cohérent avec l'augmentation simultanée de LiF observée sur l'électrode positive (200<sup>ème</sup> cycle 60°C).

Il était également important d'analyser la possible dissolution du fer pouvant, par effet catalytique, jouer un rôle négatif sur la SEI de l'électrode négative [62, 63, 64]. Comme la détection de très faibles quantités de fer n'est pas possible par XPS, des analyses complémentaires par spectroscopie de fluorescence X sur les électrodes de graphite cyclées à température ambiante et à 60°C ont été réalisées. Les quantités de fer sont de 100 ppm et 140 ppm respectivement à température ambiante et à 60°C. Ces quantités sont très faibles et sont similaires. Elles ne peuvent être associées aux différences importantes observées dans les mécanismes de vieillissements aux deux températures.

En résumé, les changements observés sur les spectres C 1s, O 1s, F 1s et P 2p au cours de longs cyclages à température ambiante correspondent à un processus d'accumulation d'espèces lithiées à la fois organiques et inorganiques à la surface de l'électrode négative. Ce résultat nous laisse supposer qu'une petite proportion de lithium actif est perdue à chaque cycle. Le manque de réversibilité du processus rédox Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> au niveau de l'électrode positive peut résulter de cette évolution

progressive de la SEI. Quand la température de cyclage augmente (60°C) les changements observés suggèrent que des réactions parasites se produisent impliquant différentes espèces lithiées ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$  ...), déposées en plus grandes quantités à la surface des électrodes ou partiellement dissoutes dans l'électrolyte. Ceci conduit à une diminution du lithium électrochimiquement actif et en conséquence une perte de réversibilité accrue du processus rédox  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  comme mentionné précédemment.

#### IV-1.4 Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié les mécanismes de vieillissement d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4$  // Graphite par analyses XPS. Par l'utilisation des différentes sondes (pics de cœur) nous avons examiné l'évolution des processus rédox  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  ainsi que celles des couches interfaciales au niveau des électrodes positive et négative.

Ces résultats ont montré une réintercalation hétérogène du lithium au sein de l'électrode positive détectée dès le premier cycle et qui devient plus importante au cours d'un long cyclage. Il est important de noter que la diminution de réversibilité du processus rédox  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  dans le matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  disparaît totalement lorsque l'électrode négative de graphite est remplacé par une feuille de lithium, ce qui montre que la perte de lithium actif au cours du cyclage est d'une importance majeure. L'analyse détaillée des couches interfaciales après un long cyclage n'a pas mis en évidence un épaississement significatif de la SEI sur l'électrode négative et confirme la très faible épaisseur de la couche interfaciale sur les particules de  $\text{LiFePO}_4$  même après 200 cycles. Ces résultats sont en accord avec une perte de lithium à chaque cycle, résultant de la formation de faibles quantités d'espèces lithiées principalement déposées à la surface de l'électrode négative et qui contribue à une évolution / déstabilisation de la SEI.

La perte de capacité plus importante observée au cours du cyclage à 60°C peut s'interpréter sur la base d'une augmentation de la formation d'espèces lithiées soit déposées à la surface de l'électrode ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) soit partiellement dissoutes dans l'électrolyte ( $\text{LiF}$ ).

L'ensemble de cette étude a fait l'objet d'une publication dans Journal of The Electrochemical Society [65].

## IV-2. Influence d'un additif de l'électrolyte : le carbonate de vinylène (VC)

L'ajout du carbonate de vinylène (VC) dans l'électrolyte est reconnu comme une méthode des plus efficaces pour améliorer la qualité des couches interfaciales. Ainsi le principal effet de cet additif est une amélioration des performances électrochimiques des accumulateurs en cyclage grâce à une meilleure stabilité des interfaces notamment sur l'électrode de graphite. Des travaux menés au sein de notre laboratoire par analyses XPS [36] ont permis l'identification des produits de dégradation de cet additif qui une fois déposés aux interfaces électrode / électrolyte en améliorent la stabilité.

Pour cette étude, dans un souci de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement en long cyclage dans des conditions réelles d'utilisation, nous avons utilisé deux accumulateurs en format élément spiralé, qui est un format d'accumulateurs industriels (Figure 2-43). Il est important de noter que dans ce type d'accumulateur le rapport volume d'électrolyte sur surface d'électrode est moins important que dans le format pile bouton ce qui peut induire des différences au niveau des couches interfaciales.

Le cyclage de ces éléments a été fait à un régime de C/2 et une température de 45 °C. Ces deux accumulateurs ont pour seule différence le pourcentage de vinylène-carbonate (VC) utilisé dans l'électrolyte. Cet additif représente 1% et 3% en masse d'électrolyte, respectivement pour les accumulateurs ayant effectué 750 cycles et 460 cycles.

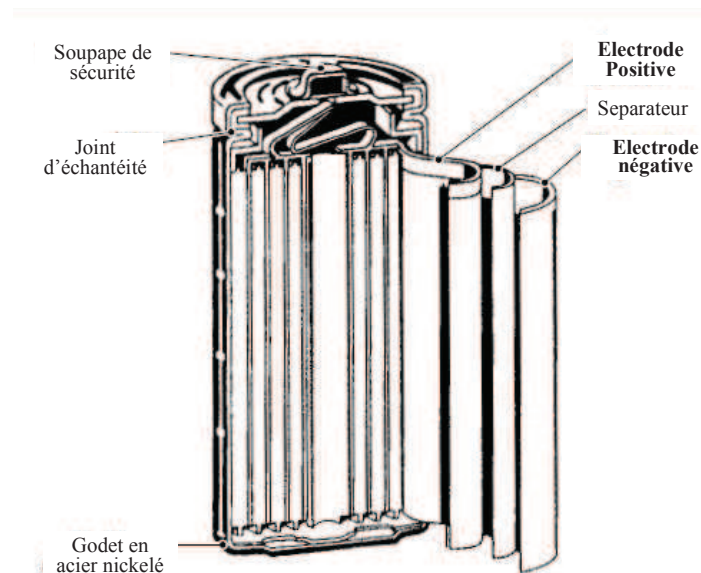


Figure 2-43 : Schéma d'un élément spiralé [66]



#### IV-2.1 Performances électrochimiques des cellules

La Figure 2-44 présente la perte de capacité des deux accumulateurs de type « élément spiralé » ayant subi de longs cyclages.

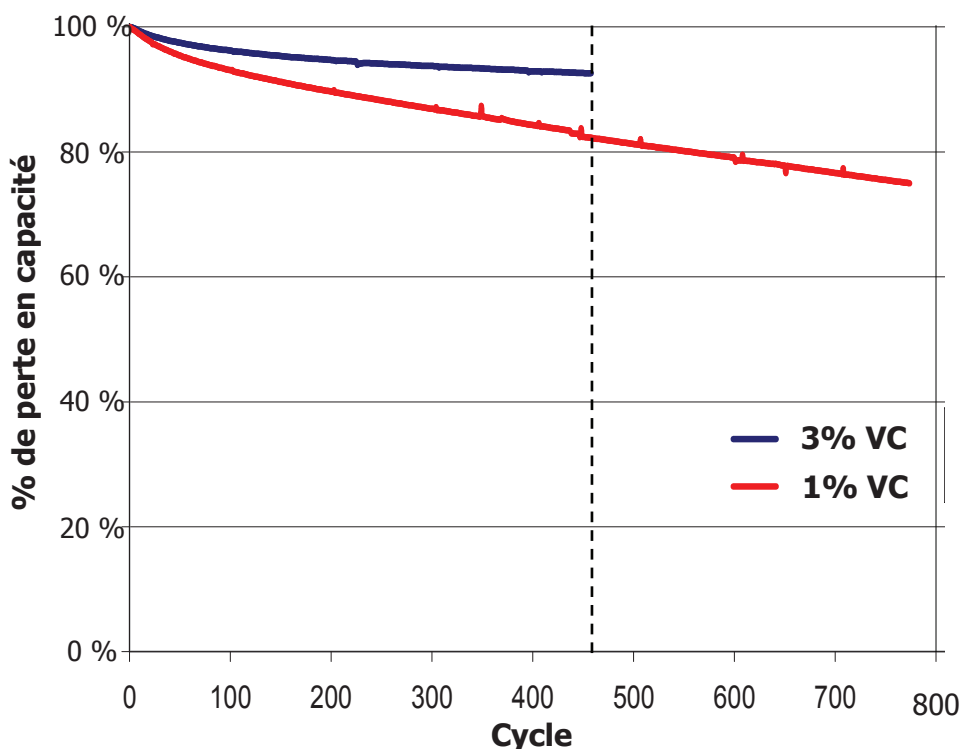


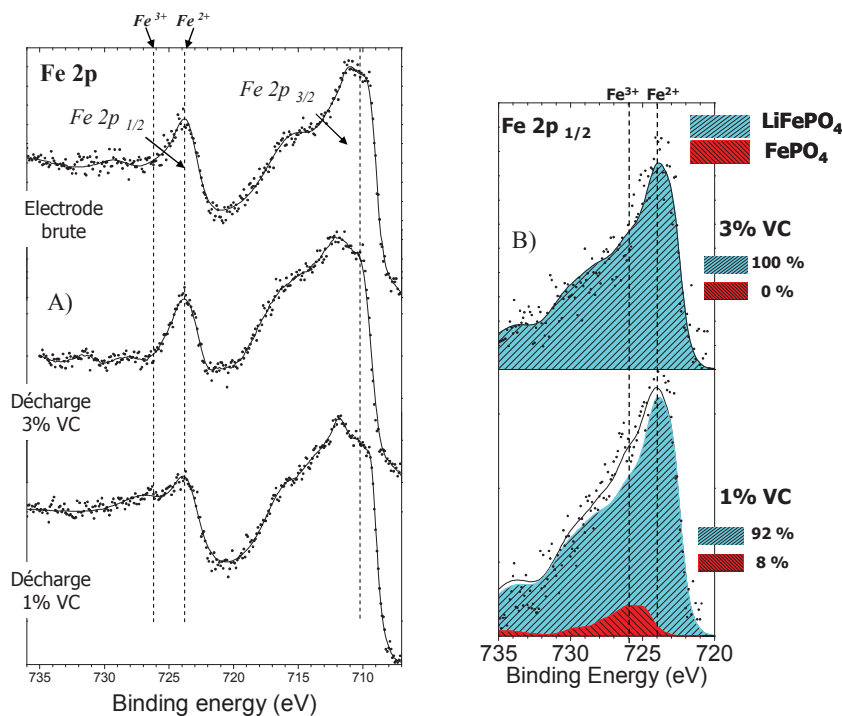
Figure 2-44 : Courbe de perte de capacité de deux accumulateurs type « élément spiralé »  $\text{LiFePO}_4$  // graphite.

Après 460 cycles, les 2 accumulateurs avec 3 % et 1% de VC montrent des différences significatives au niveau des pertes de capacité respectivement de 7% et 18% de la capacité initiale (Figure 2-44). Tandis que le premier (3% de VC) semble avoir un comportement « normal », (*i.e.* une perte de capacité par cycle assez faible), le second (1% de VC) a une perte de capacité importante représentant 25% de la capacité initiale après 750 cycles.

Le but de cette partie est de comparer par analyse XPS l'état chimique de surface des électrodes positives et négatives de ces 2 accumulateurs.

#### IV-2.2 Evolution du spectre Fe 2p de $\text{LiFePO}_4$ : processus rédox

La Figure 2-45 présente les spectres Fe 2p de l'électrode positive brute, ainsi que ceux obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » des accumulateurs contenant 3% et 1% de VC à l'état déchargé.



**Figure 2-45 : A) Pics de cœur Fe 2p de l'électrode positive à l'état déchargé obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » après 460 cycles et 750 cycles dans des accumulateurs type « élément spiralé » contenant 3% et 1% de VC l'électrolyte.**

**B) Quantification de FePO<sub>4</sub> à la surface des électrodes positives en fin de décharge.**

Pour les raisons invoquées précédemment (proximité du pic F 1s venant perturber la composante Fe 2p<sub>3/2</sub>) nous avons centré notre analyse sur l'évolution de la composante Fe 2p<sub>1/2</sub>.

Pour l'accumulateur 3% de VC, on remarque que la composante Fe 2p<sub>1/2</sub> est très similaire à celle de l'électrode brute. Il est remarquable de noter que même après 460 cycles, on ne détecte pas de composante attribuable à la présence de FePO<sub>4</sub> à la surface « côté électrolyte » de l'électrode. En revanche, la composante Fe 2p<sub>1/2</sub> de l'accumulateur 1% de VC diffère par un élargissement vers les hautes énergies de liaison (726 eV) lié à la présence de la phase FePO<sub>4</sub>. Selon le même procédé que celui antérieurement présenté nous avons pu établir que la proportion de FePO<sub>4</sub> est de 8% pour l'accumulateur 1% de VC.

Nous avons également comparé Figure 2-46 les spectres Fe 2p obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » et « côté collecteur de courant » de l'électrode positive des 2 accumulateurs. Cette dernière étant accessible après un arrachement du collecteur de courant sous atmosphère contrôlée juste avant l'analyse XPS.

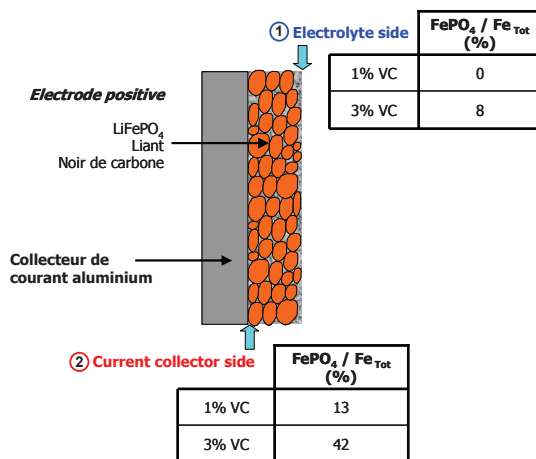
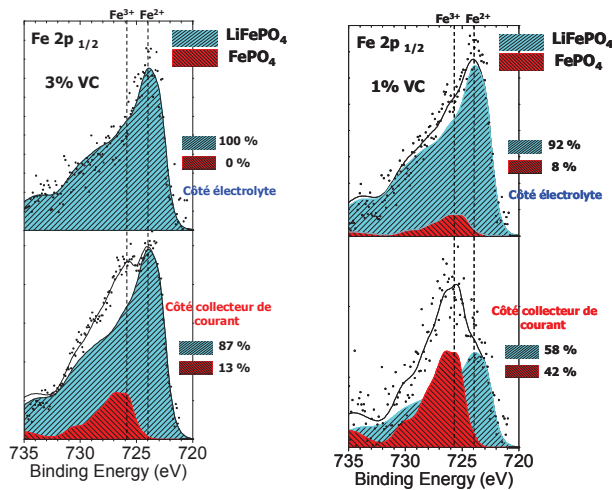
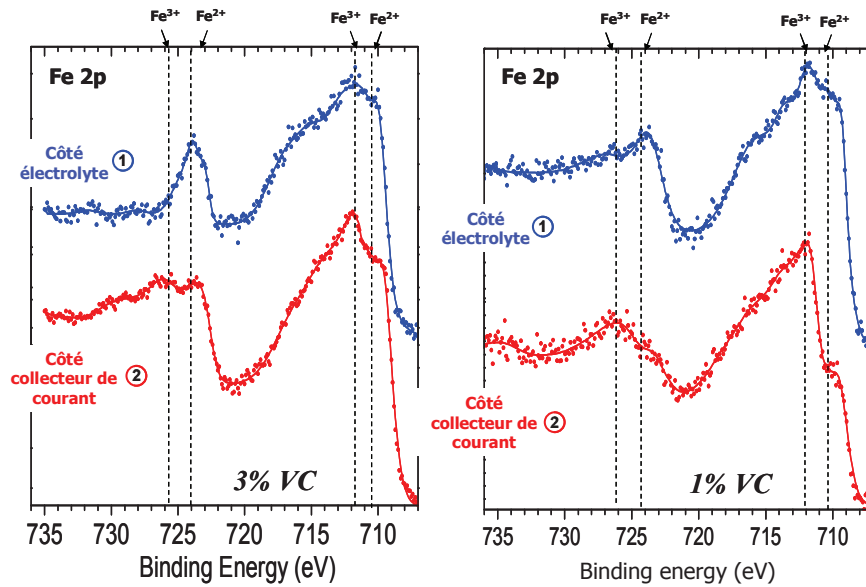


Figure 2-46 : Pics de cœur Fe 2p de l'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> des accumulateurs type « élément spiralé » contenant 3% et 1% de VC dans l'électrolyte, à l'état déchargé après 460 cycles et 750 cycles obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » et « côté collecteur de courant » et quantification phase FePO<sub>4</sub> à partir des composantes Fe 2p 1/2. Schéma de l'électrode positive avec un récapitulatif des pourcentages de phase FePO<sub>4</sub> observés.

Pour l'accumulateur 3% VC, on observe que les spectres Fe 2p obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » (1) et « côté collecteur de courant » (2) de l'électrode positive à l'état déchargé sont différents.

Des composantes attribuables à la phase FePO<sub>4</sub> sont présentes sur la surface « côté collecteur de courant » leur proportion ayant pu être évaluée à 13% de la quantité totale de fer observée sur cette surface. Ces composantes n'existent pas sur la surface « côté électrolyte ». Rappelons que la présence de la phase FePO<sub>4</sub> sur la surface « côté collecteur de courant » (2) a été précédemment identifiée au 1<sup>er</sup> cycle et après 200 cycles à température ambiante et 60°C en format pile bouton.

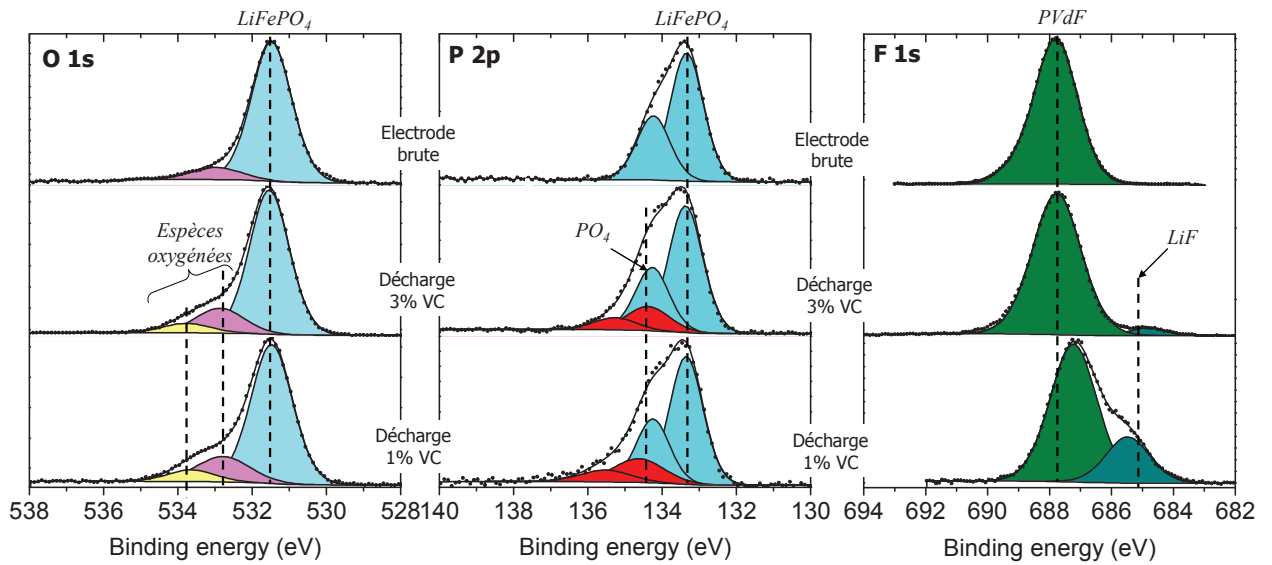
Pour l'accumulateur 1% VC des différences importantes sont observées au niveau des spectres Fe 2p obtenus sur les surfaces « côté électrolyte » et « côté collecteur de courant » de l'électrode positive à l'état déchargé (Figure 2-46). Ceci est lié à une proportion de phase FePO<sub>4</sub> particulièrement importante sur la surface « côté collecteur de courant » chiffré à 43% alors que cette proportion est seulement de 8 % pour la surface « côté électrolyte ».

Il est important de noter que la proportion de FePO<sub>4</sub> mesuré par analyses Mössbauer est de 37% soit légèrement moins que le pourcentage observé par XPS sur la surface « côté collecteur de courant » (2). Comme précédemment lors de l'étude réalisée sur les piles boutons après un long cyclage nous notons que le pourcentage de FePO<sub>4</sub> est systématiquement plus important « côté collecteur de courant » que « côté électrolyte ». Ceci traduit une hétérogénéité dans la réinsertion du lithium particulièrement marquée dans le cas de l'accumulateur 1% de VC. L'étude réalisée après un long cyclage en piles boutons nous a conduit à attribuer ce phénomène à une perte continue de lithium actif lors du cyclage.

Nous avons donc entrepris l'analyse par XPS des couches interfaciales au niveau des électrodes positives et négatives des deux accumulateurs (3% VC et 1% VC).

#### IV-2.3 Analyse des interfaces électrode positive / électrolyte

La Figure 2-47 présente les spectres O 1s, P 2p et F 1s de des deux électrodes positives à l'état déchargé des accumulateurs type « élément spiralé » avec 1% et 3% de VC dans l'électrolyte.



**Figure 2-47 : Pics de cœur O 1s, P 2p et F 1s des deux électrodes positives à l'état déchargé des accumulateurs type « élément spiralé » dont l'électrolyte contient 3% et 1% de VC.**

Le spectre O 1s des électrodes cyclées est très similaire à celui de l'électrode brute. Le pic à 531,4 eV attribuable aux oxygènes des groupements phosphates  $PO_4$  reste le pic majeur des spectres. Avec la composante associée aux espèces oxygénées déposée à la surface une composante de faible intensité est observable vers **533,5 eV** et est attribuée aux espèces issues de la dégradation de l'électrolyte au cours du cyclage (dégradation du solvant + dégradation du sel  $LiPF_6$ ). Le pourcentage atomique de ces espèces oxygénées déposées à la surface de l'électrode positive est légèrement plus important pour l'accumulateur 1% de VC (Tableau 2-3).

Le spectre P 2p de l'électrode positive brute présenté Figure 2-47 montre un doublet unique avec une énergie de liaison pour le pic P 2p  $_{3/2}$  à **133,4 eV** attribuable aux groupements  $PO_4$  du matériau actif. Le doublet supplémentaire sur les électrodes cyclées vers **134,5 eV** est attribuable à des espèces phosphates issues de la dégradation du sel  $LiPF_6$ . Le pourcentage atomique de ces composantes est légèrement plus important pour l'accumulateur ayant effectué 750 cycles que pour l'accumulateur ayant effectué 460 cycles comme l'indique le Tableau 2-3. Tout comme pour les spectres O 1s, le doublet attribuable au matériau actif reste le doublet majeur des spectres P 2p montrant l'extrême finesse de la couche interfaciale déposée même après 750 cycles.

at. %	Fresh electrode	3% VC	1% VC
LiF	---	1	14
O <sub>espèces adsorbées</sub>	2,3	4,2	5,8
P <sub>PO4</sub> + P <sub>POxFy</sub>	---	1	1,3
Matériau actif LiFePO <sub>4</sub>	33	23	24

**Tableau 2-3 : Pourcentage atomique (%) des espèces observées à la surface des électrodes positives en fin de la décharge des accumulateurs dont l'électrolyte contient 3% et 1% de VC.**

Les spectres F 1s des électrodes positives cyclées (Figure 2-47 (c)) montrent qu'une quantité de LiF s'est formée à la surface des électrodes au cours du cyclage (composante à **685 eV**) à côté de celle vers **687,7 eV** attribuable aux liaisons CF<sub>2</sub> du PVdF utilisé comme liant. On remarque que cette quantité est très faible pour l'accumulateur type « élément spiralé » avec 3% de VC et qu'elle est plus importante pour celui ne contenant que 1% de VC (Tableau 2-3).

En résumé, les observations faites sur les spectres O 1s et P 2p des électrodes positives montrent que la couche interfaciale se formant à la surface des électrodes positives durant le cyclage est extrêmement fine. La quantité de nouvelles espèces formées à la surface de l'électrode positive demeure très faible, même après un long cyclage.

#### IV-2.4 Analyse des interfaces électrode négative / électrolyte

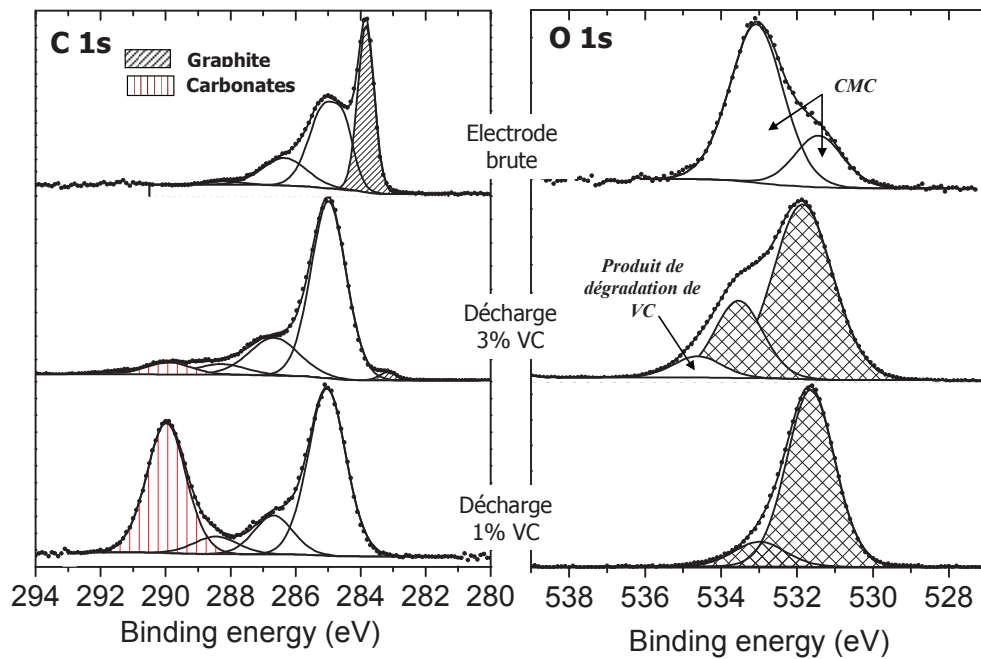


Figure 2-48 : Pics de cœur C 1s et O 1s de l'électrode négative à l'état déchargé des accumulateurs type « élément spiralé » dont l'électrolyte contient 3% et 1% de VC.

Sur les spectres C 1s des 2 électrodes déchargées (Figure 2-48), le pic attribué au graphite est d'intensité beaucoup plus faible que celui observé sur l'électrode brute, et il a même disparu pour l'accumulateur type « élément spiralé » 1% VC ce qui montre que la SEI observée sur cette électrode a une épaisseur supérieure à la profondeur d'analyse en XPS (~ 5-10 nm).

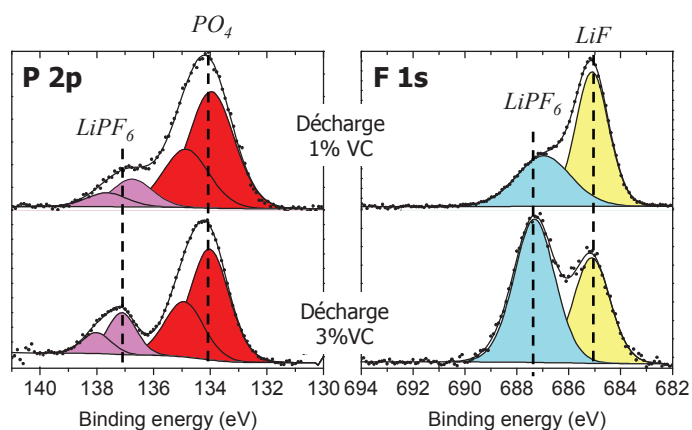
at. %	Electrode brute	3% VC	1% VC
Carbonates	---	18	66
LiF	---	10	2
P <sub>PO4</sub> + P <sub>POxFy</sub>	---	1,5	1
Matériau actif Graphite	22	0,8	0

Tableau 2-4 : Pourcentage atomique (%) des espèces observées à la surface des électrodes négatives en fin de la décharge des accumulateurs ayant dont l'électrolyte contient 3% et 1% de VC.

D'autre part, les composantes aux énergies de liaison **286,6 eV** et **288,3 eV** sont attribuées à des environnements CO et CO<sub>2</sub> montrant l'accumulation d'espèces organiques au cours du cyclage. De même, une composante à **290 eV** est clairement identifiable et particulièrement intense pour l'accumulateur 1% de VC. Cette composante montre la présence d'espèces carbonatées issues de la dégradation des solvants EC, PC et DMC de l'électrolyte selon des mécanismes décrits dans des travaux antérieurs [38] et rappelés dans le chapitre 1.

Remarquons que le taux d'espèces carbonatées est très important (66%) pour l'accumulateur contenant 1% de VC dans son électrolyte (Tableau 2-4).

Les spectres O 1s des électrodes déchargées montrent de nouvelles composantes aux énergies de liaison **531,8 eV**, **533,7 eV** et **534,5 eV** attribuées à des espèces issues de la dégradation de l'électrolyte [67]. Il faut noter que la composante à 534,5 eV est la signature du produit de dégradation de VC comme établi dans des travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe [68]. Cette composante n'est pas visible sur l'électrode négative de l'accumulateur contenant 1% de cet additif dans l'électrolyte, vraisemblablement masquée par la composante très intense à 531,8 eV associée aux espèces carbonatées présentes en grande quantité. Ce même phénomène (carbonates en forte proportion et signature non visible du produit de dégradation de VC) avait été précédemment identifié pour l'accumulateur pile bouton ayant effectué 200 cycles à 60°C.



**Figure 2-49 : Pics de cœur P 2p et F 1s de l'électrode négative à l'état déchargé des accumulateurs type « élément spiralé » qui ont cyclé 460 fois et 750 fois.**

Le pic P 2p des électrodes négatives cyclées, présente deux doublets dont les composantes P 2p<sub>3/2</sub> ont des énergies de liaison à **137 eV** et **134,1 eV**. La composante à 137 eV est attribuée au sel LiPF<sub>6</sub> de l'électrolyte qui subsiste sur la surface de l'électrode négative malgré le protocole de lavage à la DMC utilisé. La seconde composante à 134,1 eV est attribuée à des phosphates résultant de la



dégradation du sel  $\text{LiPF}_6$ . Le Tableau 2-4 nous montre que le pourcentage atomique de ces espèces est légèrement inférieur pour l'accumulateur à 1% de VC.

Le pic F 1s montre également le dépôt de fluorure de lithium (LiF) à hauteur de 10 % pour l'accumulateur contenant 3% de VC et 2% pour celui contenant 1% de VC.

Rappelons qu'au niveau de l'électrode positive des teneurs en LiF de 14% et 1% ont été obtenues respectivement pour les accumulateurs contenant 1% et 3% de VC. Ainsi pour l'accumulateur contenant 1% de VC et pour lequel une dégradation significative des performances a été observée, nous notons à la fois une accumulation importante d'espèces carbonatées et une faible teneur en LiF sur l'électrode négative alors qu'un fort dépôt en LiF est observé sur l'électrode positive. Les mêmes remarques ont été faites lors de l'étude du vieillissement en pile bouton (200 cycles à  $60^\circ\text{C}$ ).

#### IV-2.5 Conclusion

Ces résultats tendent à montrer que des processus consommateurs de lithium peuvent intervenir au niveau de l'électrode négative conduisant à la formation / dépôt d'espèces carbonatées et de LiF. Ce dernier, compte tenu de ces propriétés de solubilisation dans l'électrolyte, se retrouvant au niveau de l'électrode positive. Ces mécanismes de dégradation susceptibles d'intervenir, soit par élévation de la température soit par manque d'agent stabilisant de la SEI tel que le VC, conduisent à une perte de lithium actif. Sur l'électrode positive ceci se manifeste par une forte quantité de matière active non relithiée au sein de l'électrode. On note, de plus, que les particules se trouvant près du collecteur de courant sont plus affectées par le manque de lithium actif que celles se situant sur la surface « côté électrolyte ».

## **V- Analyse de la structure électronique de $\text{LiFePO}_4$**

Après l'étude par XPS des impuretés de surface des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et des mécanismes de vieillissement d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4$  // Graphite nous nous sommes intéressés à la structure électronique de ce matériau. En XPS à côté des pics de cœur (30 eV à 1000 eV) des différents éléments chimiques, les spectres de valence (0 à 30 eV) permettent une visualisation expérimentale des densités des états électroniques occupés. C'est donc une image globale de la structure électronique d'un solide qui est obtenue et qui peut donner lieu à des confrontations intéressantes avec les résultats

de calculs théoriques. L'étude de la structure électronique de LiFePO<sub>4</sub> et de FePO<sub>4</sub> a été abordée dans cette perspective.

Du fait du grand intérêt de ce matériau, un bon nombre de travaux théoriques se sont intéressés à la structure électronique de LiFePO<sub>4</sub>, notamment par la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT), dans le formalisme LDSA (Local Spin Density Approximation) ou GGA (Generalized Gradient Approximation). Ces travaux ont permis de mieux comprendre les propriétés de conduction électronique, les propriétés magnétiques, les mécanismes de transfert d'électrons induits par la désintercalation du lithium, le potentiel d'intercalation du lithium ou l'effet du dopage sur les propriétés électroniques *etc...* [69,70,71,72,73,74,75]. Ces méthodes de calculs ont échoué dans l'évaluation du gap (3,7 eV), mais Zhou *et al.* en utilisant un formalisme GGA+U ont obtenu un bon accord avec les valeurs expérimentales de gap obtenues par spectroscopie optique [76].

Quelle que soit la méthode de calcul utilisée, tous les auteurs ont mis en évidence un fort éclatement énergétique entre les densités d'états occupés (DOS) spin up et spin down des niveaux Fe 3d. Cet éclatement résulte d'une forte interaction d'échange due au grand nombre d'électrons célibataires. Il en résulte que, dans l'ion Fe<sup>2+</sup> (3d<sup>6</sup>) de LiFePO<sub>4</sub>, la bande "spin up" de Fe 3d est complètement occupée tandis que la bande "spin down" n'est que partiellement occupée par un seul électron juste en dessous du niveau de Fermi, ce qui peut s'écrire (3d↑)<sup>5</sup>(3d↓)<sup>1</sup>. Cette structure électronique particulière de valence a été prédite par de nombreuses études théoriques mais n'a jamais mise en évidence expérimentalement. A partir de mesures de réflexion diffuse Zaghbi *et al.* ont étudié l'origine de la transition optique entre les bandes de conduction et de valence [77], et ont fourni une validation expérimentale des valeurs de gap prédites par Zhou *et al.* pour LiFePO<sub>4</sub> et son produit délithié FePO<sub>4</sub> [76]. Des techniques de spectroscopie d'adsorption X (XAS) et d'émission X (XES) aux seuils L<sub>2,3</sub> du fer et K de l'oxygène ont été utilisées pour étudier la nature de la liaison Fe-O dans LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub> [78, 79]. En particulier, Augustsson *et al.* ont obtenu par calculs DFT (linear muffin-tin orbital method) un bon accord entre des spectres XES/XAS au seuil K de l'oxygène et leur calculs de DOS partielles O 2p occupés / inoccupés associées aux bandes de valence et de conduction [78]. Dans ces publications, les auteurs concluent que la liaison Fe-O est plus covalente dans FePO<sub>4</sub> que dans LiFePO<sub>4</sub>, ce qui confirme les prédictions théoriques de Tang *et al.*, qui mirent en évidence une augmentation du recouvrement énergétique des bandes Fe 3d et O 2p dans la structure électronique de FePO<sub>4</sub> [70]. Miao *et al.* sont arrivés aux mêmes conclusions en comparant les spectres

de perte d'énergie des électrons (EELS) au seuil K de l'oxygène de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  avec les densités d'états partielles inoccupées O 2p dans la bande de conduction [80].

Cependant, bien que de nombreuses études aient confirmé les propriétés spécifiques préalablement prédites par la théorie, comme l'énergie de bande interdite (gap), la nature de la liaison chimique  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ , ou les mécanismes de transfert d'électrons provenant de la désintercalation du lithium, aucune de ces études n'a fourni une preuve expérimentale directe de la structure électronique de valence de ces matériaux (en particulier la structure électronique polarisée en spin des niveaux Fe 3d).

Nous avons donc étudié la structure électronique de valence de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS). Dans ce but, des électrodes de  $\text{LiFePO}_4$  ont été analysées pendant le premier cycle de charge/décharge d'un accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  comme décrit dans la partie § III-1. Les spectres de valence XPS sont comparés avec les DOS obtenues par des calculs DFT réalisés par M. El Khalifi et P.E. Lippens à l'ICG-AIME en approches GGA et GGA+ $U$ .

#### V-1.1 Conditions de calcul

$\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  ont tous deux une structure orthorhombique avec un groupe d'espace Pnma (Figure 2-50).

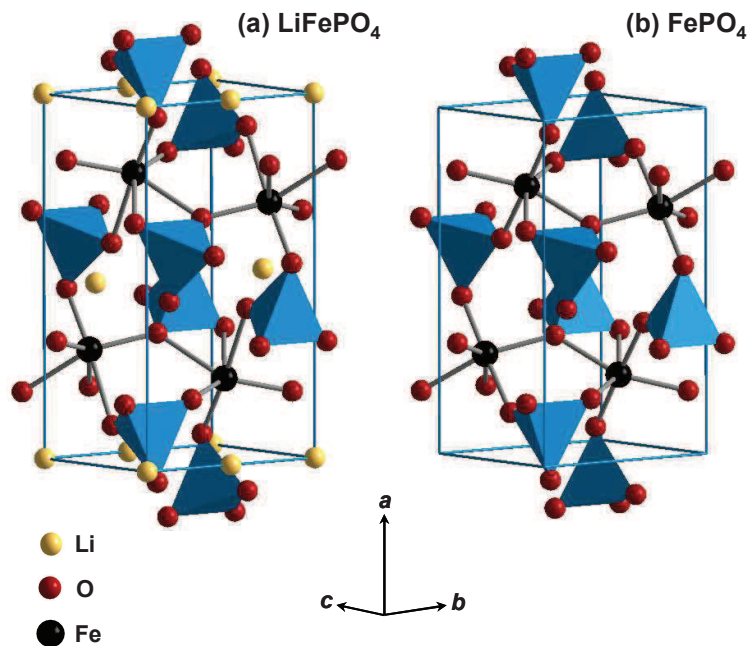


Figure 2-50 : Structures cristallines de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$   
(Les environnements  $\text{PO}_4$  du phosphore sont représentés par des tétraèdres).

Les valeurs expérimentales des paramètres de maille obtenus par diffraction des neutrons à 300 K sont :  $a = 10.338 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.011 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.695 \text{ \AA}$  pour  $\text{LiFePO}_4$  et  $a = 9.760 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.752 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.756 \text{ \AA}$  pour  $\text{FePO}_4$  [81]. Les mailles élémentaires de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  contiennent respectivement 28 et 24 atomes et sont très similaires. Les positions atomiques optimisées par calcul ont été considérées dans ce travail, même si les positions atomiques expérimentales et optimisées conduisent à des courbes de DOS très similaires.

Les calculs DFT en spin polarisé ont été réalisés en utilisant la méthode LAPW (full-potential Linearized Augmented Plane-Wave) et le code WIEN 2k [82]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof a été considérée pour les potentiels d'échanges et de corrélation [83]. Les rayons muffin-tin sont  $R_{\text{mt}}(\text{Li}) = 2 \text{ a.u.}$ ,  $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2 \text{ a.u.}$ ,  $R_{\text{mt}}(\text{P}) = 1.4 \text{ a.u.}$  et  $R_{\text{mt}}(\text{O}) = 1.4 \text{ a.u.}$ . La base utilisée a été étendue aux orbitales locales Li 1s et Fe 3p. Le pavage de la zone de Brillouin a été effectué avec 252 points k. L'autocohérence a été obtenue avec une tolérance d'énergie de  $10^{-4} \text{ Ry}$ . L'effet de la corrélation de l'électron Fe 3d a été inclus en considérant les interactions de type Coulombienne ( $U$ ) et d'échange ( $J$ ) d'après l'approche précédemment décrite [84, 85]. La valeur moyenne du terme effectif  $U-J = 0.3 \text{ Ry}$  a été considéré pour  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  [76].

### V-1.2 Résultats et Discussion

La Figure 2-51 présente le spectre expérimental de valence de  $\text{LiFePO}_4$  (*sol*), comparé avec les DOS totales (spin up et down) calculées par les méthodes GGA (a) et GGA+ $U$  (b), respectivement. Les DOS partielles, par type d'atomes, sont également représentées sur la même figure et dans le cas de l'orbitale Fe 3d, les DOS spin-up et spin-down ont été différenciées. Comme décrit dans de précédentes études théoriques, le fort éclatement entre le spin-up et le spin-down du niveau Fe 3d des DOS partielles résulte d'une configuration électronique  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^1$ . Les deux méthodes de calcul conduisent à une très bonne corrélation entre le spectre de valence expérimental XPS et les DOS totales calculées de  $\text{LiFePO}_4$ . L'XPS apporte une preuve directe de la structure électronique de valence de  $\text{LiFePO}_4$  et confirme l'exactitude du calcul des DOS. Il est à noter qu'une modulation des DOS calculés par les sections efficaces de photoionisation est nécessaire pour une comparaison précise avec les spectres de valence XPS. Dans le cas considéré aucune différence significative n'a été observée quand les sections efficaces des éléments ont été prises en compte. En outre, bien que les calculs GGA ne prennent pas en compte la corrélation électronique et qu'ils soient incapables de décrire correctement le « band gap », ceci paraît peu influencer la modélisation du spectre XPS de  $\text{LiFePO}_4$  où seuls les états occupés sont concernés. La confrontation des différents résultats reportés sur la Figure

2-51 permet de préciser l'origine des différentes structures du spectre expérimental. Ainsi, le pic très fin A peut être attribué à l'électron spin-down de Fe 3d, la bande associée étant très peu hybridée. Le massif large B pour lequel une contribution à la fois des orbitales O 2p et Fe 3d est observé apparaît comme représentatif des liaisons Fe-O. De plus, une participation prédominante des états O 2p est observée au niveau du maximum de ce massif tandis que l'épaule indiquée par la flèche correspond à la contribution prédominante des états Fe 3d spin-up.

Les pics C et D sont attribués respectivement à des états hybridés O 2p-P 3p et O 2p-P 3s, et sont représentatifs des liaisons P-O. Finalement, le pic E ainsi que l'épaule F présentent un caractère dominant O 2s même si une certaine hybridation O 2s-P 3p et O 2s-P 3s est notée.

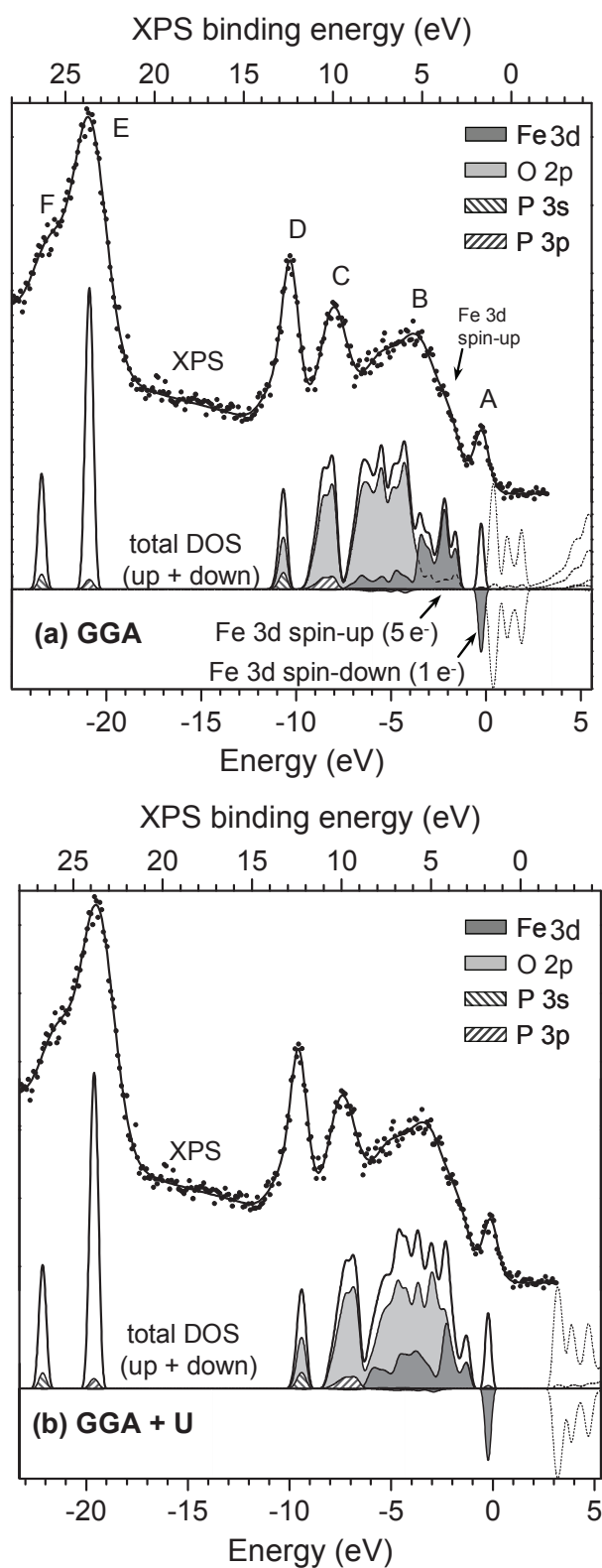


Figure 2-51 : Spectres XPS de valence de la poudre  $\text{LiFePO}_4$ , comparés avec les DOS calculées via les méthodes: (a) GGA, (b) GGA+U. Pour les DOS partielles de Fe 3d, les spins up et down ont été différenciés. Les DOS dans la bande de conduction ont été dessinés en pointillés.

La Figure 2-51b met en évidence certaines différences selon la méthode GGA ou GGA+U employée. Concernant le massif B, le calcul GGA+U fait apparaître des états plus fortement hybridés O 2p et Fe 3d sur toute la plage énergétique. Une plus grande covalence des liaisons Fe–O est ainsi observée en GGA+U. Cependant, par les deux méthodes de calcul un bon accord est observé avec le spectre expérimental et l'interprétation des différentes composantes du spectre demeure inchangée.

Pour, le composé désintercalé  $\text{FePO}_4$ , aucun électron spin down n'est attendu au niveau de la structure électronique de valence. En effet, comme prédit par de précédentes études théoriques dans  $\text{FePO}_4$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont en configuration haut spin  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^0$ . Afin de compléter notre étude nous avons entrepris l'analyse XPS de  $\text{FePO}_4$  obtenu par délithiation électrochimique en pile bouton de  $\text{LiFePO}_4$  (sol).

La Figure 2-52 présente le spectre de valence obtenu sur le matériau actif  $\text{LiFePO}_4$  ainsi que celui du liant PVdF seul et enfin celui obtenu sur l'électrode composite brute utilisée lors des cyclages galvanostatiques en format pile bouton comme décrit dans la partie II de ce chapitre.

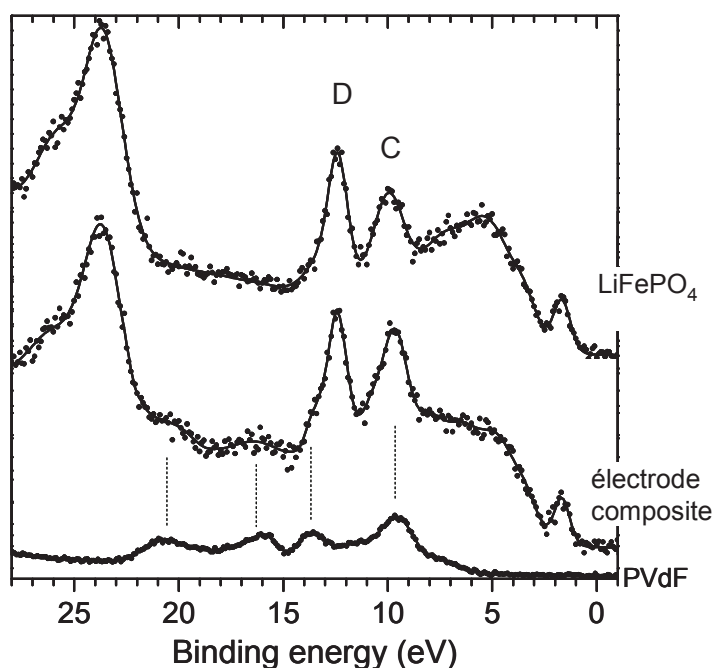


Figure 2-52 : Spectres XPS de valence du matériau actif  $\text{LiFePO}_4$ , du liant PVdF et de l'électrode composite positive brute.

Entre 28 eV et le niveau de Fermi (0 eV), le spectre de PVdF est composé de 4 pics à 20,5 eV, 16 eV, 13,5 eV et 9,5 eV qui déforment que très légèrement le spectre de valence obtenu à la surface de l'électrode composite  $\text{LiFePO}_4$ . En effet, la présence de PVdF dans l'électrode n'est visible que par

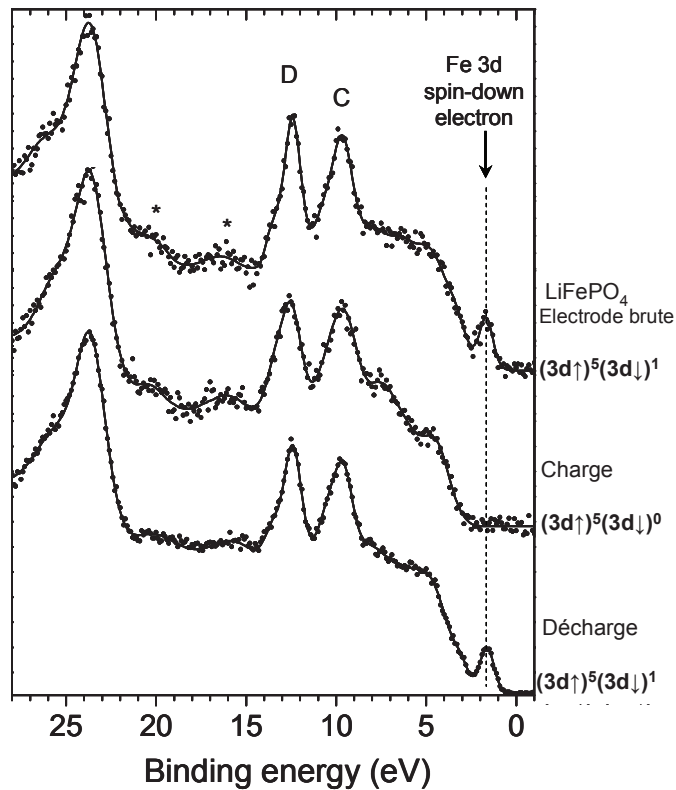
l'existence de deux faibles pics vers 20-21 eV et 16 eV, et un léger épaulement vers 13,5 eV ainsi qu'une augmentation de l'intensité du pic C à 9,5eV.

Cependant, cette présence ne modifie pas l'ensemble du profil du spectre et ne perturbe pas les différents pics observés sur le spectre de valence du matériau actif. Il a donc été possible de suivre l'évolution du spectre de valence du matériau actif au cours du premier cycle d'un accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{graphite}$ .

Il a été montré, dans les parties II-2 et II-3 de ce chapitre, que la couche se formant à la surface de l'électrode positive est extrêmement fine, les quantités d'espèces déposées sont trop faibles pour perturber de façon significative les spectres de valence.

La Figure 2-53 présente les spectres de valence obtenus pour l'électrode brute, pour l'électrode en fin de charge et de décharge du premier cycle. La différence la plus importante pour le spectre en fin de charge vis-à-vis de l'électrode brute est la disparition du petit pic fin attribué à l'électron spin down du niveau Fe 3d, ce qui est en parfait accord avec la configuration électronique attendue  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^0$  du cation  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{FePO}_4$ . De plus, nous observons en fin de décharge la réapparition de ce petit pic suite à la réintercalation du lithium dans  $\text{FePO}_4$ . La présence du petit pic Fe 3d sur la bande de valence constitue donc une signature complémentaire à l'analyse du pic de cœur Fe 2p pour suivre l'évolution de l'état d'oxydation du fer et le taux  $x$  d'intercalation du lithium dans le matériau d'électrode positive  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ .

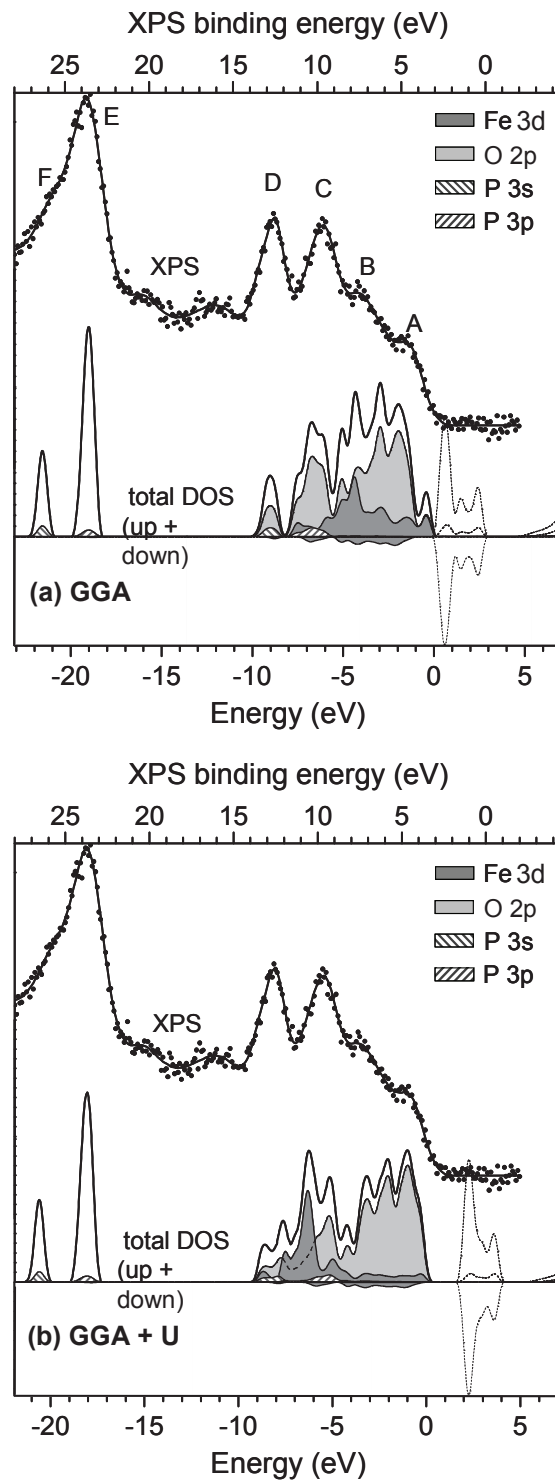




**Figure 2-53 : Spectres de valence obtenus à la surface de l'électrode brute, et obtenus en fin de charge et décharge à la surface de l'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  de l'accumulateur au cours du 1<sup>er</sup> cycle (\* = PVdF).**

Il est également possible de confronter le spectre de valence obtenu pour l'électrode chargée avec le DOS total de  $\text{FePO}_4$  calculé en méthodes GGA et GGA + U (Figure 2-54 a - b) Notons que les états les états de spin up et down ont été différenciés au niveau Fe 3d.

La Figure 2-54a montre un bon accord entre le spectre de valence obtenu à la surface de l'électrode positive en fin de charge et les DOS totales calculées par la méthode GGA. Les attributions des différentes composantes sont assez similaires pour  $\text{LiFePO}_4$ . En effet, le pic E ainsi que l'épaule F sont attribués respectivement aux états hybridés O 2s-P 3p et O 2s-P 3s avec un caractère dominant O 2s. Les pics C et D sont associés respectivement aux états hybridés O 2p-P 3p et O 2p-P 3s et correspondent ainsi aux liaisons P-O. Nous pouvons remarquer un élargissement significatif des DOS partiels attribués aux pics C et D comparés à ceux observés pour  $\text{LiFePO}_4$ , l'élargissement dû à l'éclatement entre les spin up et down des niveaux O 2s, O 2p, P 3s et P 3p (non représenté sur la figure) est à peine détecté pour  $\text{LiFePO}_4$ . Ceci est certainement lié à l'élargissement observé pour les pics C et D dans le spectre de valence de  $\text{FePO}_4$  comparé à celui de  $\text{LiFePO}_4$ .



**Figure 2-54 :** Spectre de valence obtenu à la surface de l'électrode en fin de charge ( $\text{FePO}_4$ ), comparé avec les DOS calculées par la méthode GGA (a) et GGA+U (b). Pour le Fe 3d les DOS partielles des niveaux up et down ont été distinguées. Les DOS des niveaux inoccupés sont représentés en pointillé.

La région entre 3-8 eV correspondant aux liaisons Fe-O présente certaines différences par rapport à  $\text{LiFePO}_4$  et peut être divisées en 2 pics A et B. Pour  $\text{FePO}_4$ , le pic A correspond à une contribution dominante des états O 2p, tandis que le pic B correspond à une contribution plus grande des états Fe 3d spin up. Nous pouvons noter que la forte augmentation du recouvrement entre les DOS partielles O 2p et Fe 3d, comparé à celui observé pour  $\text{LiFePO}_4$  traduit une covalence des liaisons Fe-O plus grande dans  $\text{FePO}_4$  comme reporté dans des travaux antérieurs [70,80]. L'accord entre les données expérimentales est très bon malgré la présence d'un petit pic juste en dessous du niveau de Fermi et non identifiable sur le spectre expérimental, certainement parce que d'intensité trop faible. Nous pouvons conclure que l'XPS est une technique qui fournit une information directe concernant la structure électronique de la bande de valence de  $\text{FePO}_4$ .

La Figure 2-54b présente la comparaison entre le spectre XPS de valence obtenu à la surface de l'électrode positive en fin de charge et la DOS totale de  $\text{FePO}_4$  obtenu par la méthode GGA + U. Le recouvrement entre les DOS partielles O 2p et Fe 3d est très différent de celui obtenu par la méthode GGA. En effet, dans ce cas les pics A et B sont attribués aux états O 2p avec un très faible recouvrement avec les états Fe 3d, tandis que les états Fe 3d se retrouvent isolés vers de plus basses énergies sans aucun recouvrement avec les états O 2p. L'intervention du pic Fe 3d dans les DOS calculées n'est pas à relier à l'apparition d'un nouveau pic dans le spectre expérimental  $\text{FePO}_4$ . Comme pour  $\text{LiFePO}_4$ , les états spin-up Fe 3d interviennent plus en profondeur dans la bande de valence à cause de l'effet de U. Cependant dans le cas de  $\text{FePO}_4$ , cela conduit à une forte localisation de ces états vers -6 eV plutôt qu'à une délocalisation comme observée dans  $\text{LiFePO}_4$ . De ce fait, le recouvrement des états spin up Fe 3d et de O 2p est plus faible et le caractère ionique de la liaison Fe-O est surestimé. L'effet de U sur les états Fe 3d spin up est progressif et l'augmentation de sa valeur de 0 à 4,1 eV conduisant à une localisation progressive de ces états. La comparaison des spectres XPS de valence des deux matériaux montre que l'intensité de la partie la plus haute du pic B de  $\text{LiFePO}_4$  (énergie de liaison de ~5 eV) (Figure 2-51) décroît et donne la structure appelée A pour  $\text{FePO}_4$  (Figure 2-54). Ceci peut être associé au déplacement vers de plus basses énergies des états spin up de Fe 3d comme observé dans les DOS calculées, mais ce déplacement est surestimé avec le calcul GGA+U et suggère que la méthode GGA conduit à une meilleure description des structures électroniques pour  $\text{FePO}_4$ .

### V-1.3 Conclusion

En résumé, dans cette étude nous avons obtenu un très bon accord entre les spectres XPS (expérimentaux) de valence et les DOS totales de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  déterminées par calcul DFT en spin polarisé. Ces résultats apportent une confirmation expérimentale de la structure électronique de valence de  $\text{LiFePO}_4$  qui a été décrite par des études théoriques. En particulier, il a été possible de « visualiser » l'électron spin down Fe 3d dans le spectre de valence de  $\text{LiFePO}_4$  et donc de mettre directement en évidence la configuration électronique  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^1$  de  $\text{Fe}^{2+}$  dans ce matériau. En conséquence, l'analyse des spectres XPS de valence est un autre moyen, à côté de l'analyse des pics de cœur Fe 2p, de vérifier l'état d'oxydation du fer et le taux d'insertion du lithium dans le matériau d'électrode positive  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ . De plus, cette étude montre que les 2 formalismes GGA et GGA+U permettent de modéliser la structure électronique de valence de  $\text{LiFePO}_4$ . Bien que, l'approche GGA ne conduise pas à une description correcte du gap, elle permet une meilleure modélisation que l'approche GGA+U de la structure électronique de valence de  $\text{FePO}_4$ . Il est important de noter que cette étude est l'un des rares exemples de la mise en évidence expérimentale d'une structure électronique de valence résolue en spin par une analyse XPS de laboratoire alors que ce type d'étude nécessite dans la plupart des cas des détecteurs Mott qui requièrent l'utilisation d'un rayonnement synchrotron.

L'ensemble de cette étude a fait l'objet d'un article publié en 2010 dans la revue *Journal of Physical Chemistry C*, volume 114 (17), page 17995 [86]. Il est à noter que ces travaux ont été confirmés très récemment par Kurosumi et *al.* par des mesures de spectroscopie de photoémission résonante [87]

## VI- Conclusion

Des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  issus de 2 voies de synthèse différentes (voies solide et hydrothermale) ont été analysés par XPS.

Une première partie de l'étude a eu pour but de préciser la nature et l'origine des impuretés de surface détectées pour le matériau synthétisé par voie hydrothermale. L'analyse de matériaux de référence susceptibles d'être détectés en tant qu'impuretés ( $\text{FeP}$ ,  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\dots$ ) et l'analyse de matériaux après différents traitements (mise à l'air, traitement thermique à l'air...) a permis de conclure à l'existence d'impuretés de type oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Un mécanisme d'oxydation de la surface au cours du refroidissement a pu être proposé sur la base d'une comparaison des spectres XPS Fe 2p et O 1s de ce matériau avec ceux d'un matériau référence mis à l'air et porté à une température de  $200^\circ\text{C}$  pendant 15 min.

La comparaison avec les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer sur les deux matériaux  $\text{LiFePO}_4$  a fourni une image globale des impuretés mettant en relief par les différences existant entre le cœur et la surface, l'intérêt et la complémentarité des deux techniques.

Une deuxième partie de l'étude a été consacrée à une analyse détaillée par XPS des évolutions (processus rédox et interfaces électrode / électrolyte) au cours du 1<sup>er</sup> cycle d'accumulateurs  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) // Li et  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) // Graphite. Les analyses ont été poursuivies après un long cyclage afin d'amener des informations sur les mécanismes complexes de vieillissement.

Au cours du 1<sup>er</sup> cycle, nous avons observé que la couche interfaciale se formant à la surface de l'électrode composite contenant  $\text{LiFePO}_4$  est extrêmement fine et composée d'espèces issues de la dégradation de l'électrolyte : LiF, phosphates et fluorophosphates. Seules de très légères différences ont été observées selon la nature de l'électrode négative utilisée (graphite ou lithium). De plus, les différences observées sur la couche interfaciale de l'électrode positive entre l'état chargé et l'état déchargé du 1<sup>er</sup> cycle sont mineures.

Sur l'électrode de graphite la nature de la couche interfaciale (SEI) observée pour les accumulateurs  $\text{LiFePO}_4$  // Graphite est similaire à celles observées sur des accumulateurs de type  $\text{LiCoO}_2$  // Graphite. Elle est composée d'espèces comme LiF, phosphates, fluorophosphates, carbonates mais aussi organiques. Une variation de l'épaisseur ainsi que de la composition de cette couche est observée entre la charge et la décharge.

Dans les accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ , il a été possible de suivre l'état d'oxydation du fer dans le matériau actif et de mesurer le taux de  $\text{FePO}_4$  résiduel en fin de décharge. En comparant ce taux entre deux surfaces distinctes de l'électrode positive (« côté électrolyte » et « côté collecteur de courant »), nous avons observé que, dès le premier cycle, une différence existe et qu'un taux supérieur de  $\text{FePO}_4$  est systématiquement observé sur la surface côté collecteur de courant.

Après un long cyclage (200 cycles), nous avons observé que la perte de capacité des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  est plus importante à  $60^\circ\text{C}$  qu'à température ambiante. Nous avons relié cette perte de capacité avec des taux de  $\text{FePO}_4$  résiduels en fin de décharge plus importants à  $60^\circ\text{C}$  qu'à température ambiante. L'hétérogénéité du taux de  $\text{FePO}_4$  entre les deux surfaces analysées s'accroît avec la perte de capacité. Pour  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$ , ces taux de  $\text{FePO}_4$  résiduels n'existent plus. Nous avons donc mis en évidence le rôle primordial joué par la perte de lithium actif au cours du cyclage.

L'analyse des couches interfaciales après un long cyclage n'a pas montré un épaissement significatif de la SEI sur l'électrode négative et a confirmé la très faible épaisseur de la couche interfaciale sur les particules de  $\text{LiFePO}_4$  même après 200 cycles. Ces résultats sont en accord avec une perte de lithium actif à chaque cycle, résultant de la formation d'espèces lithiées principalement déposées à la surface de l'électrode négative, qui contribue à une évolution / déstabilisation de la SEI. La perte de capacité plus importante observée au cours du cyclage à  $60^\circ\text{C}$  peut s'interpréter sur la base d'une augmentation de la formation d'espèces lithiées soit déposées à la surface de l'électrode ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) soit partiellement dissoutes dans l'électrolyte ( $\text{LiF}$ ).

Nous avons montré, de la même manière, qu'une quantité trop faible de VC dans un accumulateur industriel (élément spiralé) pouvait conduire à une plus grande instabilité de la SEI et de ce fait, à une plus grande quantité de lithium consommée à chaque cycle pour « reconstruire » la SEI. Nous avons ainsi mis en avant le rôle très important joué par la stabilité de la SEI sur le bon fonctionnement (la bonne réversibilité) des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ .

Dans une troisième partie, nous avons utilisé les potentialités de l'XPS à renseigner sur les aspects de structures électroniques par l'analyse approfondie des spectres de valence. Nous avons obtenu un très bon accord entre les spectres de valence XPS et les DOS totales des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  déterminées par calcul DFT en spin polarisé. En particulier, il a été possible de « visualiser » de façon tout à fait originale l'électron spin down Fe 3d dans le spectre de valence de  $\text{LiFePO}_4$  et donc de mettre en évidence la configuration électronique  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^1$  de  $\text{Fe}^{2+}$  dans ce matériau.

## VII- Références bibliographiques du Chapitre 2

---

- 1 Electron spectroscopy, U.Gelius, D.A. Shirley (1972).
- 2 U. Gelius, J. Electron Spectrosc.. Relat. Phenom. 5 (1974) 985
- 3 A. Perea, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, (2011)
- 4 C.A. Fisher, M.S. Islam, J. Mater. Chem (2008)
- 5 L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, Chem. Mater 20 (2008) 583.
- 6 J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 1319.
- 7 A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 1564.
- 8 M.C. Biesinger, B P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R. St.C. Smart , Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717–2730
- 9 P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, Nat. Mater, 3 (2004) 147.
- 10 Y.H. Rho, L.F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A283.
- 11 S. Boyanov, D. Zitoun, M. Ménétrier, J. C. Jumas, M. Womes, L. Monconduit, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 21441.
- 12 S.L.T. Andersson, R.F. Howe, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4913.
- 13 A.P Grosvenor., S.D. Wik, R.G. Cavell, A. Mar, Inorg. Chem. 44 (2005) (24), 8988.
- 14 P.E.R. Blanchard, A.P. Grosvenor, R.G. Cavell, A. Mar, Chem. Mater. 20 (2008) 7081.
- 15 P.E.R. Blanchard, A.P. Grosvenor, R.G. Cavell, A. Mar, J. Mater. Chem. 19 (2009) 6015.
- 16 H. Fujii, T. Hokabe, T. Kamigaichi, T. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 41
- 17 Y.H. Rho, L.F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A283
- 18 M. Cuisinier, J. F. Martin, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, Electrochem. Comm. 12 (2010) 238.
- 19 J. F. Martin, M. Cuisinier, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, J. Power Sources 196 (2011) 2155.
- 20 N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, A. Wattiaux, F. Le Cras, E. Suard, C. Delmas, Dalton Trans. 39 (2010) 5108
- 21 O.V. Yakubovich, V. S. Urusov, Geochem. Int. 35 1997 630.
- 22 K.Dokko, K. Shiraishi, K. Kanamura, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2199.
- 23 A. Ait Salah, A. Mauger, J. B Goodenough., N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C. M. Julien, J. Electrochem. Soc, 153 (2006) A1692.
- 24 A. Ait Salah, A. Mauger, C. M. Julien, F. Gendron, Mater. Sci. Eng. B 129 (2006) 232.
- 25 T.J. Godin , J.P. LaFemina, Phys. Rev. B 49 (1994) 7691.
- 26 N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, Anal.Chem. 49 (1977) 1521
- 27 A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 1564.
- 28 C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond, Anal. Chem. 52 (1980) 1445.
- 29 S. Hamelet , P. Gibot, M. Casas-Cabanas, D.Bonnin, C.P. Grey, J. Cabana, J.-B. Leriche, J. Rodriguez-Carvajal, M. Courty, S. Levasseur, P. Carlach, M. Van Thournout, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, J. Mater. Chem.19 (2009) 3979.
- 30 J. F. Martin, M. Cuisinier, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, J. Power Sources 196 (2011) 2155.
- 31 T. Nagaura, Prog. Batteries Battery Mater. 10 (1991) 218.

- 
- 32 T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2490.
- 33 R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2009
- 34 V. Palomares, A. Goñi, I. G. de Muro, L. Lezama, I. de Maetza, M. Bengochea, I. Boyado, T. Rojo, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1042
- 35 R. Dedryvere, M. Maccario, L. Croguenec, F. Le Cras, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7164.
- 36 L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A468.
- 37 S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 773.
- 38 D. Aurbach, *J. Power Sources*, 89 (2000) 206.
- 39 R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15868
- 40 A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1358.
- 41 S. Laruelle, S. Pilard, P. Guenot, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1202.
- 42 R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Power Sources* 174 (2007) 462.
- 43 R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10999.
- 44 R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15868
- 45 K.A. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, M. Gauthier, K. Zaghbi, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 951.
- 46 K. Striebel, J. Shim, A. Sierra, H. Yang, X. Song, R. Kosteci, K. McCarthy, *J. Power Sources* 146 (2005) 33.
- 47 K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 669.
- 48 J. Wang, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, D. Coates, D. Hall, P. Liu *J. Power Sources* 196 (2011) 5966
- 49 M. Dubarry, B.Y. Liaw, M.S. Chen, S.S. Chyan, K.C. Han, W.T. Sie, S.H. Wu, *J. Power Sources* 196 (2011) 3420.
- 50 M. Maccario, L. Croguenec, F. Le Cras, C. Delmas, *J. Power Sources* 183 (2008) 411.
- 51 M. Dubarry, B.Y. Liaw, *J. Power Sources* 194 (2009) 541.
- 52 P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, P. Finamore, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A499.
- 53 P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, P. Finamore, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A499.
- 54 R. Dedryvere, M. Maccario, L. Croguenec, F. Le Cras, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7164.
- 55 J. Liu, M. Kunz, K. Chen, N. Tamura, T. J. Richardson, *J. Phys. Chem. Lett* 1 (2010) 2120
- 56 C. Fongy, A.-C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A885
- 57 D. Wang, X. Wu, Z. Wang, L. Chen *J. Power Sources* 140 (2005) 125
- 58 J. Christensen, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A366.
- 59 Y. Hu, X. Zhao, and Z. Suo, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 1007
- 60 J. Wang, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, D. Coates, D. Hall, P. Liu *J. Power Sources* 196 (2011) 5966
- 61 J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, P.-Y. Sizaret, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilib.* 305 (2011) 121
- 62 K. Zaghbi, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, A. Mauger, J.B. Goodenough, C.M. Julien, *J. Power Sources* 163 (2006) 560–566.



- 
- 63 H.-C. Wu, C.-Y. Su, D.-T. Shieh, M.-H. Yang, N.-L. Wu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A537.
- 64 H.-H. Chang, H.-C. Wu, N.-L. Wu, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1823.
- 65 L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, J. *Electrochem. Soc.* 159 (2012) A357
- 66 G. Caillon, *Les techniques de l'ingénieur*, E 2 140
- 67 R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, J. *Electrochem. Soc.* 152 (2005) A689.
- 68 L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratcabal, D. Gonbeau, J. *Electrochem. Soc.* 156 (2009) A468
- 69 A. Yamada, S.-C. Chung, J. *Electrochem. Soc.* 148 (2001) A960.
- 70 P. Tang, N. A. W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 165107.
- 71 F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Ceder, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1144.
- 72 S. Q. Shi, C. Y. Ouyang, Z. H. Xiong, L. J. Liu, Z. X. Wang, H. Li, D. S. Wang, L. Q. Chen, X. J. Huang, *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 144404.
- 73 Z. Liu, X. Huang, D. Wang, *Solid State Commun.* 147 (2008) 505.
- 74 Z. Wang, S. Sun, D. Xia,; W. Chu, S. Zhang, Wu, Z. J. *Phys. Chem. C* 112 (2008) 17450.
- 75 J. Xu, G. Chen, *Physica B: Cond. Matter*, 405 (2010) 803.
- 76 F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder, D. Morgan, *Solid State Commun.* 132 (2004) 181.
- 77 K. Zaghib, A. Mauger, J. B. Goodenough, F. Gendron, C. M. Julien, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3740.
- 78 A. Augustsson, G. V. Zhuang, S. M. Butorin, J. M. Osorio-Guillén, C. L. Dong, R. Ahuja, C. L. Chang, P. N. Ross, J. Nordgren, J. H. Guo, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 184717.
- 79 A. Hunt, W.-Y. Ching, Y.-M. Chiang, A. Moewes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 205120.
- 80 S. Miao, M. Kocher, P. Rez, B. Fultz, R. Yazami, C. C. Ahn, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4242.
- 81 G. Rouse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4082.
- 82 P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvaniscka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Schwarz K., Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- 83 J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- 84 V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A.; Korotin, M. T.; Czyżyk, G. A.; Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16929.
- 85 A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R5467.
- 86 L. Castro, R. Dedryvère, M. El Khalifi, P.-E. Lippens, L. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, J. *Phys. Chem C* 114 (2010) 17995
- 87 S. Kurosumi, N. Nagamura, S. Toyoda, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Oshima, S. Furutsuki, S. Nishimura, A. Yamada, N. Mizuno, *J. Phys. Chem C* 115 (2011) 25519







## **Chapitre 3 : Les phosphates $\text{LiMPO}_4$**

**( $\text{M} = \text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), Co)**

Ce chapitre est consacré à l'étude des phénomènes d'interfaces électrode / électrolyte et aux mécanismes rédox liés à l'insertion / désinsertion du lithium dans les phosphates « haute tension »  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et  $\text{LiCoPO}_4$ . Une 1<sup>ère</sup> partie portera sur la caractérisation par XPS (pic de cœur et spectres de valence) de l'état chimique de surface et de la structure électronique des matériaux bruts sur la base de l'étude de matériaux de référence. Nous nous intéresserons ensuite à l'évolution en cyclage des matériaux  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ . Les changements des états d'oxydation du fer et du manganèse au cours du 1<sup>er</sup> cycle seront comparés pour 2 accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$ . Une attention particulière sera portée sur la nature et la composition des interfaces électrode / électrolyte au cours de ce 1<sup>er</sup> cycle. Une démarche similaire sera appliquée pour un accumulateur  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$  après 50 cycles à 60°C afin d'évaluer les mécanismes de vieillissement de tels accumulateurs. Enfin, des premiers travaux concernant le 1<sup>er</sup> cycle d'un accumulateur  $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$  cyclé jusqu'à un potentiel de 5,1 V seront présentés et les données obtenues seront comparées à celles des systèmes  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$ .

## I- Caractérisation par XPS des matériaux $\text{LiMPO}_4$ (M = Mn, Co, Fe)

### I-1. $\text{LiMnPO}_4$

L'étude a porté sur un matériau  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) dont la synthèse effectuée par voie solide à l'ICG-AIME [1], est similaire à celle utilisée pour le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) (c.f. chapitre 2 § II-1), l'oxalate de fer hydraté ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) étant ici remplacé par l'acétate de manganèse  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ .

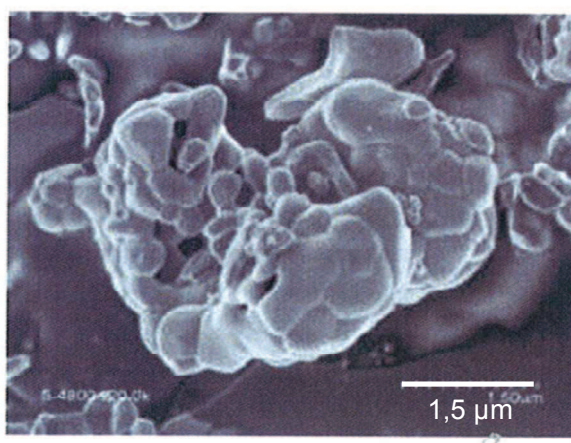
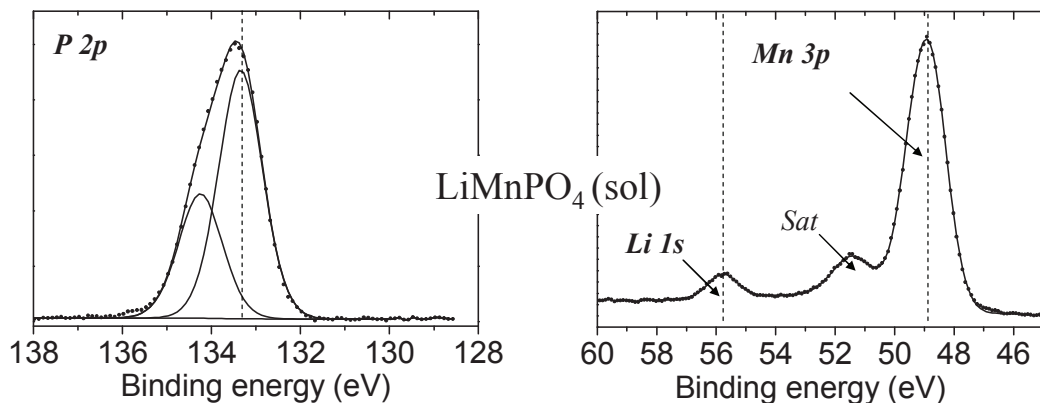


Figure 3-1 : Image MEB de  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) [1].

Les analyses DRX pratiquées sur le phosphate  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) n'ont révélé aucune impureté cristallisée. L'image MEB (Figure 3-1), les particules primaires obtenues sont de forme quelconque et ont une taille de l'ordre de 300-500 nm.

Des analyses XPS (pics de cœur et spectres de valence) ont été menées sur ce matériau. Le spectre P 2p (Figure 3-2) présente un unique doublet à **133,4 eV** (P 2p<sub>3/2</sub>) caractéristique des environnements P-O dans  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , nous assurant de l'absence d'impuretés de type phosphure à la surface du matériau  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) (c.f. Chapitre 2 § II-3). Le spectre Mn 3p présente une composante principale à **49 eV** et un pic satellite « shake up » à **51,5 eV**. Le spectre Li 1s présente quant à lui un maximum à une énergie de liaison de **55,8 eV**.



**Figure 3-2 : Pics de cœur P 2p, Mn 3p et Li 1s de  $\text{LiMnPO}_4$  (sol)**

Nous avons comparé le spectre Mn 2p du matériau  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) à ceux des oxydes MnO ( $\text{Mn}^{2+}$ ) [2] et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) (Figure 3-3). Ces matériaux de référence ont une structure cristalline respectivement de type NaCl et spinelle. Dans chacune de ces structures, l'environnement du manganèse est unique et de ce fait une seule signature XPS est attendue.

Les spectres Mn 2p du fait du couplage spin-orbite montrent toujours deux composantes Mn 2p<sub>3/2</sub> et Mn 2p<sub>1/2</sub>. Pour MnO, on distingue pour chacune d'elles 2 structures fines (notées (A, B) et (A', B')) aux énergies de liaison de **640 eV** et **641 eV** d'une part et **652 eV** et **653 eV** d'autre part. Ces structures fines résultent non pas de la présence de deux états d'oxydation différents du manganèse mais d'une structure de multiplets (résultant de différents états finals possibles suite à la photoionisation) [3] et d'un possible effet d'écrantage lors de la photoionisation faisant intervenir la sphère de coordination du métal voisin. De plus, on observe la présence de pics satellites « shake up »

(*Sat*) associés à chacune des composantes Mn 2p<sub>3/2</sub> et Mn 2p<sub>1/2</sub> à une énergie de liaison de **647 eV** et **659 eV**, soit à 7 eV des structures fines notées A et A' des composantes principales.

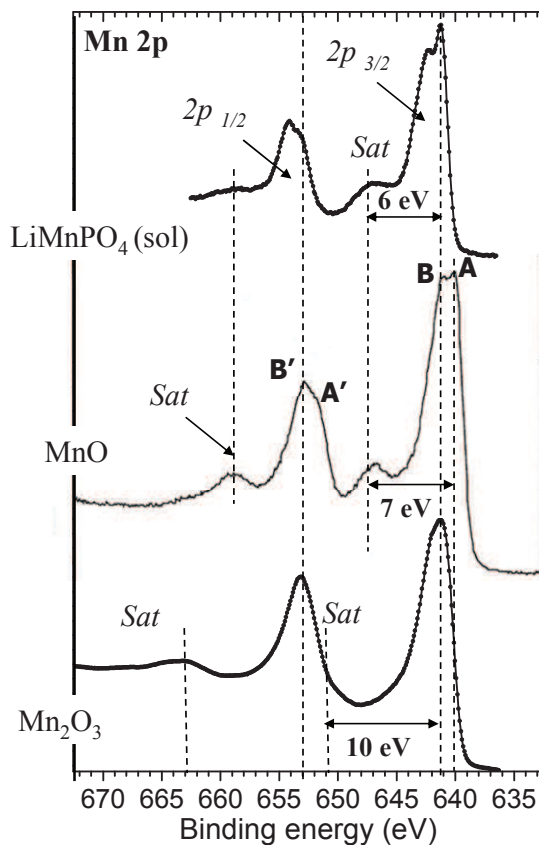


Figure 3-3 : Pics de cœur Mn 2p de LiMnPO<sub>4</sub>, MnO [2] et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on ne distingue pas de structures fines au niveau des pics principaux des composantes Mn 2p<sub>3/2</sub> et Mn 2p<sub>1/2</sub> respectivement observés à **641 eV** et **653 eV**. Un pic satellite est visible à 10 eV de la composante Mn 2p<sub>1/2</sub> [4] et on remarque que celui de la composante Mn 2p<sub>3/2</sub> est à peine visible car son énergie de liaison est trop proche de celle de la composante Mn 2p<sub>1/2</sub>.

Le spectre Mn 2p du phosphate LiMnPO<sub>4</sub> présente des points communs avec celui de l'oxyde MnO :

- des structures fines à **641 eV** et **642 eV** d'une part et **653 eV** et **654 eV** d'autre part
- un écart énergétique du satellite « shake up » de 6 eV avec le pic principal.

Rappelons que pour les pics M 2p des métaux de transition la position et les intensités relatives des satellites sont des critères aussi importants que la position du pic principal pour l'identification du



degré d'oxydation. Nous pouvons donc conclure que l'état d'oxydation du manganèse dans le phosphate  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) est bien  $\text{Mn}^{2+}$  comme cela a été précédemment observé [5].

Le spectre de cœur O 1s du phosphate  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) présente une unique composante à **531,4 eV** alors que la composante principale O 1s pour  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  apparaît à une énergie de liaison nettement plus basse **529,7 eV** (Figure 3-4). De plus, pour le phosphate aucune composante supplémentaire attribuable à des espèces oxygénées adsorbées à la surface du matériau n'est observée vers les hautes énergies de liaison contrairement à  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Ces observations révèlent le caractère différent des états de surface du phosphate par rapport à ceux des oxydes  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , en particulier des oxygènes de surface, en relation avec l'évolution du caractère ionocovalent des liaisons Mn-O.

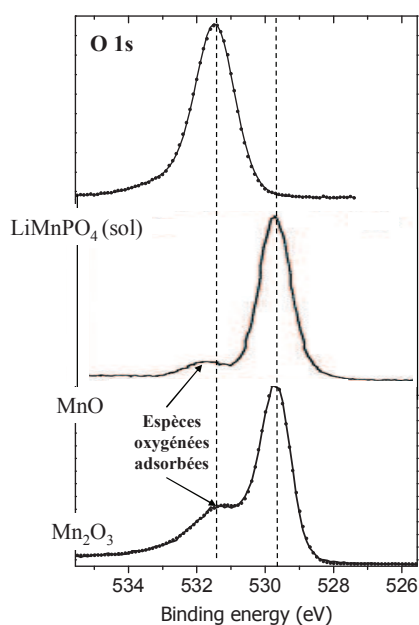


Figure 3-4 : Pics de cœur O 1s de  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

## I-2. $\text{LiCoPO}_4$

Un matériau  $\text{LiCoPO}_4$  (sol) a été synthétisé de la même manière que le phosphate  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) en remplaçant l'acétate de manganèse  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  par l'acétate de cobalt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ . Les analyses DRX pratiquées sur le matériau  $\text{LiCoPO}_4$  (sol) n'ont révélé aucune impureté cristallisée. D'après l'image MEB (Figure 3-5) des agglomérats de particules sphériques existent dans ce matériau.

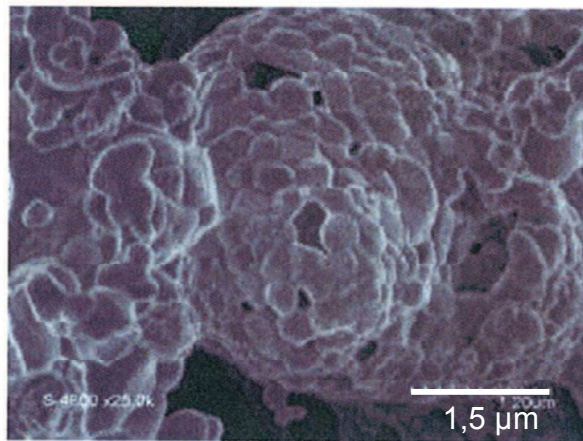


Figure 3-5 : Image MEB de  $\text{LiCoPO}_4$  (sol) [1]

Des analyses XPS (pics de cœur et de valence) ont été menées sur ce matériau. Le spectre P 2p (Figure 3-6) présente un unique doublet à **133,4 eV** (P  $2p_{3/2}$ ) caractéristique des environnements P-O dans  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , nous assurant de l'absence d'impuretés de type phosphore à la surface du matériau  $\text{LiCoPO}_4$  (sol).

Le spectre Co 3p présente une composante principale à **61 eV** et un pic satellite « shake up » à **64 eV**. Le spectre Li 1s présente un maximum à une énergie de liaison de **55,5 eV**.

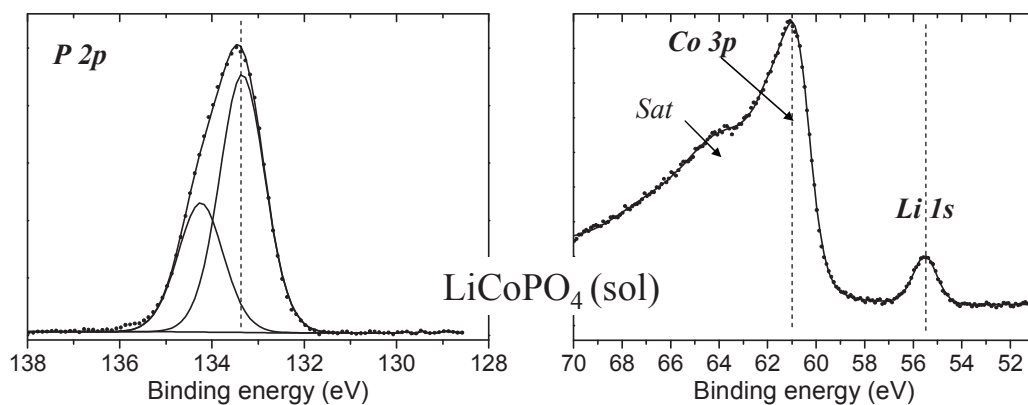


Figure 3-6 : Pics de cœur P 2p, Co 3p et Li 1s de  $\text{LiCoPO}_4$  (sol)

Nous avons comparé le spectre Co 2p du matériau  $\text{LiCoPO}_4$  (sol) à ceux de deux matériaux de référence CoO ( $\text{Co}^{2+}$ ) et  $\text{LiCoO}_2$  ( $\text{Co}^{3+}$ ), de structure cristalline respectivement de type NaCl et lamellaire (du groupe R-3m). Un seul environnement pour le cobalt existe dans chacune de ces structures et une seule signature XPS est donc attendue.

Les énergies de liaison des pics principaux Co 2p sont quasi identiques à **780 eV** et **796 eV** pour l'oxyde CoO, et **780 eV** et **795 eV** pour l'oxyde lithié LiCoO<sub>2</sub> mais il existe de fortes différences au niveau des pics satellites « shake up » avec un écart énergétique de 6 eV (~**786 eV** et **803 eV**) pour l'oxyde CoO et de 10 eV (~**790 eV** et **805 eV**) pour l'oxyde lithié LiCoO<sub>2</sub> avec des intensités relatives respectivement de 30% et 9 %.

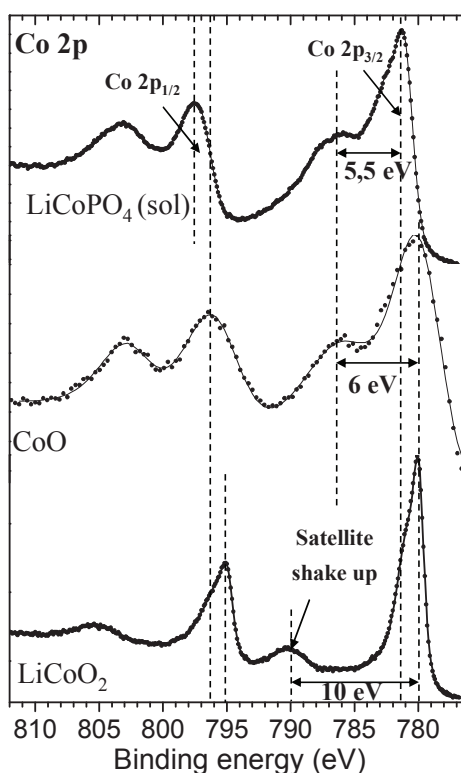


Figure 3-7 : Pics de cœur Co 2p LiCoPO<sub>4</sub> (sol), CoO et LiCoO<sub>2</sub>.

Le spectre Co 2p du phosphate LiCoPO<sub>4</sub> présente des pics satellites « shake up » dont les caractéristiques sont très proches de celle de CoO (écart énergétique et intensité relative), ce qui permet de conclure à un état d'oxydation du cobalt Co<sup>2+</sup> dans ce matériau.

La composante principale des spectres de cœur O 1s du phosphate LiCoPO<sub>4</sub> (sol) a exactement la même énergie de liaison (**531,4 eV**) que celle observée précédemment pour les phosphates LiFePO<sub>4</sub> et LiMnPO<sub>4</sub>. Il en est de même pour les spectres P 2p. Nous pouvons donc conclure que les groupements phosphates ne sont pas, ou peu, modifiés à la surface des matériaux de type olivine LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Mn, Co).

De plus, le spectre O 1s du phosphate  $\text{LiCoPO}_4$  (sol), ne comporte aucune composante supplémentaire vers les hautes énergies de liaison attribuable à des espèces oxygénées adsorbées à la surface du matériau comme c'est le cas pour l'oxyde  $\text{CoO}$  et l'oxyde lithié  $\text{LiCoO}_2$ . La composante principale est observée respectivement à une énergie de liaison de **529,9 eV** et **529,7 eV** pour  $\text{CoO}$  et  $\text{LiCoO}_2$  ce qui traduit des oxygènes à caractère plus négatif que dans  $\text{LiCoPO}_4$  en accord avec l'évolution de l'ionocovalence des liaisons Co-O dans ces matériaux.

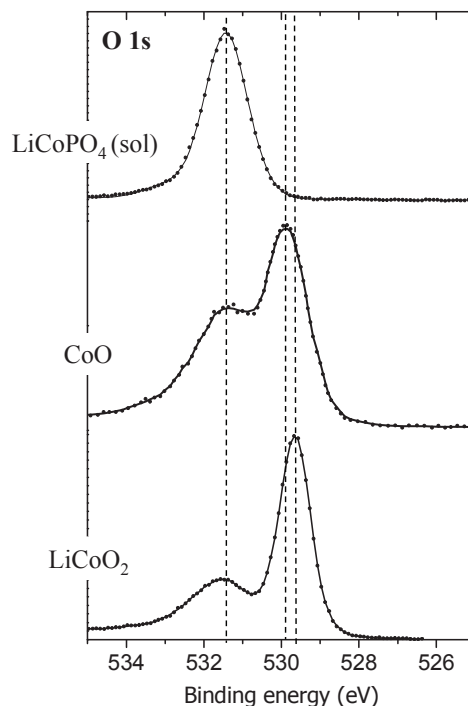


Figure 3-8 : Pics de cœur O 1s de  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{CoO}$  et  $\text{LiCoO}_2$

### I-3. Comparaison des structures électroniques / spectres de valence des composés $\text{LiMPO}_4$ ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ )

Les calculs de structure électronique des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiCoPO}_4$  montrent que les configurations électroniques des cations  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sont respectivement;  $(3d\uparrow)^5$ ,  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^1$ ,  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^2$ .

Les spectres de valence permettent une visualisation expérimentale de la structure électronique de valence des matériaux. Ceux obtenus pour les matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiCoPO}_4$  (sol) sont présentés Figure 3-9 et permettent d'observer des points communs entre 28 eV et 9 eV : le

pic noté E, son épaulement (F) ainsi que le doublet noté C et D à 10 eV et 12,5 eV. La zone entre 8 eV et 0 eV évolue selon la nature du cation.

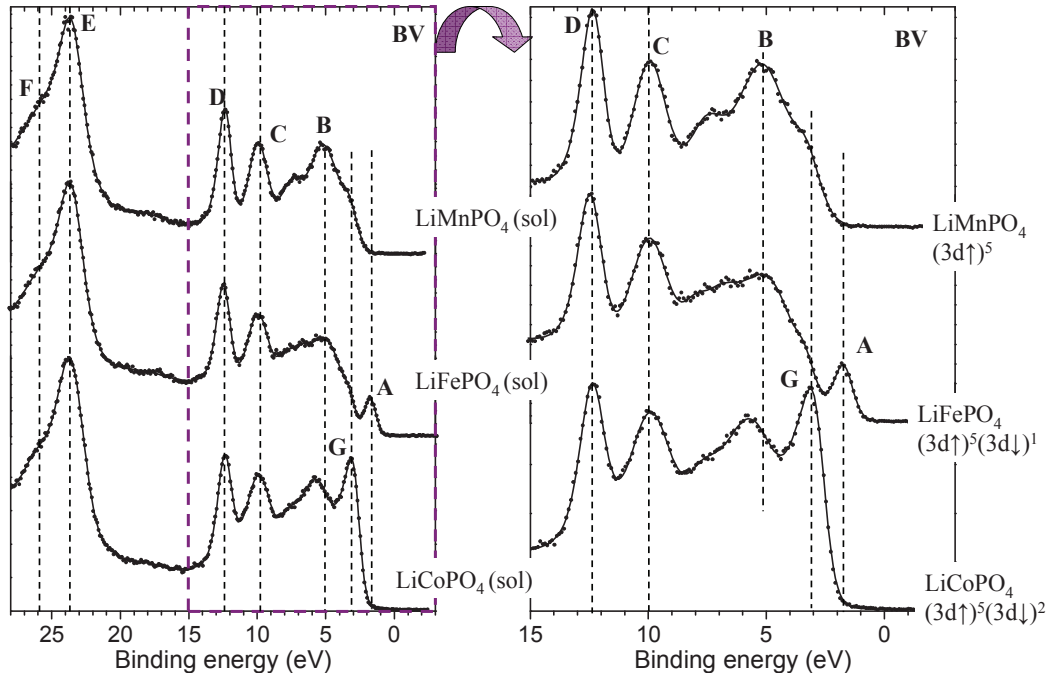


Figure 3-9 : Spectres de valence des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiCoPO}_4$  (sol).

L'étude approfondie de la bande valence de  $\text{LiFePO}_4$  couplée à des calculs DFT par les 2 formalismes GGA et GGA + U a été réalisée au chapitre 2 § V. Cette même démarche a été adoptée pour les matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) et  $\text{LiCoPO}_4$  (sol). La Figure 3-10 présente la comparaison des spectres XPS de valence des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFePO}_4$  (sol) et  $\text{LiCoPO}_4$  (sol) avec les DOS calculées via le formalisme GGA par P.E. Lippens et M. El Khalifi à l'ICG-AIME [6]. Cette comparaison permet d'identifier le pic E ainsi que son épaulement F comme une signature quasi exclusive des états O 2s avec un très léger recouvrement respectivement avec les états P 3p et P 3s. Les pics C et D sont respectivement associés aux mélanges des orbitales P 3p - O 2p et P 3s - O 2p. Les pics C et D sont donc très représentatifs des liaisons P-O dans le matériau.

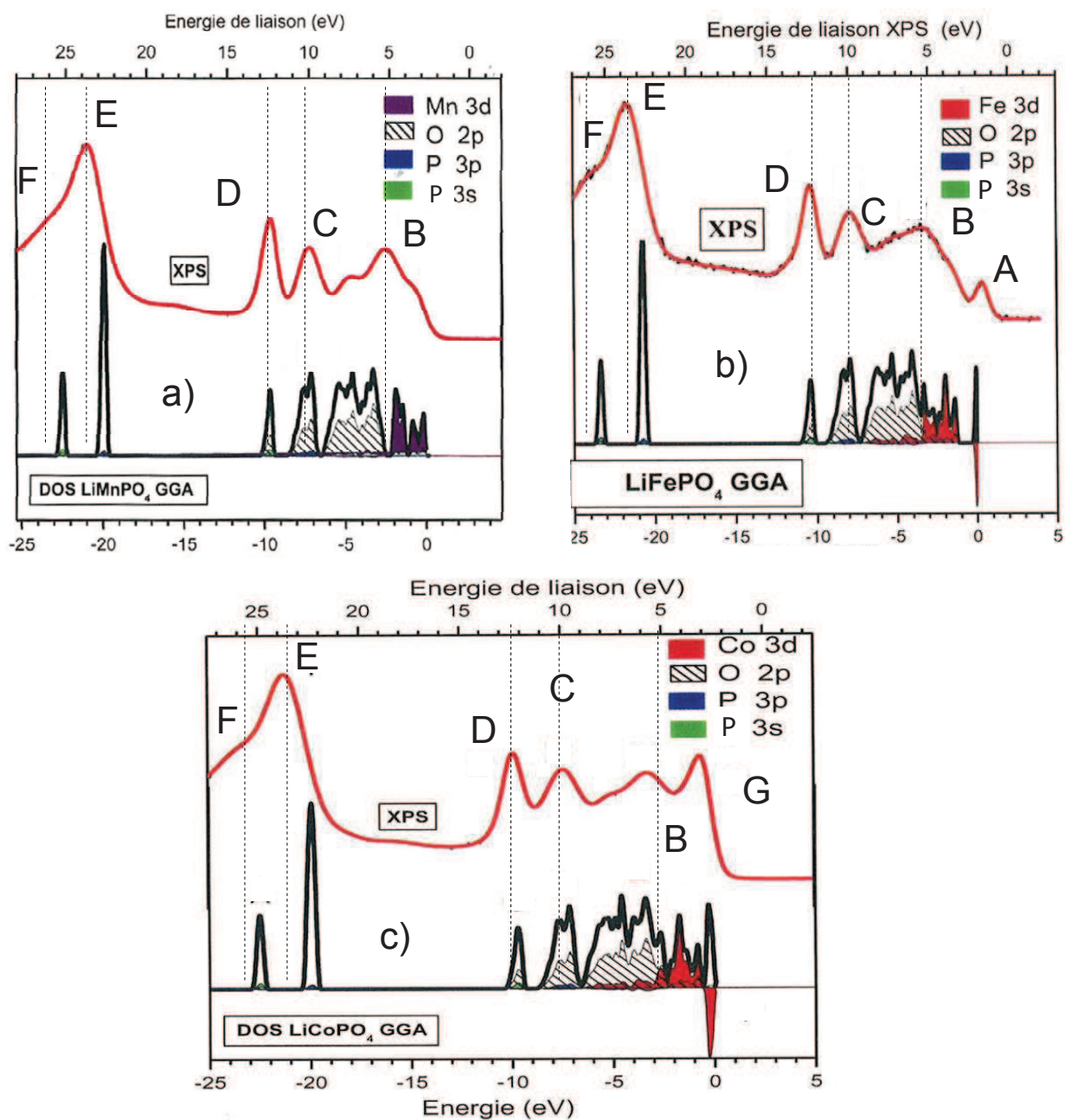


Figure 3-10 : Spectres XPS de valence des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) a),  $\text{LiFePO}_4$  (sol) b) et  $\text{LiCoPO}_4$  (sol) c) comparés aux DOS calculées via le formalisme GGA. Pour les DOS partielles de Fe 3d, Mn 3d et Co3p les spins up et down ont été différenciés.

Au regard de l'allure des pics C, D, E et F il ne semble pas y avoir de différence au niveau des signatures spectroscopiques des liaisons P-O des tétraèdres  $(\text{PO}_4)^{3-}$  dans les olivines  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) en accord avec l'analyse des pics de cœur O 1s et P 2p.

Comme décrit précédemment dans le Chapitre 2, les calculs DFT ont permis de clairement identifier le pic A sur le spectre de valence du matériau  $\text{LiFePO}_4$  comme la signature de l'électron « spin down » des orbitales Fe 3d.

Pour le spectre de valence du phosphate  $\text{LiMnPO}_4$ , outre l'absence du pic A, on observe une modification de la forme du massif B qui présente une intensité plus importante vers 5-6 eV que sur celui du phosphate  $\text{LiFePO}_4$  et un épaulement du massif B vers 3,5 eV plus marqué, en accord avec les DOS partielles des niveaux Mn 3d présentes dans la plage énergétique correspondante.

Pour le matériau  $\text{LiCoPO}_4$ , ce même massif B a une forme très différente, on observe un pic fin vers 3 eV noté G et un autre un peu plus large vers 6 eV. Le pic G correspond aux niveaux Co 3d qui sont plus profonds que ceux de Mn 3d et Fe 3d. Le faible éclatement entre spin up et spin down des niveaux Co 3d, l'existence d'un électron supplémentaire dans les orbitales Co 3d et les différences de section efficace de photoionisation (0,1046 pour Mn 3d, 0,1711 pour Fe 3d et 0,2664 pour Co 3d [7]), conduisent à un pic G d'intensité supérieure à celle des pics A et B précédemment observés pour  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$ .

Nous pouvons donc conclure que les cations  $M = \text{Fe, Mn ou Co}$  par leurs orbitales M 3d modifient très significativement les spectres de valence de  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co}$ ) entre 8 eV et 0 eV.

#### **I-4. La solution solide $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )**

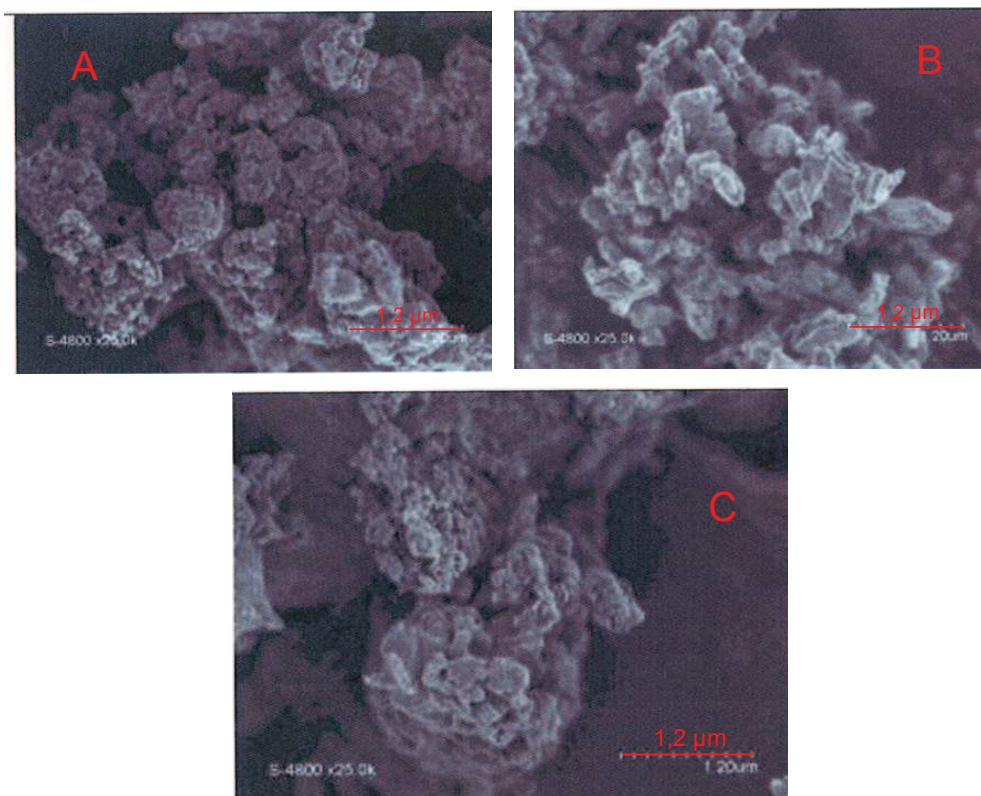
L'étude a porté sur différentes compositions riches en manganèse:  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr), et  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol).

Le phosphate  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) a été synthétisé, par l'industriel Süd-Chemie (Mossburg, Allemagne), à grande échelle par voie hydrothermale, suivant le même protocole que celui utilisé pour le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) (*c.f.* chapitre 2 § II-1 ) en ajoutant un sel de manganèse à celui de fer pour obtenir la bonne stoechiométrie.

Les phosphates  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol) et  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol) ont été synthétisés par voie solide à l'ICG-AIME de la même façon que  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) en ajustant les quantités d'oxalate de fer hydraté ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et d'acétate de manganèse  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  dans des proportions convenables pour obtenir les bonnes stoechiometries.



Les analyses par DRX et Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  menées à l'ICG-AIME n'ont révélé aucune impureté dans les matériaux  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol), et  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol). En revanche, dans le phosphate  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr), les analyses par DRX ont montré de 1% à 2% de phosphate de lithium  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et les analyses Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  ont permis de détecter 9% d'une phase proche de la tavorite similaire à celle observée dans  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) (*c.f.* Chapitre 2).



**Figure 3-11** : Images MEB de A)  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol), B)  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) et C)  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol) [1].

Les images MEB présentées Figure 3-11 rendent compte de particules homogènes en taille (50 à 80 nm) formant des agrégats de 1 à 3  $\mu\text{m}$  [1] pour les matériaux  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr), et  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol).

Des analyses XPS ont été menées sur les 3 composés (pics de cœur et spectres de valence). Les résultats quantitatifs obtenus (détermination du pourcentage atomique des différents éléments) ont mis en évidence un très bon accord entre la proportion de fer et de manganèse observée en surface par XPS et les stœchiométries attendues des différents composés  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (Tableau 3-1). Il n'y a donc aucune ségrégation particulière de fer ou de manganèse en surface de ces matériaux.



	% Fe	% Mn
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	23	77
$\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$	31	69
$\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$	39	61

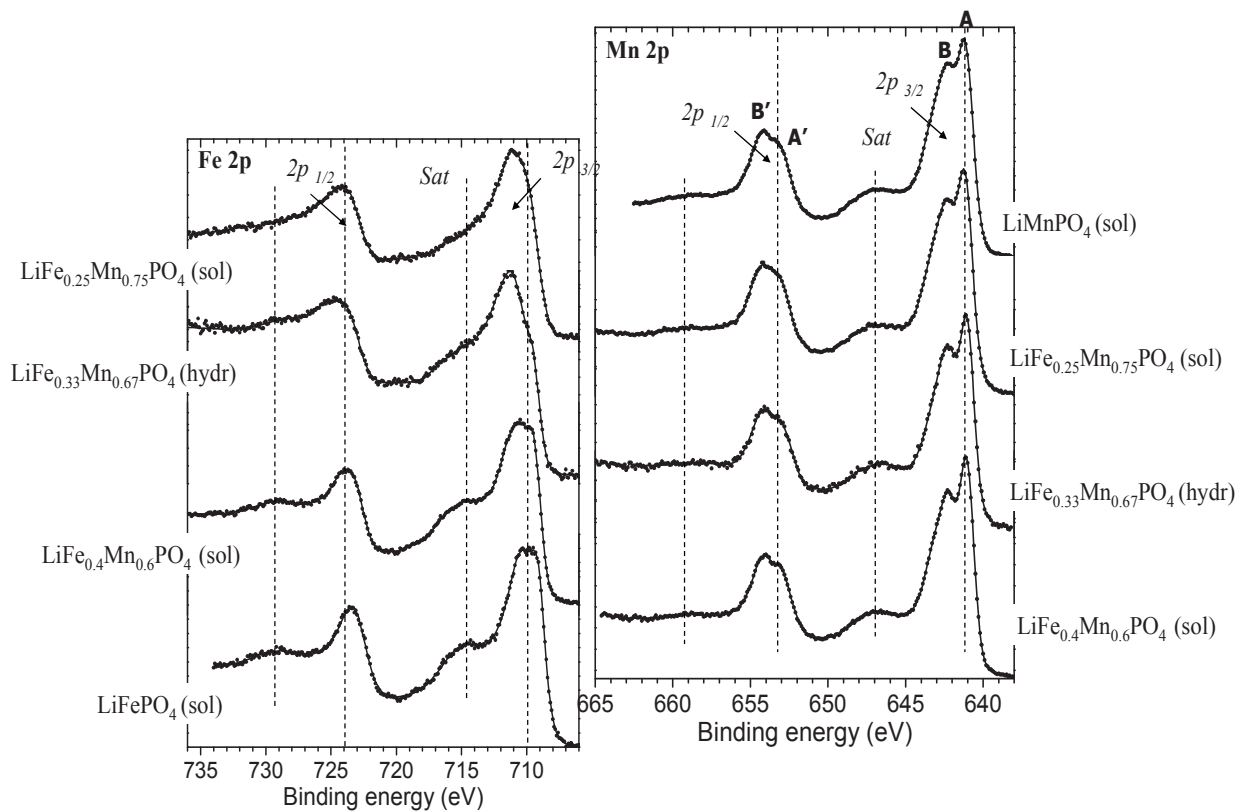
**Tableau 3-1 : Pourcentages atomiques de fer et de manganèse observés par XPS à la surface des 3 matériaux  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )**

#### I-4.1 Pics de cœur Mn 2p, Fe 2p, P 2p et O 1s

Les structures fines identifiées pour  $\text{LiMnPO}_4$  (sol) sont présentes et similaires pour tous les composés  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  (Figure 3-12). Nous pouvons donc conclure qu'aucune impureté de type  $\text{Mn}^{3+}$  n'est visible à la surface de ces composés.

Les spectres Fe 2p de ces mêmes matériaux sont comparés à celui obtenu pour le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) (Figure 3-12).

Le spectre Fe 2p de la composition la plus riche en fer ( $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol)) est celui qui ressemble le plus, tant en énergie de liaison que dans l'allure de ses pics principaux et satellites, au spectre Fe 2p observé pour le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol).



**Figure 3-12 : Pics de cœur Fe 2p et Mn 2p des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr),  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol).**

Les spectres Fe 2p des matériaux  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) et  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol) sont en revanche différents de celui obtenu pour le phosphate  $\text{LiFePO}_4$  (sol). On observe en plus d'un élargissement des composantes, un déplacement des maxima des pics principaux vers les hautes énergies de liaison. On remarque que l'allure du spectre Fe 2p observé pour le phosphate  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr), est très similaire à celle observée pour le spectre Fe 2p du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) (Figure 3-13). On peut donc suggérer que les impuretés identifiées à la surface du phosphate  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*c.f.* chapitre 2 § II-4.3) sont aussi présentes à la surface du matériau  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr). Ceci est cohérent avec l'analyse des spectres O 1s (Figure 3-14) pour lesquels la composante associée aux oxygènes de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (~ 529,5 eV) paraît devenir d'autant plus importante que le taux de fer diminue dans les composés  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

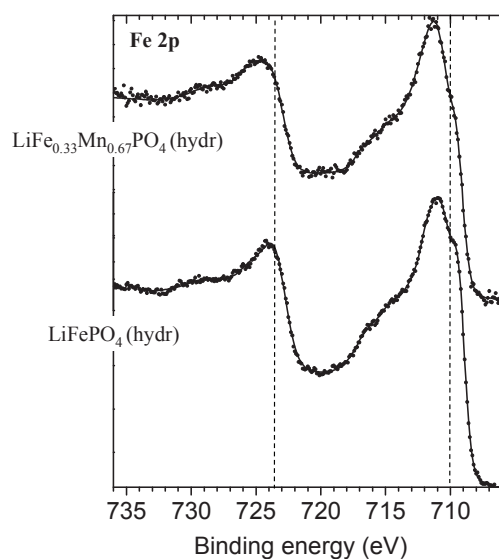


Figure 3-13 : Pics de cœur Fe 2p des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr).

Une hypothèse envisageable est que, plus la proportion de fer est faible, et plus le fer peut s'oxyder facilement en surface car cela est moins problématique pour le respect de l'électronéutralité du matériau. Il est à noter que le potentiel d'oxydo réduction en solution du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est de 0,77 V et que celui du couple  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  est de 1,54 V par rapport au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . L'ordre des potentiels d'oxydation étant respecté dans les composés  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), cela explique l'oxydation préférentielle du fer en surface.

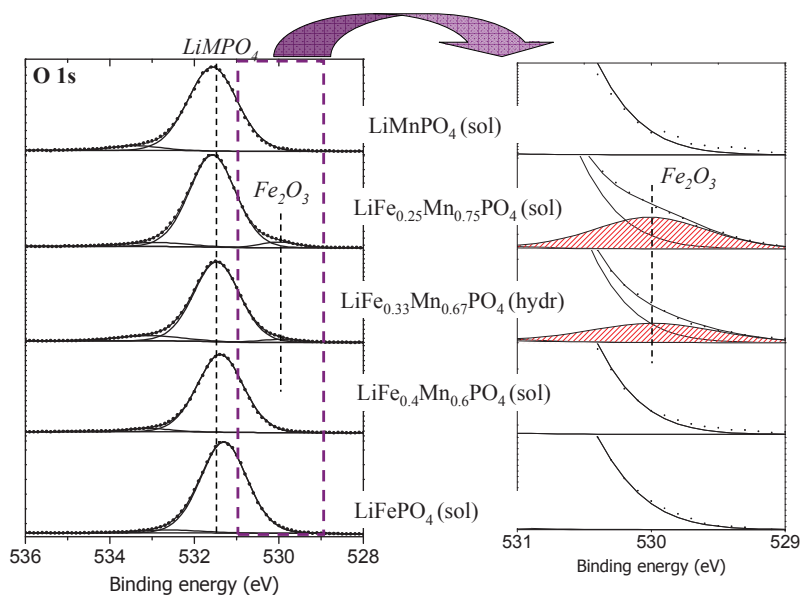
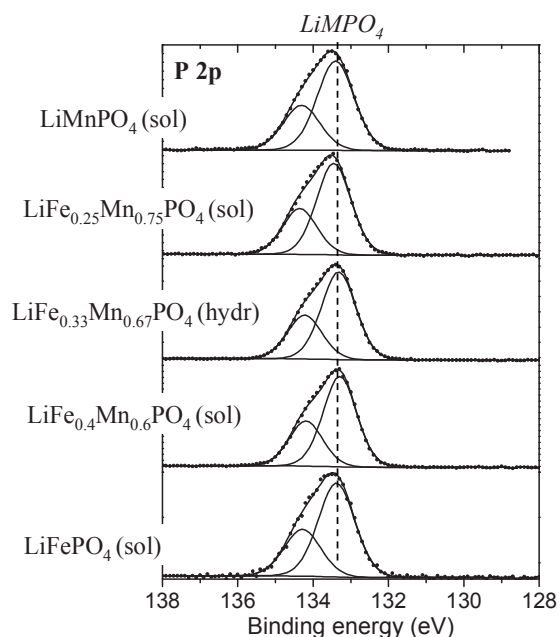


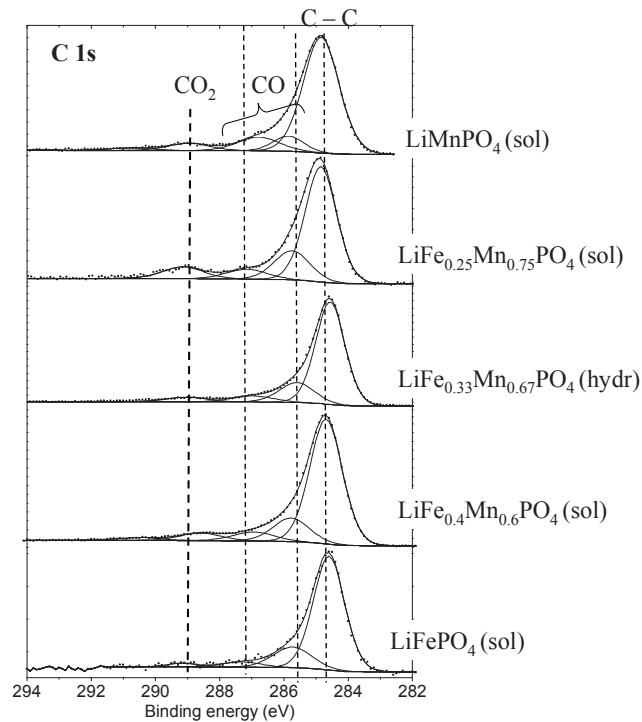
Figure 3-14 : Pics de cœur O 1s des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr),  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol).

D'autre part nous n'observons aucune différence sur les spectres P 2p de tous ces matériaux (Figure 3-15) avec la composante P 2p<sub>3/2</sub> à 133,4 eV.



**Figure 3-15 : Pics de cœur P 2p des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr),  $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol).**

En résumé, les signatures Fe 2p et Mn 2p dans les composés  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x < 1$ ) ne sont pas modifiées par rapport à celles observées dans  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$ . De plus, des produits d'oxydation de surface sont observés à la surface des matériaux  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) et  $\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$  (sol).



**Figure 3-16 : Pics de cœur C 1s des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr),  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  (sol) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol).**

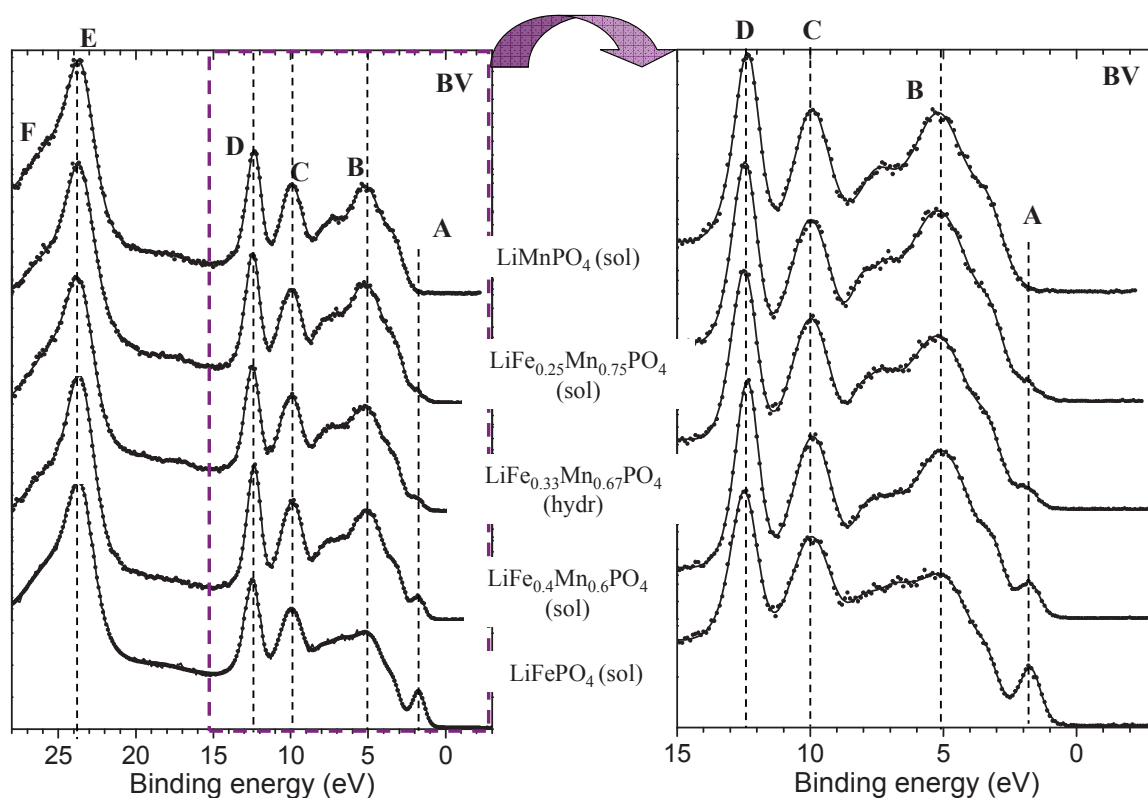
Comme l'indique la Figure 3-16, les spectres C 1s des différents matériaux présentent les mêmes composantes. La composante vers **284,5 eV** est attribuée au coating de carbone recouvrant la surface des particules. Les autres composantes correspondent aux environnements mono- oxygéné et di-oxygénés des espèces adsorbées à la surface des particules.

Quantitativement le coating représente 50% de la composition de surface pour les matériaux issus de la synthèse par voie solide et 25 % pour le matériau issu de la synthèse hydrothermale. Cette différence est certainement liée à la quantité carbone utilisée pour le coating lors de la synthèse : elle représente 15% en masse de précurseurs dans la synthèse par voie solide contre seulement 2% pour la synthèse par voie hydrothermale. Des remarques similaires ont été faites dans le cas de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et  $\text{LiFePO}_4$  (sol) dans le Chapitre 2 §II-2.1

#### I-4.2 Spectres de valence

La Figure 3-17 permet la comparaison des spectres de valence des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{PO}_4$  (hydr),  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$  (sol). Ils présentent des points communs entre 28 eV et 9 eV : le pic noté E et son épaulement (F) ainsi que le doublet

respectivement noté C et D à 10 eV et 12,5 eV. La zone entre 8 eV et 0 eV est différente selon la stoechiométrie en fer et en manganèse du composé. Rappelons que le pic A sur le spectre de valence de  $\text{LiFePO}_4$  a été identifié comme la signature de l'électron « spin down » Fe 3d (*c.f.* Chapitre 2 §V)



**Figure 3-17 : Spectres de valence des matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$  (sol),  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr),  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$  (sol).**

Il est intéressant de noter que pour les composés substitués contenant à la fois les deux cations Mn et Fe *i.e.*  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr),  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  (sol) et  $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$  (sol) le pic A reste visible et son intensité décroît avec la quantité de fer dans les matériaux. De plus l'épaule du massif B, vers 3,5 eV, plus marqué pour le matériau  $\text{LiMnPO}_4$  reste aussi marqué pour les composés mixtes. Ainsi, les composés mixtes Fe / Mn portent sur leurs spectres de valence les signatures des deux cations fer et manganèse. Ceci est cohérent avec les DOS calculées en formalisme GGA, pour matériau  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  (sol) (Figure 3-18).

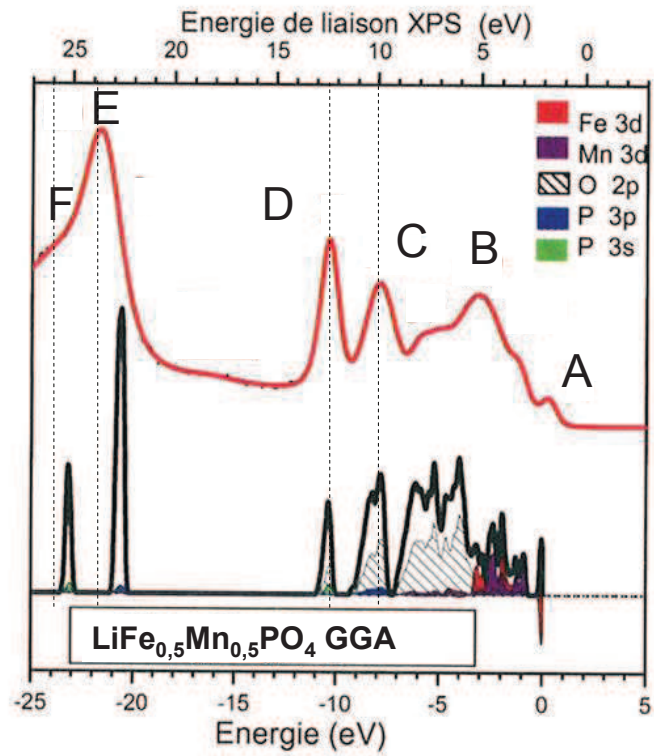


Figure 3-18 : Spectre XPS de valence du matériau  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  (sol) comparés aux DOS calculées via le formalisme GGA du matériau  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ . Pour les DOS partielles de Fe 3d et Mn 3d les spins up et down ont été différenciés.

## II- Etude par XPS du 1<sup>er</sup> cycle d'accumulateurs (pile bouton) $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$ (hydr) // Li et $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$ (hydr) // Graphite

Nous allons analyser pas à pas le premier cycle d'accumulateurs (pile bouton)  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li et  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite afin de comparer les processus redox du fer et du manganèse ainsi que l'évolution des interfaces électrode / électrolyte.

### II-1. Analyse des courbes électrochimiques

La Figure 3-19 présente les courbes galvanostatiques du 1<sup>er</sup> cycle des 2 accumulateurs (piles boutons)  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li et  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite respectivement entre 2,5 V - 4,4V et 2,5 V - 4,2 V et à un régime constant de C/20 et une température de 60 °C. L'électrolyte utilisé est le même que celui utilisé au Chapitre 2 composé d'EC, PC et DMC en proportion volumique (1 : 1 : 3) avec 1 mol.l<sup>-1</sup> de sel  $\text{LiPF}_6$  et une teneur de l'ordre du pourcent de l'additif carbonate de vinylène.

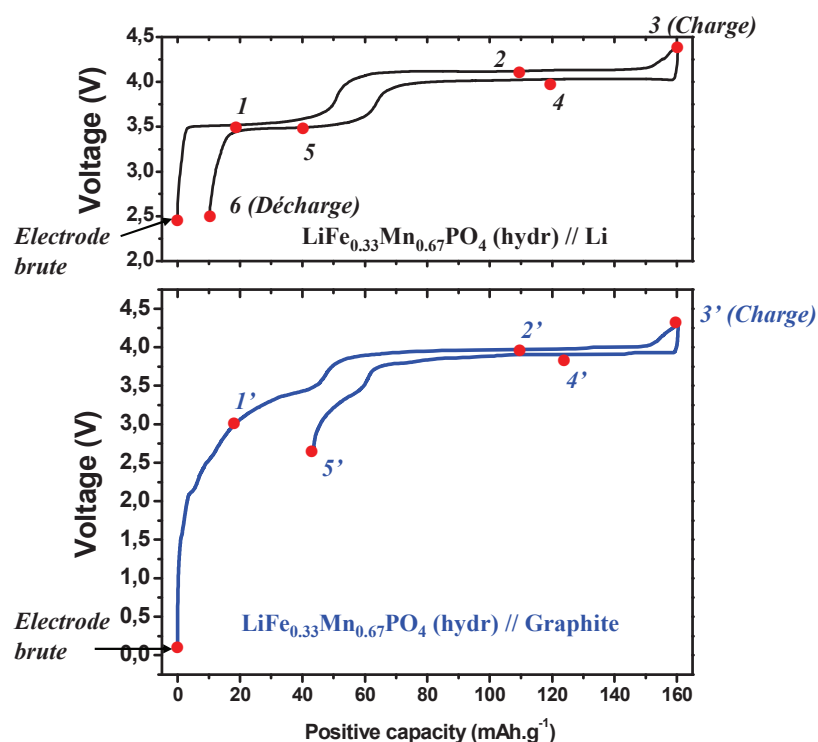


Figure 3-19 : Courbes galvanostatiques du 1<sup>er</sup> cycle de 2 accumulateurs (pile bouton)  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li et  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite où sont indiqués les différents arrêts effectués pour l'analyse XPS pas à pas.



La pile bouton  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li présente une capacité spécifique massique (d'électrode positive) de  $160 \text{ mAh.g}^{-1}$  en charge et seulement  $150 \text{ mAh.g}^{-1}$  en décharge. Cette différence de capacité entre la première charge et décharge correspond à une capacité irréversible de  $10 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cette capacité irréversible n'avait pas été précédemment observée pour  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) // Li (c.f. Chapitre 2 § III-1). Différentes hypothèses peuvent être avancées : soit une partie de la capacité observée en charge est le fruit d'une oxydation non pas du matériau actif mais de l'électrolyte conduisant à la formation d'espèces lithiées déposées à la surface de l'électrode positive, soit une partie du lithium actif ne peut se réinsérer dans la structure olivine à la décharge.

La pile bouton  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite quant à elle présente une capacité spécifique massique de  $160 \text{ mAh.g}^{-1}$  en charge et seulement  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$  en décharge. Les  $40 \text{ mAh.g}^{-1}$  de capacité irréversible observés pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite peuvent en partie s'expliquer par la formation de la SEI à la surface de l'électrode de graphite en plus des phénomènes expliqués ci-dessus.

On observe d'autre part que pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li les deux plateaux du fer (3,5 V) et du manganèse (4,1 V) sont bien visibles à la fois en charge et en décharge. En revanche pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite, on observe que le plateau du fer en décharge est très réduit. Ceci indique que l'état de fin de décharge (5') pour le système  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite correspond à l'arrêt sur le plateau du fer en termes de quantité de lithium inséré dans la structure olivine, la chute de potentiel observée étant attribuée à une remontée du potentiel de la négative et non à une diminution du potentiel de l'électrode positive.

## II-2. Etude des processus rédox

### II-2.1 Suivi pas à pas des processus rédox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ pour l'accumulateur $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$ // Li

La Figure 3-20 présente les spectres Fe 2p et Mn 2p pour l'électrode positive de l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li aux différents potentiels d'arrêts indiqués sur le cycle. Ces différentes analyses permettent de suivre pas à pas les évolutions de l'état d'oxydation du fer et du manganèse ainsi que celles des interfaces électrode / électrolyte.

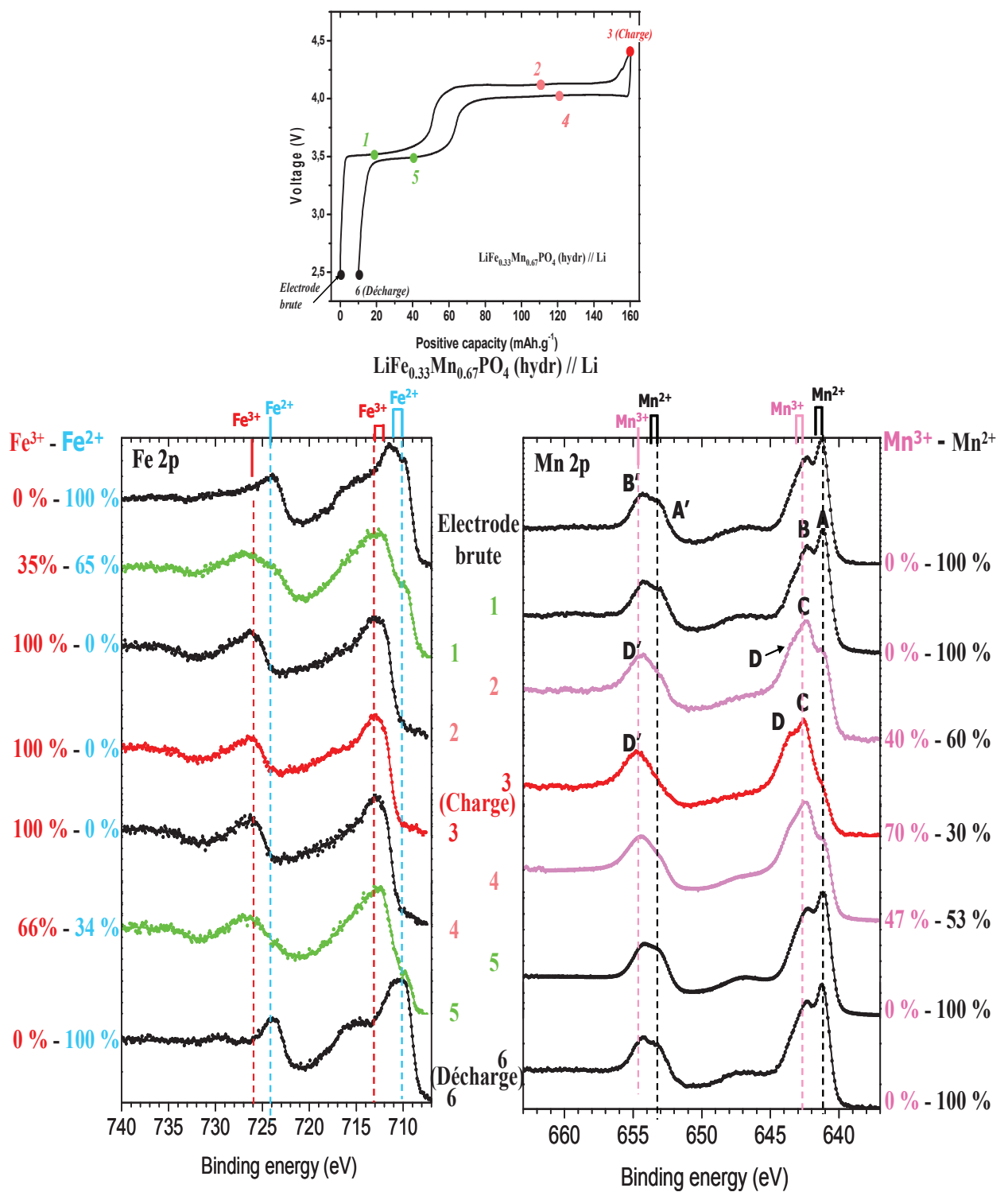


Figure 3-20 : Spectres Fe 2p et Mn 2p obtenus au cours du 1<sup>er</sup> cycle de l'accumulateur LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Li, et pourcentages Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup> / Mn<sup>3+</sup> aux différents arrêts.

Electrode brute : Le spectre Fe 2p de l'électrode brute est très similaire à celui observé précédemment pour le matériau actif  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) (c.f. Figure 3-12) avec les composantes principales Fe  $2p_{3/2}$  et Fe  $2p_{1/2}$  respectivement à 710 eV et 724 eV et les satellites « shake up » à 5 eV des pics principaux. Il est à noter qu'une légère dissymétrie à 711 eV attribuée aux impuretés de type  $\text{Fe}^{3+}$  est observée à la surface de  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr). De même, le spectre Mn 2p de l'électrode brute est très similaire à celui observé précédemment pour le matériau actif  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr). Les structures fines A et A' des composantes principales Mn  $2p_{3/2}$  et Mn  $2p_{1/2}$  apparaissent respectivement à une énergie de liaison de 641 eV et 654 eV et les satellites « shake up » sont à 6 eV de ces structures fines. La mise en forme du composite de l'électrode ne modifie donc pas les signatures spectroscopiques du matériau actif.

1<sup>er</sup> plateau en charge (1) : Aucune modification n'est visible sur le spectre Mn 2p comparé à celui caractéristique de l'électrode brute. En revanche, une modification importante du spectre Fe 2p est observée. En effet, le maximum de la composante Fe  $2p_{3/2}$  apparaît à une énergie de liaison de 712 eV indiquant la présence de la phase délithiée contenant du  $\text{Fe}^{3+}$ . Il est possible de quantifier cette quantité de  $\text{Fe}^{3+}$ , comme expliqué précédemment dans le Chapitre 2 § IV-1.2, par l'utilisation d'une combinaison linéaire de deux spectres « référence » pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  : celui de l'électrode de départ et celui obtenu en fin de charge (3). Il est à noter que la présence du spectre F 1s à proximité perturbe la composante Fe  $2p_{3/2}$  et c'est pour cela que seule la composante Fe  $2p_{1/2}$  est utilisée pour quantifier le ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  comme le montre la Figure 3-21. Ainsi, à ce stade on observe 35 % de la phase délithiée contenant du  $\text{Fe}^{3+}$  à la surface de l'électrode positive pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li.

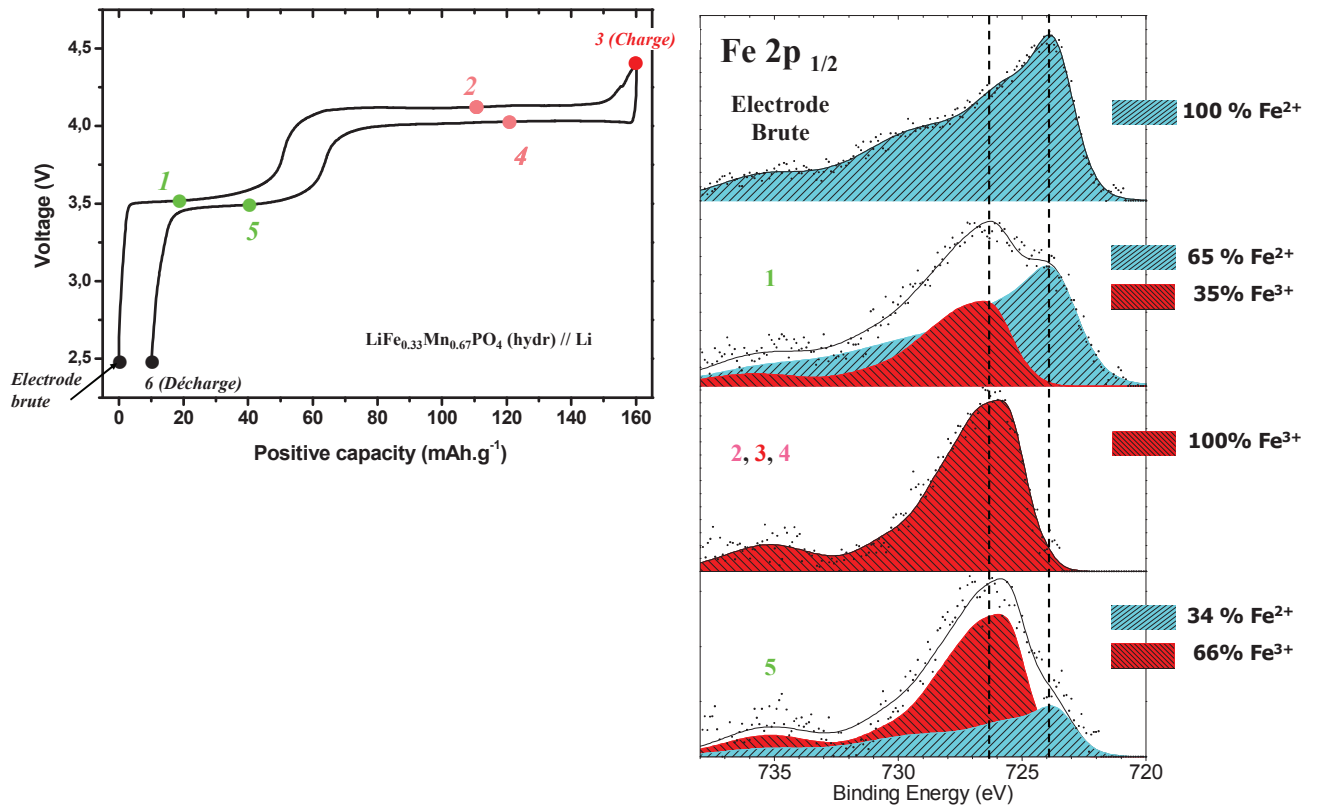
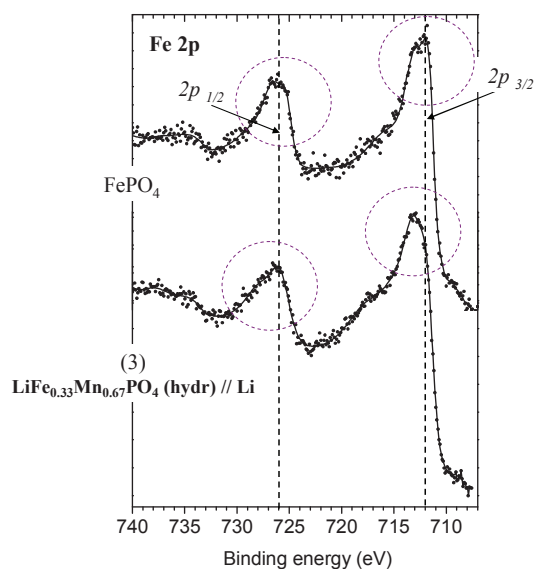


Figure 3-21 : Quantification de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  à la surface de l'électrode positive à partir de la composante  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li obtenue aux différents arrêts du 1<sup>er</sup> cycle.

2<sup>nd</sup> plateau en charge, état chargé et 1<sup>er</sup> plateau en décharge (2, 3, 4) : Les spectres Fe 2p révèlent que la signature  $\text{Fe}^{2+}$  de  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) a disparu et que seule celle la phase délithiée contenant  $\text{Fe}^{3+}$  reste visible avec des composantes principales Fe  $2p_{3/2}$  et Fe  $2p_{1/2}$  respectivement à 712 eV et 726 eV. Cela signifie que dès le milieu du plateau du manganèse en charge jusqu'au milieu de ce même plateau en décharge, tout le fer à la surface de l'électrode  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) est oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$ .

Notons cependant que les spectres Fe 2p en fin de charge pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  // Li et  $\text{LiFePO}_4$  // Li sont légèrement différents comme le montre la Figure 3-22. La présence du manganèse dans l'olivine délithiée semble donc influencer le signal spectroscopique Fe 2p.



**Figure 3-22 : Spectres Fe 2p des électrodes en fin de charge de  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr).**

Sur les spectres Mn 2p obtenus à partir du potentiel du 2<sup>nd</sup> plateau en charge (2, 3 et 4) on observe des modifications par rapport au spectre Mn 2p observé pour l'électrode brute. Elles sont caractérisées par l'apparition de 2 nouvelles structures (notée C et D) vers les hautes énergies de liaison. Ces structures sont la signature du  $\text{Mn}^{3+}$  et nous observons entre les points (2) et (3) l'avancée de l'oxydation partielle des cations de  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  puis la réduction partielle entre (3) et (4). Il est possible de quantifier la proportion des cations  $\text{Mn}^{2+}$  et le  $\text{Mn}^{3+}$  (Figure 3-23) en utilisant une combinaison linéaire des spectres de référence de l'électrode brute de départ ( $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$ ) et celui de la phase  $\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (simultanément 100%  $\text{Fe}^{3+}$  et 100%  $\text{Mn}^{3+}$ ). Comme le processus de délithiation n'est pas complet à la fin de la charge (3), le spectre de référence de la phase  $\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (simultanément 100%  $\text{Fe}^{3+}$  et 100%  $\text{Mn}^{3+}$ ) n'a pas pu être directement observé, cependant, le spectre Mn 2p hypothétique de la phase  $\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  peut être déduit par soustraction du spectre de Mn 2p de l'électrode brute sur le spectre Mn 2p obtenu en fin de charge (3).

Quantitativement, on observe 40 % de  $\text{Mn}^{3+}$  au milieu du 2<sup>nd</sup> plateau en charge (2), 70% en fin de charge (3), puis 47 % au milieu du 1<sup>er</sup> plateau en décharge (4) à la surface de l'électrode positive pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr). On observe donc que le matériau n'est pas totalement délithié en surface de l'électrode positive en fin de charge. Ceci est sans doute lié aux limitations cinétiques souvent évoquées pour ce type de matériau [8] (c.f. Chapitre 1 § IV). Du point de vue de l'électrochimie, la capacité réversible ( $150\text{mAh.g}^{-1}$ ) correspond à 88 % de la capacité massique théorique. Etant donnée la stoechiométrie Fe/ Mn dans le matériau, on doit donc avoir 82 % du

manganèse oxydé en  $Mn^{3+}$  à la fin de la charge. Ces analyses montrent donc que le manganèse est moins oxydé à la fin de la charge en surface (70%) qu'en cœur du matériau (82%). Une des hypothèses pouvant expliquer ce phénomène est qu'avec un potentiel de plateau de 4,1 V, apparaît une certaine réactivité interfaciale électrode / électrolyte qui conduit à une légère oxydation de l'électrolyte, et qui doit être compensée par une réduction du manganèse à l'extrême surface de l'électrode.

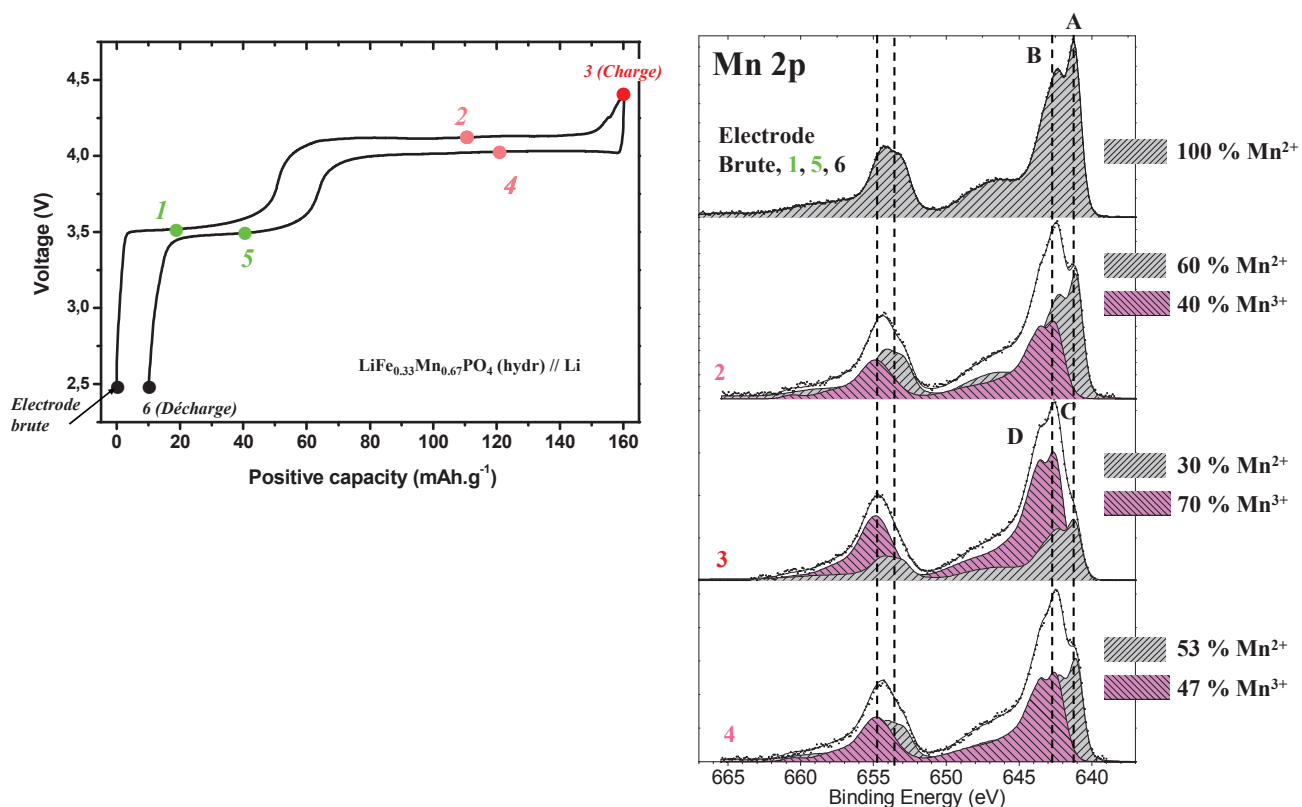


Figure 3-23 : Quantification de  $Mn^{2+} / Mn^{3+}$  à la surface de l'électrode positive obtenue à partir du pic de cœur Mn 2p aux différents arrêts pour  $LiFe_{0.33}Mn_{0.67}PO_4$  (hydr) // Li au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

2<sup>nd</sup> plateau en décharge et état déchargé (5 et 6) : Les spectres Mn 2p aux arrêts 5 et 6 (fin de décharge) sont quasi superposables avec celui de l'électrode brute, indiquant que la totalité du  $Mn^{3+}$  observée pour les analyses précédentes a été réduite en  $Mn^{2+}$ .

Les spectres Fe 2p indiquent la présence simultanée de  $Fe^{3+}$  et de  $Fe^{2+}$  provenant des phases délithiées et lithiées à hauteur respective de 66% et 34 % (5). A la fin de la décharge le spectre Fe 2p est très similaire à celui observé pour l'électrode brute indiquant que 100 % du fer est à l'état  $Fe^{2+}$ . On notera tout de même qu'à l'état déchargé pour  $LiFe_{0.33}Mn_{0.67}PO_4$  (hydr) // Li, comme observé précédemment avec  $LiFePO_4$  (hydr) // Li, la légère dissymétrie de la composante Fe 2p<sub>3/2</sub> a disparu,

montrant ainsi une réduction des impuretés  $\text{Fe}^{3+}$  présentes au départ à la surface de  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr).

La Figure 3-24 récapitule les différents pourcentages de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  observés à la surface de l'électrode positive dans  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

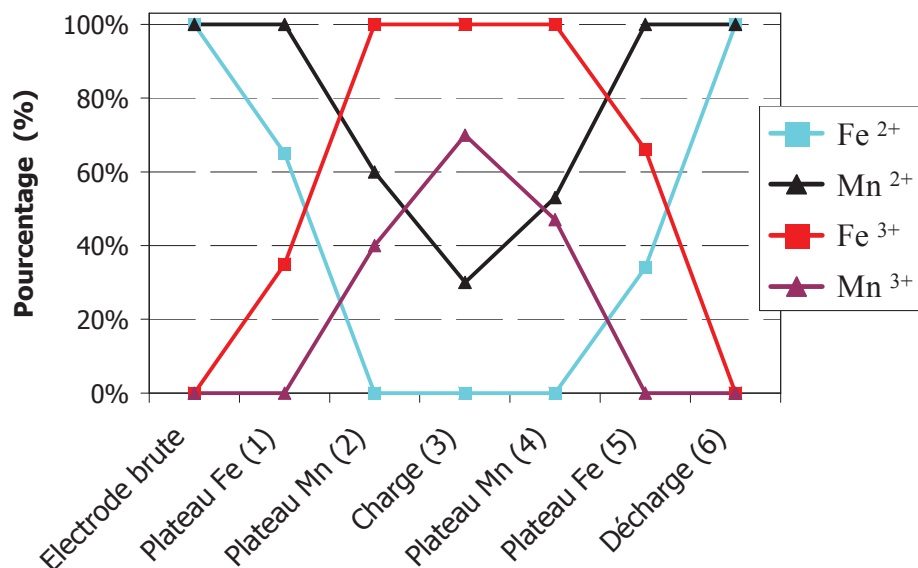


Figure 3-24 : Récapitulatif des pourcentages de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  observés à la surface de l'électrode positive pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

L'évolution des ratios  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  observée pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li est cohérente avec les différents états de charge de l'accumulateur au cours du cycle. On remarque qu'à la surface de l'électrode positive au milieu du plateau du manganèse en charge (2) tout le fer s'est oxydé (100%  $\text{Fe}^{3+}$ ) et au milieu du plateau fer en décharge (5) tout le manganèse s'est réduit (100%  $\text{Mn}^{2+}$ ).

## II-2.2 Suivi pas à pas des processus rédox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ pour l'accumulateur $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$ (hydr) // Graphite.

Afin d'être plus proche des conditions réelles de fonctionnement des accumulateurs Li-ion nous avons étudié de la même manière un accumulateur  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite.

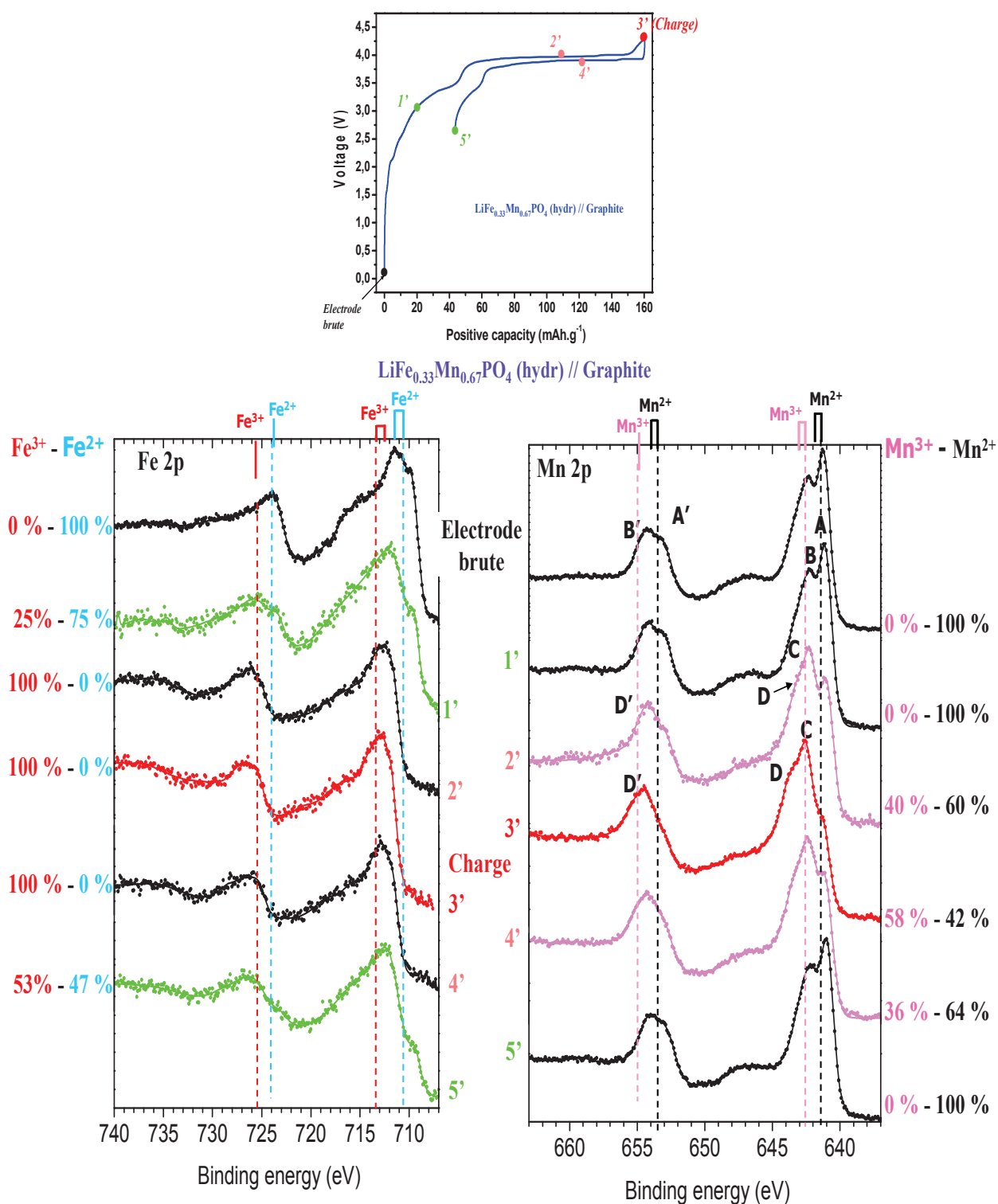


Figure 3-25 : Spectres Fe 2p et Mn 2p obtenus au cours du 1<sup>er</sup> cycle de l'accumulateur LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite, et pourcentages Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup> / Mn<sup>3+</sup> aux différents arrêts.



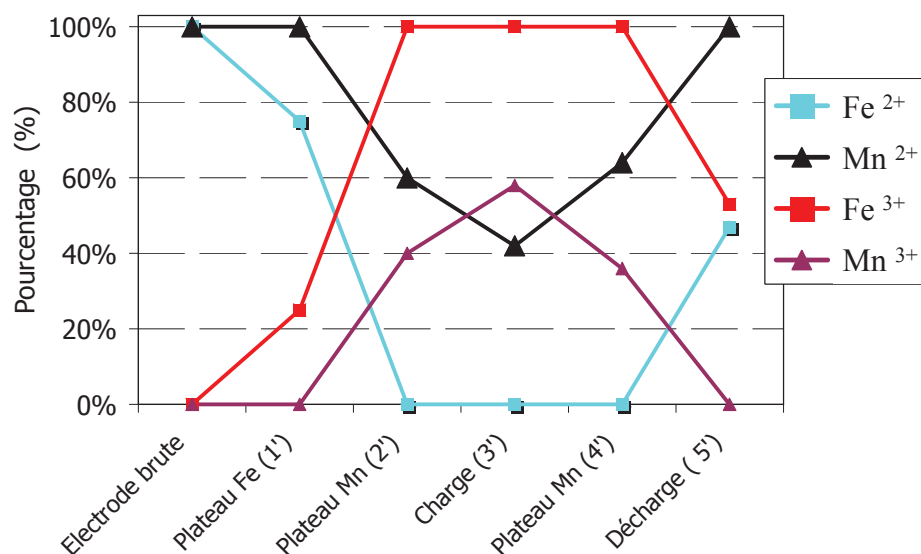
Globalement, l'évolution générale des spectres Mn 2p et Fe 2p observée avec  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite (Figure 3-25) est très similaire à celle observée pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li (Figure 3-20).

La quantification réalisée sur les mêmes bases que précédemment a permis d'évaluer les différents pourcentages de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  obtenus pour l'électrode positive de l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite au cours du 1<sup>er</sup> cycle (Figure 3-26). On remarque que le taux de  $\text{Fe}^{3+}$  sur le plateau du Fe en charge (1') est légèrement inférieur pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite à celui observé pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li (25% contre 35%). Cette observation est le résultat d'un état de charge / décharge un peu plus avancé pour l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li, au point d'arrêt sur le plateau du fer (points (1) et (1')). Cette différence d'état de charge est liée aux réactions électrochimiques conduisant à la passivation du graphite et à la quantité de lithium perdue dans ces réactions.

En fin de charge, comme précédemment pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li, on mesure à l'extrême surface de  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite un taux de  $\text{Mn}^{3+}$  inférieur à ce qui est attendu. Le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  en fin de charge est même légèrement inférieur pour l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite (58%) comparé à celui observé pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li (70%). On peut donc invoquer là aussi l'existence de réactions parasites à l'interface électrode / électrolyte.

En lien avec cette observation, on peut noter que le potentiel de fin de charge de  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite (4,2 V) est moins élevé que celui de  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li (4,4 V). Cela ne devrait cependant avoir aucune influence sur l'état de charge de l'électrode, étant donné que les plateaux de manganèse en charge et en décharge sont de longueur identique dans les deux accumulateurs. Mais cela a peut être un effet sur l'extrême surface de l'électrode, sondée par XPS.

Mises à part ces légères différences, l'évolution globale des ratios  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  observée pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite (Figure 3-26) est assez similaire à celle observée pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li (Figure 3-24). On note bien évidemment que le taux de  $\text{Fe}^{3+}$  n'est pas nul à la fin de décharge pour  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite (point 5') contrairement à  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li étant donné la capacité irréversible, comme évoqué précédemment, qui empêche une relithiation complète du matériau actif positif.



**Figure 3-26 : Récapitulatifs des pourcentages de Fe<sup>2+</sup>/ Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>/ Mn<sup>3+</sup> observés à la surface de l'électrode positive pour LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite au cours du 1<sup>er</sup> cycle.**

Les deux principales différences qui ressortent de la comparaison des processus rédox entre les systèmes LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite et LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Li sont donc : d'une part la teneur en Mn<sup>3+</sup> plus faible en fin de charge et d'autre part la teneur plus faible en Fe<sup>2+</sup> en fin de décharge en lien avec la plus grande capacité irréversible observée pour LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite. Ce phénomène est bien plus marqué que dans le cas d'un accumulateur LiFePO<sub>4</sub> // graphite. Ceci est sans doute lié à une réactivité à l'interface électrode / électrolyte accrue dans le cas de LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite en raison du potentiel de travail plus élevé (notamment à cause du plateau à 4,1 V). La quantité de lithium perdue dans les réactions aux interfaces représente un déficit de lithium réinséré dans le matériau de l'électrode positive en fin de décharge (*c.f.* discussion concernant LiFePO<sub>4</sub> // Graphite au Chapitre 2)

### II-2.3 Comparaison « côté électrolyte » (1) / côté « collecteur de courant » (2)

Dans le chapitre 2 § III.2, nous avons comparé l'état de charge local, sur les surfaces « côté collecteur de courant » (2) et « côté électrolyte » (1), en examinant par analyses XPS, l'état d'oxydation du matériau actif au sein de l'électrode positive (Figure 3-27).

Dans le cas d'un accumulateur LiFePO<sub>4</sub> // Graphite (1<sup>er</sup> cycle à 60°C), à l'état déchargé un taux de 8% de Fe<sup>3+</sup> de la phase FePO<sub>4</sub> avait été observé sur la surface « côté collecteur de courant » (2) alors que sur la surface « côté électrolyte » 100% de Fe<sup>2+</sup> de LiFePO<sub>4</sub> avait été observé. En revanche pour LiFePO<sub>4</sub> // Li, aucune hétérogénéité n'avait été observée.

Afin de voir si le même phénomène est observé avec  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$  nous avons entrepris la même démarche.

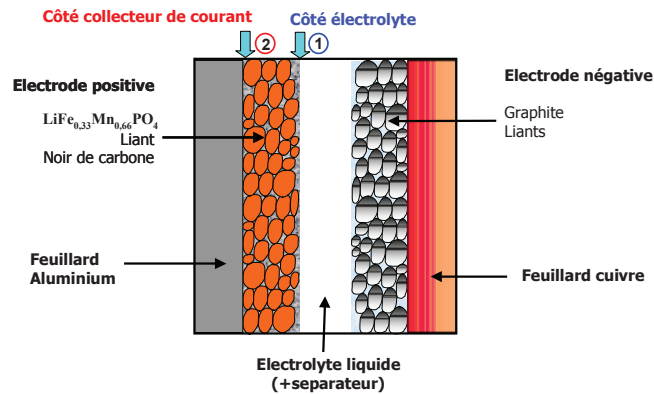


Figure 3-27 : Schéma d'un accumulateur Li-ion  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$ . (1) et (2) indiquent les deux surfaces de l'électrode positive sur lesquelles les spectres XPS Fe 2p et Mn 2p ont été comparés. (1) est la surface « côté électrolyte » et (2) est la surface « côté collecteur de courant » accessible par un arrachement du collecteur de courant.

Les taux  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  obtenus sur ces deux surfaces sont indiqués dans le Tableau 3-2 pour l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$ .

Côté électrolyte			Côté collecteur de courant	
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$
75/25	100/0	Plateau Fe (1')	77/23	100/0
0/100	60/40	Plateau Mn (2')	0/100	59/41
0/100	42/58	Charge	0/100	39/61
0/100	64/36	Plateau Mn (4')	0/100	66/34
47/53	100/0	Plateau Fe (5')	48/52	100/0

Tableau 3-2 : Taux  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  obtenus sur les deux surfaces « côté collecteur » (2) et « côté électrolyte » (1) d'un accumulateur Li-ion  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

Les taux  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  sont similaires sur les deux surfaces tout au long du cycle, les différences observées ne sont pas significatives. Avec ce système il ne semble pas y avoir d'hétérogénéité de l'état d'oxydation du fer et du manganèse au premier cycle.

Nous avons observé qu'il subsistait près de 53 % de  $\text{Fe}^{3+}$  à la fin de la décharge, ce qui signifie que le matériau ne se rethit pas complètement. Il est donc possible que le phénomène observé au chapitre 2 § IV-1.2 avec le système  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  ne soit visible que lorsque la relithiation arrive

à saturation. Il est aussi envisageable que les limitations cinétiques du matériau  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  évoquées précédemment aient une influence sur cette observation.

Après avoir analysé les processus rédox associés aux mécanismes d'insertion / désinsertion du lithium au sein de l'électrode positive au cours du 1<sup>er</sup> cycle à 60°C, nous allons examiner les couches interfaciales déposées sur les électrodes positive et négative de ces accumulateurs.

## II-3. Interfaces électrode / électrolyte

### II-3.1 Electrode positive

Rappelons que l'électrolyte utilisé dans ces accumulateurs est composé d'EC, PC et DMC en proportion volumique (1 : 1 : 3) avec 1 mol.l<sup>-1</sup> de sel  $\text{LiPF}_6$  et une teneur de l'ordre du pourcent de l'additif carbonate de vinylène. Rappelons que les potentiels de fin de charge sont respectivement de 4,2 V et 4,4 V pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$  et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$ .

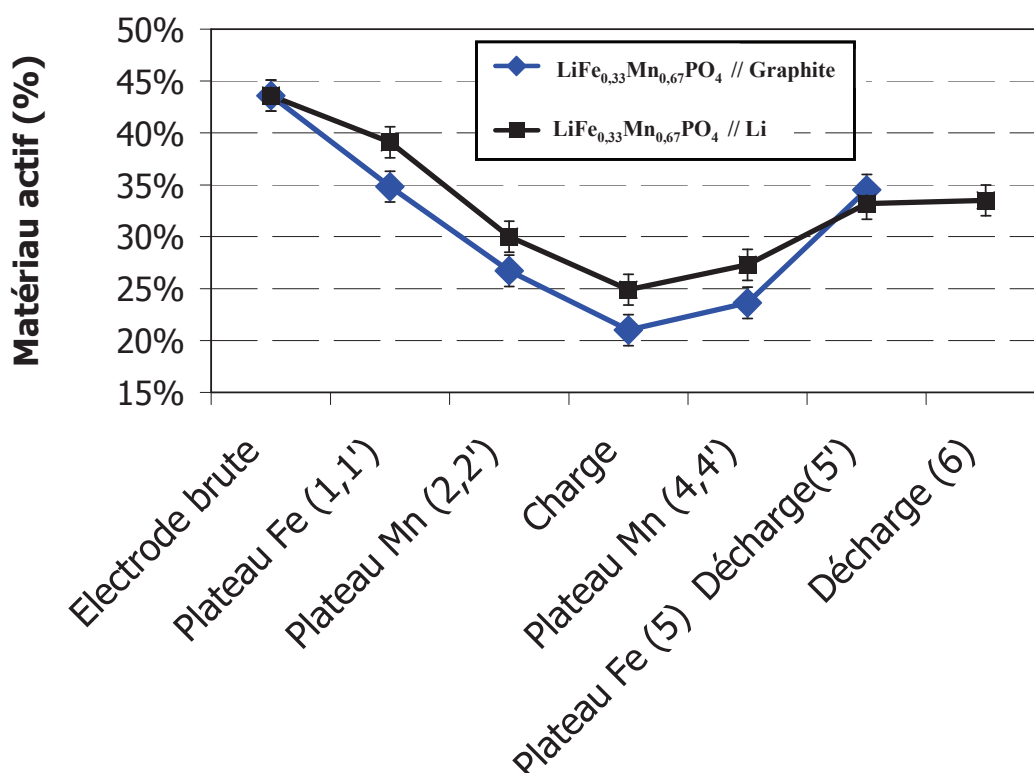


Figure 3-28 : Evolution de la proportion du signal XPS du matériau actif  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) sur le signal total de l'électrode en fonction de l'arrêt effectué au cours du 1<sup>er</sup> cycle (c.f. Figure 3-19) et de la nature de l'électrode négative (lithium ou graphite) utilisée.

La Figure 3-28 présente l'évolution de la proportion du signal du matériau actif  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) sur le signal total de l'électrode aux différents potentiels d'arrêt au cours du

1<sup>er</sup> cycle (*c.f.* Figure 3-19) selon l'électrode négative lithium ou graphite utilisée. Il est à noter que le pourcentage indiqué est obtenu par sommation de l'ensemble des composantes du matériau  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) des spectres des différents éléments (*i.e.* Fe 2p, Mn 2p, O 1s, P 2p et Li 1s). Nous observons que pour l'électrode brute cette somme représente 44 % de l'ensemble des espèces de surface de l'électrode positive, les 56% restant étant attribuables au carbone de coating du matériau actif, ainsi qu'au noir de carbone et liant du composite de l'électrode et aux espèces hydrocarbonées et oxygénées adsorbées à la surface de l'électrode.

Dès le premier plateau en charge (plateau du Fe) le pourcentage de matériau actif observé par XPS à la surface de l'électrode positive est moins important pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite que pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li. Cela signifie que la couche interfaciale développée à la surface de l'électrode positive est plus épaisse ou que son taux de recouvrement est plus important pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite que pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li. Ce phénomène reste visible tout au long du cycle en particulier en fin de charge lorsque le potentiel est le plus élevé.

Rappelons que dans le Chapitre 2 § III-3 nous avons observé une décroissance de 15 % du signal du matériau actif au cours du 1<sup>er</sup> cycle pour  $\text{LiFePO}_4$  // Graphite avec le même électrolyte et un potentiel de fin de charge de 3,7 V. Pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  // Graphite, avec un potentiel de fin de charge de 4,2 V nous observons une diminution de 53% de ce signal. Le potentiel de fin de charge paraît donc avoir une influence sur l'épaisseur (ou le caractère recouvrant) de la couche interfaciale sur l'électrode positive. Toutefois il faut également considérer une possible différence au niveau des réactivités de surface des 2 matériaux (présence d'un ou deux cations de nature différente) ; des analyses complémentaires sont en cours pour préciser ce point.

Il est à noter que la décroissance du signal du matériau actif est de 75 % pour un accumulateur  $\text{LiCoO}_2$  // Graphite avec un potentiel de fin de charge de 4,2 V et un électrolyte similaire [13]. Ceci nous amène à conclure qu'avec les matériaux de type olivine la couche déposée à la surface des électrodes positives reste moins importante qu'avec les oxydes lamellaires tels que l'oxyde  $\text{LiCoO}_2$ . La réactivité de surface de l'oxyde  $\text{LiCoO}_2$  vis-à-vis de la dégradation de l'électrolyte à 4,2 V est plus importante que celle du phosphate  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$ .

La Figure 3-29 présente les spectres O 1s obtenus à la surface des électrodes positives des accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li en fin de charge et de décharge.

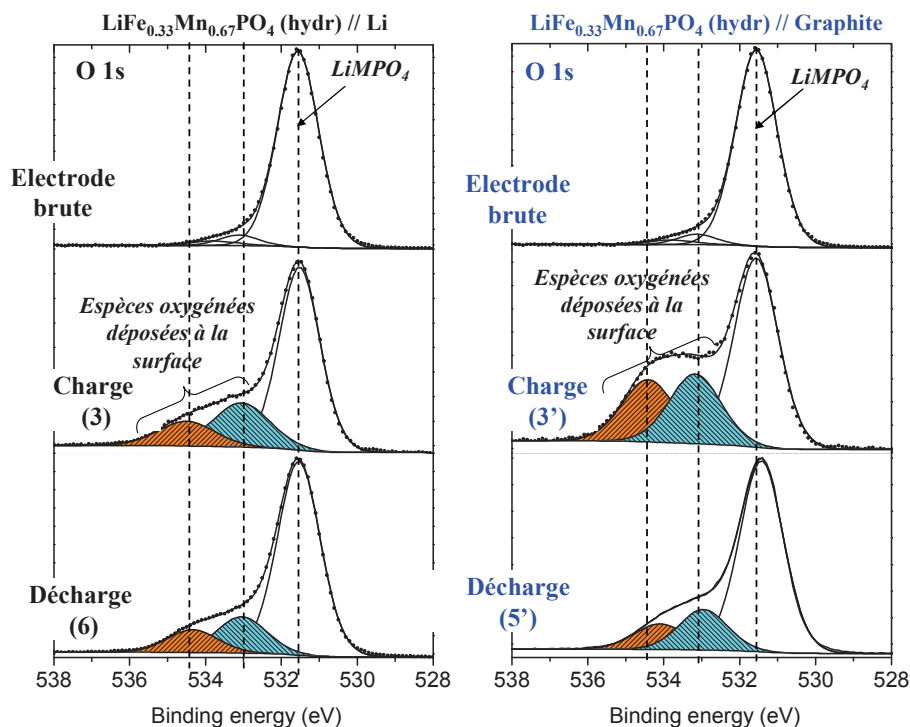


Figure 3-29 : Spectres O 1s obtenus après la charge et la décharge au cours du 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite.

Les spectres pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li présentent des composantes similaires. La composante du matériau actif  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) à **531,4 eV** demeure toujours la composante majoritaire en accord avec la formation d'une couche interfaciale extrêmement fine ou avec une faible proportion de recouvrement de la surface du matériau.

Nous observons des différences significatives entre l'état chargé et l'état déchargé. En effet, à l'état chargé, une intensité nettement accrue des composantes aux hautes énergies de liaison est visible particulièrement pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite. A la fin de la décharge, cette intensité diminue mais une légère différence demeure entre  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li.

La Figure 3-30 présente les spectres P 2p des mêmes échantillons.

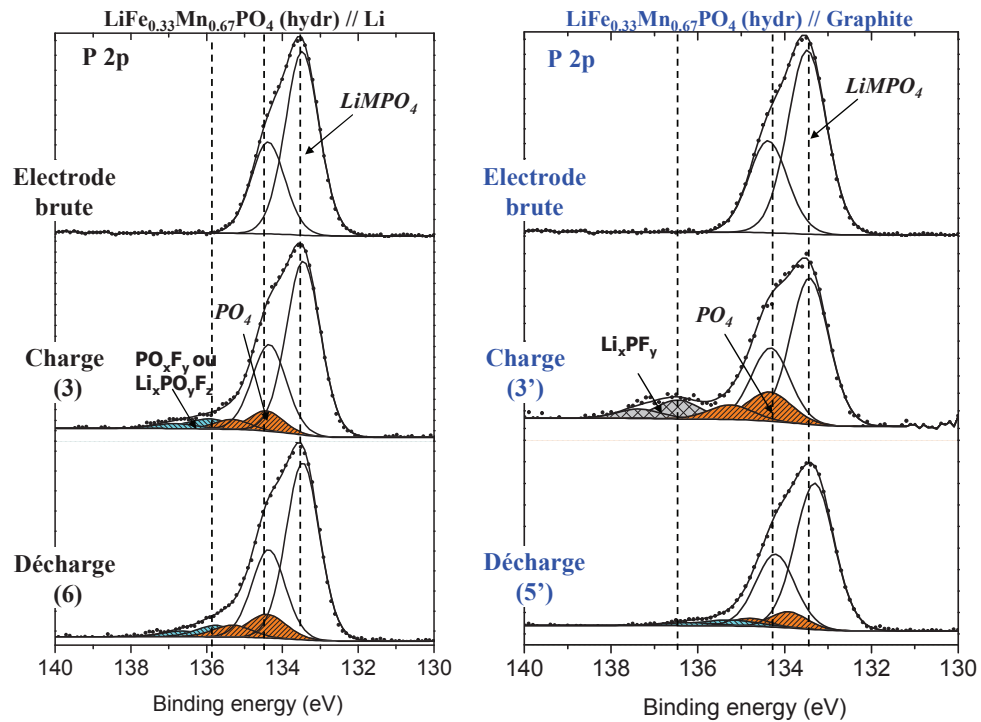


Figure 3-30 : Spectres P 2p obtenus après la charge et la décharge au cours du 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite.

Le doublet du matériau actif caractérisé par une composante P 2p<sub>3/2</sub> à 133,4 eV (*c.f.* Chapitre 3 § I-5) est largement majoritaire. Les doublets minoritaires supplémentaires à 134,5 eV, 136 eV et 136,5 eV sont attribués à des espèces de type phosphates, PO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ou encore Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub>. Ceci nous indique comme signalé lors de l'analyse des spectres O 1s que la couche interfaciale se formant à la surface de l'électrode positive est soit extrêmement fine, soit que la proportion de matériau recouvert est assez faible.

Concernant les espèces carbonées, il est assez difficile d'identifier les espèces organiques formées à la surface des électrodes positives contenant du PVdF. En effet, une grande partie du spectre C 1s est attribuée aux composantes CH<sub>2</sub> et CF<sub>2</sub> du PVdF et aussi aux composantes du noir de carbone. Cependant, comme la couche interfaciale est plus épaisse que pour LiFePO<sub>4</sub>, il est possible de soustraire le signal de l'électrode brute, au spectre de l'électrode analysée [9].

Les spectres C 1s des électrodes positives  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) en fin de charge et de décharge au cours du 1<sup>er</sup> cycle soustraits de cette manière sont présentés sur la Figure 3-31.

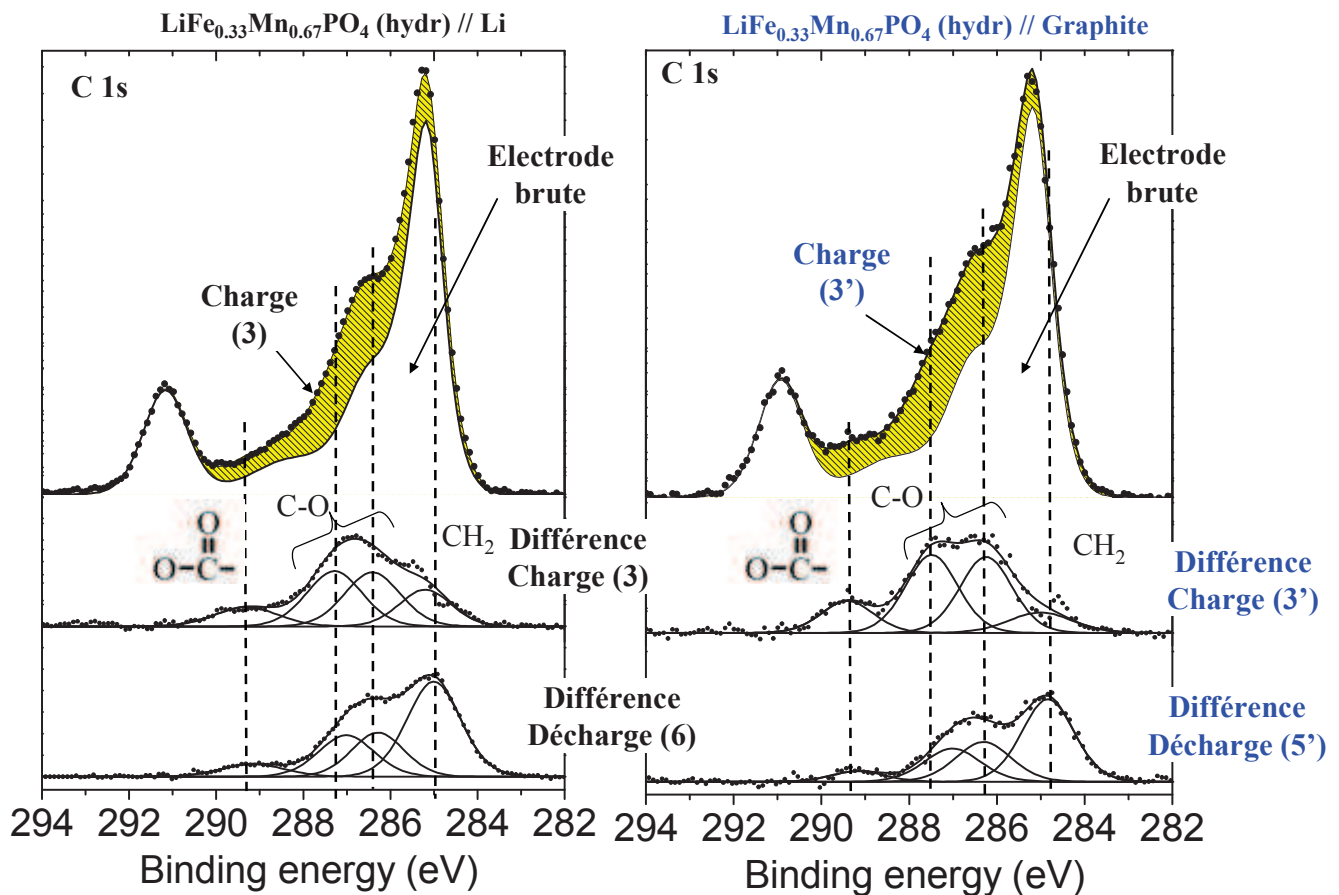


Figure 3-31 : Spectres C 1s de l'électrode positive des accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite en fin de charge et ceux obtenus après soustraction du spectre C1s de l'électrode brute  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) en fin de charge et décharge.

Nous observons que des espèces organiques se sont déposées au cours du 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li aussi bien à la fin de la charge, qu'en fin de décharge. Ces nouvelles espèces correspondent à des composantes à 285eV, 286 eV, 287 eV et 289 eV et sont attribuables respectivement à des espèces de type C-H, C-O et O-C=O.

Comme l'indique le Tableau 3-3, en fin de charge, la quantité des nouvelles espèces organiques oxygénées déposées à la surface est un peu plus importante pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite (11,2%) que pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li (9,3%). Cette différence est moins perceptible en fin de décharge. Il est intéressant de noter la cohérence entre les pourcentages obtenus à partir des spectres C 1s et O 1s concernant ces espèces organiques. Ceci confirme l'abondance d'espèces organiques oxygénées (provenant de la dégradation des solvants) à la surface de l'électrode positive  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr).



Enfin, le point certainement le plus important révélé par ces analyses est l'absence de composante vers 290 eV caractéristique d'environnements de type carbonate. L'oxydation des solvants EC, PC ou DMC pour des potentiels de fin de charge de 4,2 V et 4,4 V ne donne pas majoritairement des produits de dégradation contenant des groupements carbonates contrairement aux phénomènes de réduction (et non d'oxydation) intervenant du côté de l'électrode négative (*c.f.* Chapitre 1 § I-3). Cette même observation avait été faite pour  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4 // \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dans des travaux antérieurs [9] système dont le très haut potentiel de l'électrode positive est la caractéristique majeure.

De plus, les spectres F 1s montrent une variation du taux de LiF au cours du 1<sup>er</sup> cycle (Tableau 3-3) pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite avec un taux de LiF plus important en fin de charge (10 %) qu'en fin de décharge (4%), ce qui n'est le cas pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li. Il y a donc un changement de composition de l'interface de l'électrode positive plus important pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite.

at. %	Electrode brute	$\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$		$\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$	
		Charge	Décharge	Charge	Décharge
LiF	---	5,5	5	10	4
O <sub>espèces adsorbées</sub>	2	8,9	8,4	11	8
P <sub>PO4</sub> + P <sub>POxFy</sub>	---	1	1,3	1,6	0,9
C <sub>Espèces organiques (oxygénées) (après procédure de soustraction)</sub>	---	9,3	8,4	11,2	8,2
Matériau actif $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$	44	24,5	33,5	21	34,5

Tableau 3-3 : Pourcentages atomiques (%) des espèces observées à la surface de l'électrode positive au cours du premier cycle d'accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$ .

En résumé, l'utilisation d'une électrode positive  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  dont le potentiel de fonctionnement est plus élevé que  $\text{LiFePO}_4$  conduit à une interface sur l'électrode positive un peu plus épaisse (et/ou un peu plus recouvrante). Des espèces organiques donnant majoritairement des signatures d'environnements de type O=C-O et C-O sont observées alors qu'elles ne l'étaient pas avec  $\text{LiFePO}_4$ . Les différences au niveau des interfaces côté électrode positive entre  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$

et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  // Graphite sont plus marquées à l'état chargé et les variations des taux des espèces organiques, LiF et d'espèces phosphatées sont plus importantes pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  // Graphite. Il est important de noter que dans tous les cas, aucune composante attribuable à des espèces de type carbonate n'est observée pour l'interface de l'électrode positive.

### II-3.2 Electrode négative

La Figure 3-32 présente les spectres C 1s des électrodes négatives des accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite.

La comparaison du spectre de l'électrode brute (composante de graphite + composantes attribuées au liant) et de celui obtenu à la fin de la 1<sup>ère</sup> charge (3') montre que la composante de graphite a totalement disparu du spectre. Ceci est la preuve d'un recouvrement de l'électrode par de nouvelles espèces formant la SEI d'une épaisseur supérieure à la profondeur d'analyse de l'XPS (~5 nm). Une augmentation des composantes CO et  $\text{CO}_2$  est observée ainsi que l'apparition d'une nouvelle composante vers 290 eV attribuée à des environnements de type  $\text{CO}_3$  (espèces carbonatées). Ces observations révèlent un dépôt de sels carbonatés de type  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et / ou  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  à la surface de l'électrode [10], résultant de la décomposition des solvants EC, PC et / ou DMC par différents mécanismes rappelés dans le Chapitre 1 [11, 12, 13].

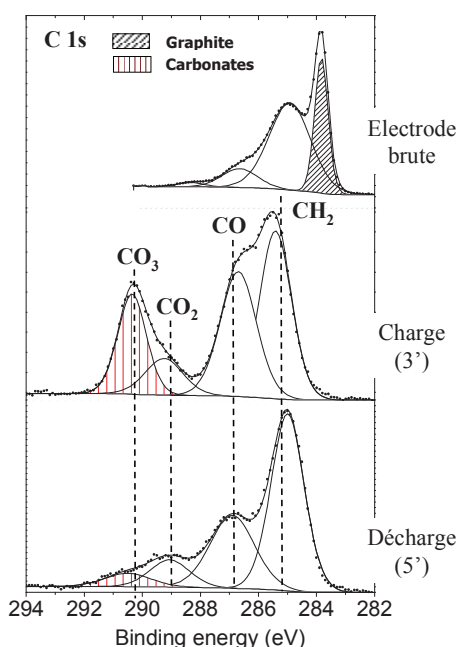


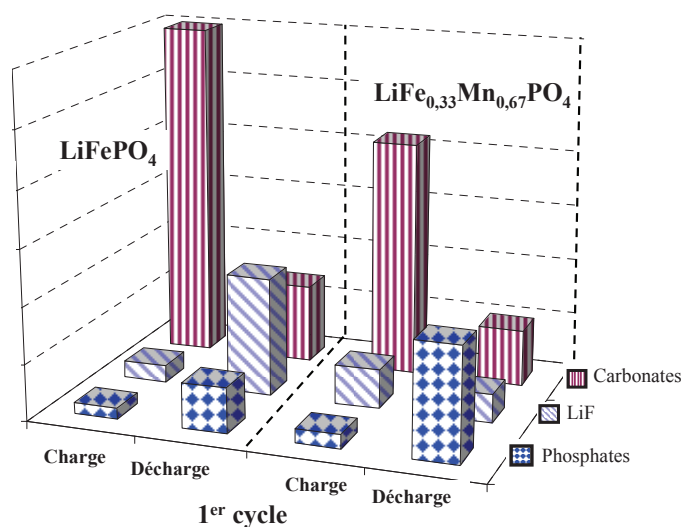
Figure 3-32 : Spectres C 1s obtenus après la charge et la décharge sur l'électrode négative de graphite au cours du 1<sup>er</sup> cycle d'un accumulateur  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Graphite.

A la fin de la décharge du 1<sup>er</sup> cycle, contrairement à ce qui avait été observé pour LiFePO<sub>4</sub> // Graphite, nous n'observons pas la réapparition du pic fin caractéristique du graphite, mais une forte diminution de la composante associée aux espèces carbonatées est constatée. Ce changement de composition de la SEI a été observé à de nombreuses reprises dans les accumulateurs Li-ion et peut s'expliquer par la redissolution partielle des carbonates au moment de la décharge en lien avec un processus d'épaississement / redissolution partielle de la SEI lors de la charge / décharge [9].

at. %	Electrode brute	Charge	Décharge
<b>Carbonates</b>	---	<b>42</b>	<b>10</b>
<b>LiF</b>	---	<b>7</b>	<b>5</b>
<b>P<sub>PO4</sub> + P<sub>POxFy</sub></b>	---	<b>0,6</b>	<b>5</b>
<b>Manganèse</b>	---	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>
<b>Matériau actif Graphite</b>	<b>22</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

**Tableau 3-4 : Pourcentage atomique (%) des espèces observées à la surface de l'électrode négative au cours du premier cycle d'un accumulateur LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> // Graphite.**

Les spectres P 2p, O 1s, et F 1s indiquent la présence des mêmes espèces que celles observées précédemment pour LiFePO<sub>4</sub> // Graphite *i.e.* phosphates, fluorophosphates et fluorure de lithium (Tableau 3-4). On remarque cependant une augmentation significative des espèces phosphatées issues de la dégradation du sel LiPF<sub>6</sub> en fin de décharge, montrant une certaine accumulation de ces espèces à la surface de l'électrode de graphite. De plus, 0,2 % et 0,5 % de manganèse dissous de l'électrode positive puis déposés à la surface de l'électrode négative sont respectivement détectés à la fin de la charge et de la décharge. Il est à noter que sur certaines zones de l'électrode ce taux peut atteindre des valeurs est assez élevées (2,3%).



**Figure 3-33 : Evolution de la quantité des espèces carbonatées, LiF et phosphates observées à la surface de l'électrode négative durant le 1<sup>er</sup> cycle des accumulateurs LiFePO<sub>4</sub> // Graphite et Li Fe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> // Graphite**

On constate donc des évolutions dans la composition de la SEI sur l'électrode de graphite selon l'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> ou LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> utilisée. Les taux des espèces phosphatées et LiF issues de la dégradation du sel LiPF<sub>6</sub> au cours du 1<sup>er</sup> cycle sont aussi différents selon le matériau actif positif utilisé.

Ceci pourrait être lié au potentiel plus élevé utilisé pour LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> ou à la présence d'ions manganèse à la surface de l'électrode négative qui catalyseraient la dégradation de l'électrolyte à sa surface.

### III- Etude par XPS d'un long cyclage (50 cycles) d'un accumulateur LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Li

#### III-1. Performances électrochimiques

L'accumulateur LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Li a effectué 50 cycles à 60°C entre 2,5 V et 4,2 V à un régime constant de C/6. A la fin de ce long cyclage, les états chargés et déchargés ont été comparés. La Figure 3-34 présente l'évolution de la capacité d'un accumulateur LiFe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr)// Li au cours des 50 cycles. Rappelons que l'électrolyte utilisé est composé d'EC, PC et DMC en proportion volumique (1 : 1 : 3) avec 1 mol.l<sup>-1</sup> de sel LiPF<sub>6</sub> et une teneur de l'ordre du pourcent de l'additif carbonate de vinyène.

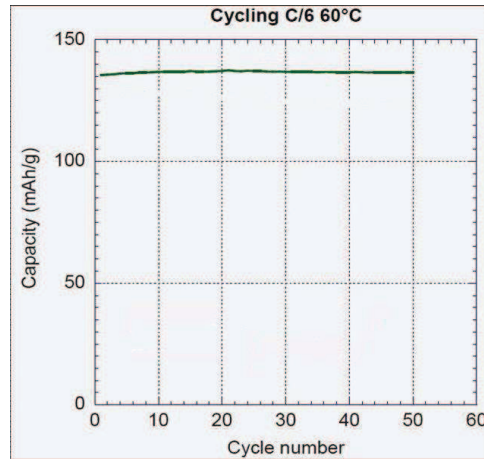


Figure 3-34 : Capacité spécifique massique positive d'un accumulateur  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li.

Le fonctionnement de l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li est assez satisfaisant. Après 50 cycles, on observe que la capacité est toujours de  $135 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

### III-2. Processus rédox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$

Après 50 cycles, les spectres Fe 2p et Mn 2p présentés sur la Figure 3-35 à l'état chargé et déchargé sont très similaires à ceux observés préalablement lors du premier cycle (§ II-2.1 et II-2.3). Le pourcentage de  $\text{Mn}^{2+}$  observé en fin de charge après 50 cycles est de 41 %, soit légèrement supérieur à la valeur observée lors du 1<sup>er</sup> cycle (30%). Pour cet accumulateur, les processus rédox ne semblent donc pas être altérés de façon significative après 50 cycles.

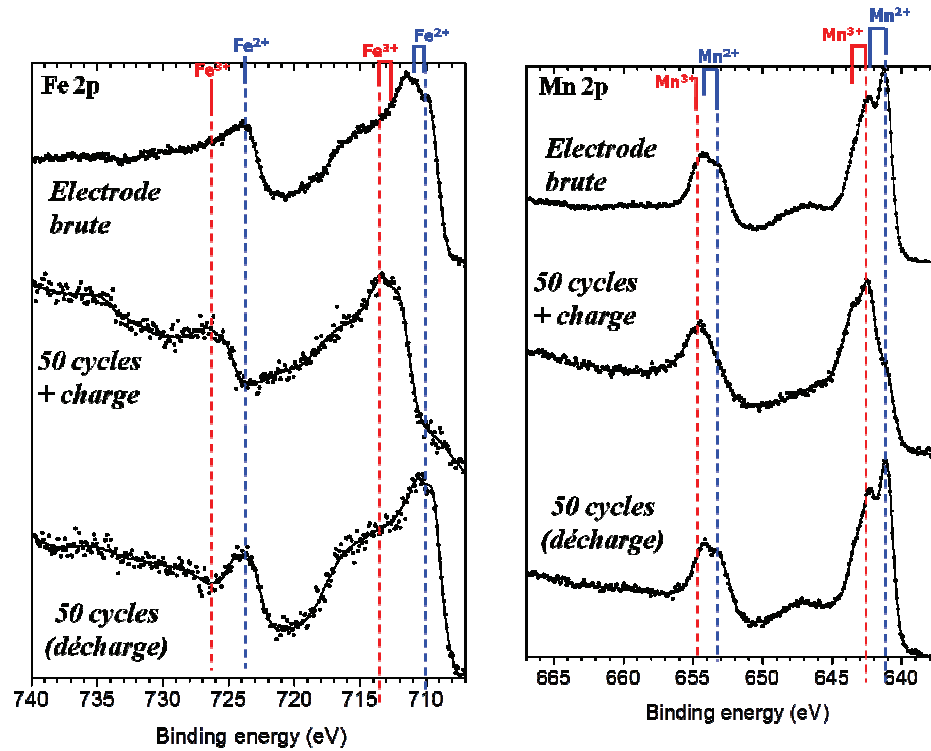


Figure 3-35 : Spectres Fe 2p et Mn 2p de l'électrode positive de l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li après 50 cycles en fin de charge et de décharge.

### III-3. Interface électrode positive / électrolyte

Sur les spectres O 1s, comme pour le 1<sup>er</sup> cycle, on observe après 50 cycles une composante majoritaire à 531,4 eV qui est la composante du matériau actif  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr). Ceci nous indique que la couche interfaciale qui s'est formée même après 50 cycles est soit extrêmement fine soit que la proportion de matériau recouvert reste assez faible (Figure 3-36).

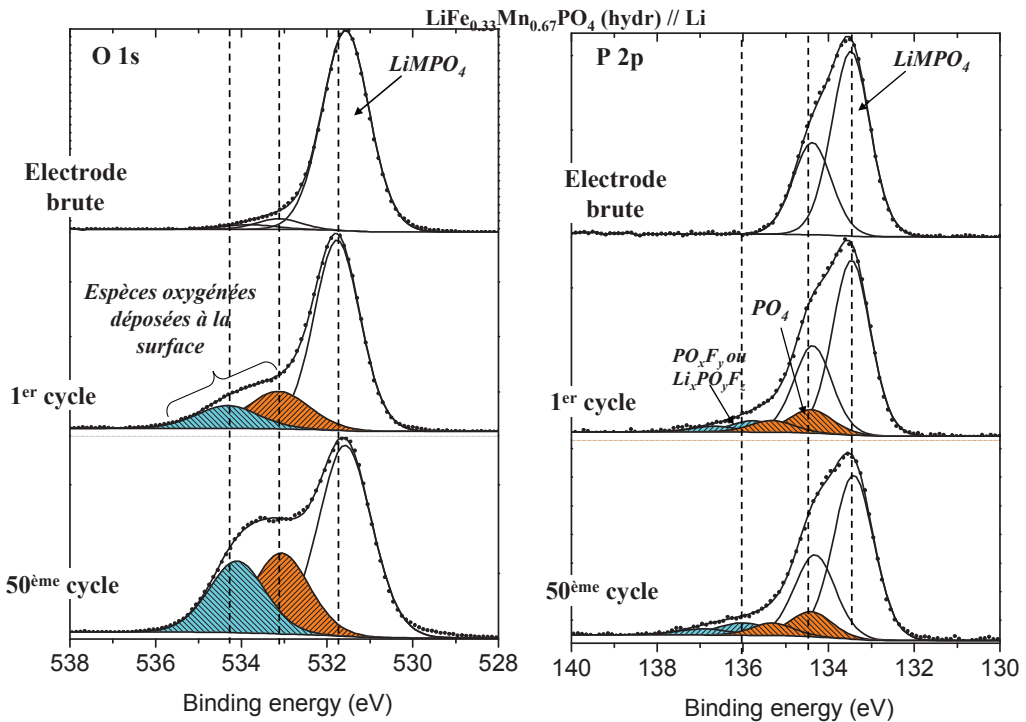


Figure 3-36 : Spectres O 1s et P 2p de l'électrode positive de l'accumulateur  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) // Li après le 1<sup>er</sup> cycle et 50 cycles à l'état déchargé.

De nouvelles espèces oxygénées donnant des composantes à 533 eV et 534,5 eV apparaissent. Après 50 cycles, la quantité de ces espèces oxygénées est plus importante comme l'indique le Tableau 3-5 (13 % contre 8 % après le 1<sup>er</sup> cycle).

La démarche de soustraction utilisée précédemment pour le traitement des spectres C 1s, a permis de mettre en évidence des espèces organiques supplémentaires après ce long cyclage (Tableau 3-5). Les différents environnements du carbone sont de même nature que ceux précédemment observés après le 1<sup>er</sup> cycle, montrant une évolution non pas dans la nature mais dans la quantité. Une accumulation des espèces organiques se déposant au cours du cyclage sur l'électrode positive  $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$  (hydr) est observée, les composantes associées sur le spectre C 1s représentent 8,4 % à la fin du 1<sup>er</sup> cycle et 13% après 50 cycles.

at. %	Electrode brute	1 <sup>er</sup> cycle	50 cycles
LiF	---	5	6,4
O espèces adsorbées	2	8,4	13
P <sub>PO4</sub> + P <sub>POxFy</sub>	---	1,3	1,9
C Espèces organiques (oxygénées) (après procédure de soustraction)	---	8,4	13
Matériau actif LiFe <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,67</sub> PO <sub>4</sub>	44	33,5	23

Tableau 3-5 : Pourcentage atomique (%) des espèces observées à la surface de l'électrode positive à l'état déchargé après le 1<sup>er</sup> cycle et le 50<sup>ème</sup> cycle d'un accumulateur LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> // Li

De la même manière, le Tableau 3-5 permet d'observer une augmentation de la proportion d'espèces de types phosphates, fluorophosphates et fluorure de lithium.

Enfin, nous observons que le signal du matériau actif à la surface de l'électrode qui représentait ~34% à l'état déchargé après le premier cycle ne représente plus que 23% après 50 cycles. Il y a donc une accumulation de nouvelles espèces qui se sont formées au cours du cyclage sur l'électrode positive.

En résumé, après 50 cycles on observe une certaine accumulation d'espèces sur l'interface de l'électrode positive LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr).

Finalement l'utilisation du matériau LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) dans un accumulateur Li-ion permet d'augmenter de plus de 20 % la densité énergétique à 60°C par rapport à l'utilisation de LiFePO<sub>4</sub> tout en gardant la même stabilité thermique de la phase délithiée. Cependant la dissolution du manganèse observée au premier cycle de LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite doit être réduite soit par l'utilisation d'additifs soit par le biais d'un coating minéral protecteur pour assurer un fonctionnement optimal des accumulateurs LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> (hydr) // Graphite.



## IV- Etude du premier cycle d'un accumulateur $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$

Nous avons effectué des travaux préliminaires avec le phosphate  $\text{LiCoPO}_4$ . Comme pour les autres systèmes, la mise en forme de l'électrode a été faite par Saft mais la composition de l'électrode n'a pas été optimisée pour ce matériau.

### IV-1. 1<sup>er</sup> cycle à température ambiante

La Figure 3-37 présente les courbes galvanostatiques du 1<sup>er</sup> cycle d'un accumulateur (pile bouton)  $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$  entre 2,7 V et 5,1 V à température ambiante. Sachant que l'élévation de la température favorise la dégradation de l'électrolyte nous avons choisi, dans un premier temps, d'étudier ce système à température ambiante à un régime de C/20. L'électrolyte utilisé est composé d'EC, PC et DMC en proportion volumique (1 : 1 : 3) avec  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de sel  $\text{LiPF}_6$  et une teneur de l'ordre du pourcent de l'additif carbonate de vinylène.

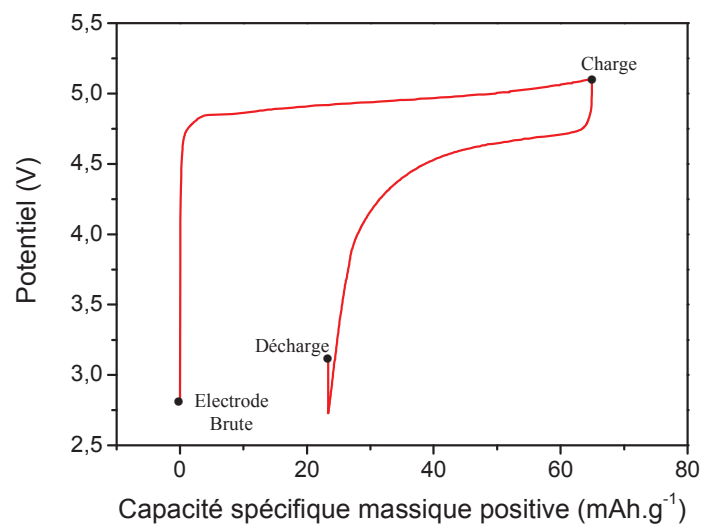


Figure 3-37 : 1<sup>er</sup> cycle d'un accumulateur  $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$  à température ambiante.

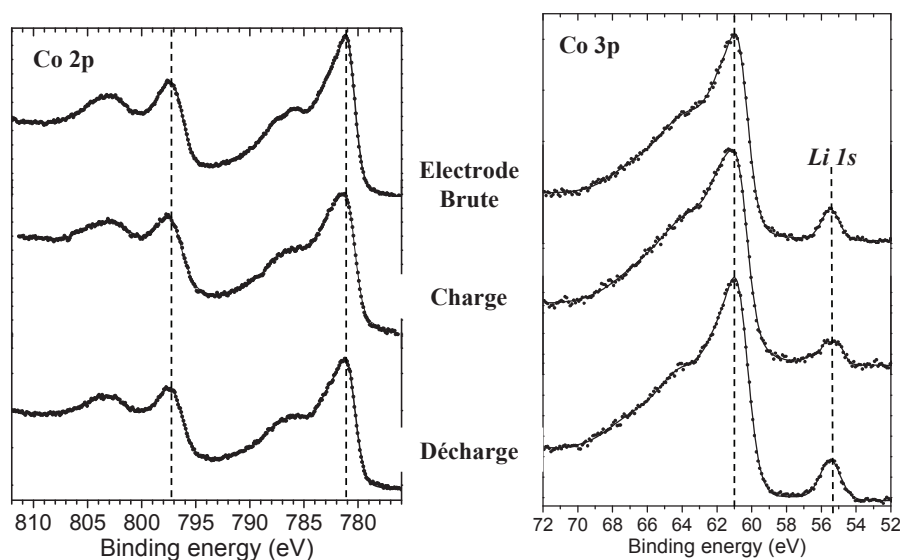
Nous observons un plateau pour un potentiel  $\sim 4,8 \text{ V}$  en accord avec l'oxydation des cations  $\text{Co}^{2+}$  de  $\text{LiCoPO}_4$  en cations  $\text{Co}^{3+}$  de  $\text{CoPO}_4$ . Cependant, il est à noter que nous n'identifions pas de deuxième plateau observé par certains et lié à l'existence de la phase  $\text{Li}_{0,7}\text{CoPO}_4$ , comme reporté par certains [14].

La capacité à la fin de la charge ( $65 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et la capacité réversible observée en fin de décharge ( $40 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) sont loin de la capacité théorique  $\sim 170 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Plusieurs raisons peuvent être

envisagées pour interpréter ces mauvaises performances comme il a été relevé dans plusieurs travaux antérieurs [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] : l'instabilité de l'électrolyte à des potentiels si élevés, la faible conductivité du matériau  $\text{LiCoPO}_4$ , ou encore la faible stabilité de la phase délithiée  $\text{CoPO}_4$  [23].

Les spectres Co 2p et Co 3p (Figure 3-38) montrent peu de différences pour les électrodes  $\text{LiCoPO}_4$  en fin de charge et de décharge, résultat cohérent avec la très faible capacité observée ( $60 \text{ mAh.g}^{-1}$  au lieu de  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). On peut donc en déduire que seule une faible partie des cations  $\text{Co}^{2+}$  du phosphate  $\text{LiCoPO}_4$  se sont oxydés pour donner des cations  $\text{Co}^{3+}$ .

La composante Li 1s est légèrement plus faible en fin de charge, en accord avec une légère délithiation en surface de l'électrode.



**Figure 3-38 : Spectres Co 2p et Co 3p obtenus en fin de charge et fin de décharge pour  $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle à température ambiante.**

Concernant la couche interfaciale formée à la surface de l'électrode positive, on observe que les composantes du matériau actif restent majoritaires sur les spectres O 1s et P 2p (Figure 3-39) respectivement à **531, 4 eV** et **133,4 eV** mais qu'une grande quantité de nouvelles espèces se sont déposées à la surface de celle-ci, surtout en fin de charge. Cette observation est en accord avec une plus grande dégradation de l'électrolyte à des potentiels élevés.

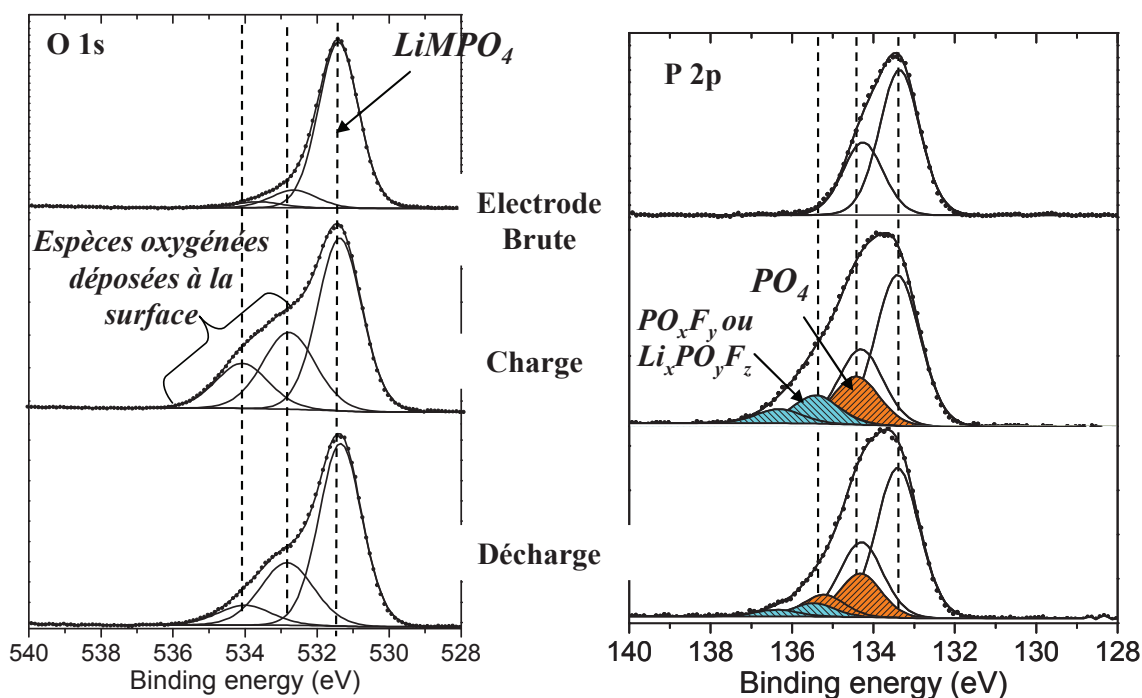


Figure 3-39 : Spectres O 1s et P 2p obtenus en fin de charge et fin de décharge pour  $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle à température ambiante.

Une modification du spectre O 1s est observée entre la fin de la charge et la fin de la décharge, avec une diminution notable de la composante à haute énergie de liaison, résultant probablement d'une dissolution partielle de certaines espèces au cours de la décharge.

La Figure 3-40 présente une comparaison des spectres O 1s des électrodes  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  et  $\text{LiCoPO}_4$  obtenus en fin de charge. En dépit d'un cyclage à température ambiante pour  $\text{LiCoPO}_4$ , on observe une augmentation significative de la quantité des espèces déposées à l'état chargé sur l'électrode positive  $\text{LiCoPO}_4$ . Ce résultat met en avant le rôle du potentiel sur la formation d'espèces supplémentaires à la surface de l'électrode positive.

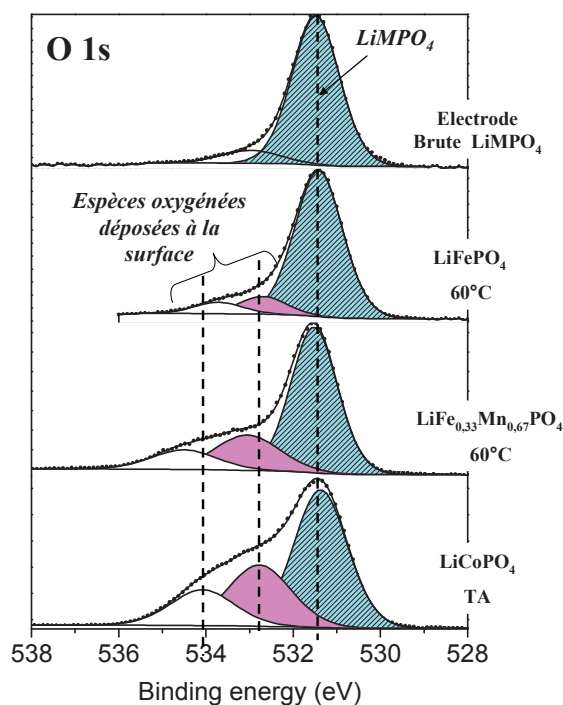


Figure 3-40 : Spectres O 1s d'électrodes positives  $\text{LiMPO}_4$  obtenus en fin de charge pour  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$ ,  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$ , et  $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

La nature des nouvelles espèces sont du même type phosphate fluorophosphate et espèces organiques que précédemment observé avec  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$ .

En résumé, à la surface de l'électrode  $\text{LiCoPO}_4$ , des espèces de nature similaire à celles observées sur les électrodes  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  sont observées mais en plus grandes quantités en dépit d'une température de cyclage moins élevée. L'augmentation du potentiel paraît bien conduire à une dégradation de l'électrolyte plus importante.

#### IV-2. Comparaison des 1<sup>ers</sup> cycles à température ambiante et 60°C

La Figure 3-41 présente les courbes galvanostatiques du 1<sup>er</sup> cycle de l'accumulateur  $\text{LiCoPO}_4 // \text{Li}$  entre 2,7 V et 5,1 V à température ambiante et à 60°C.

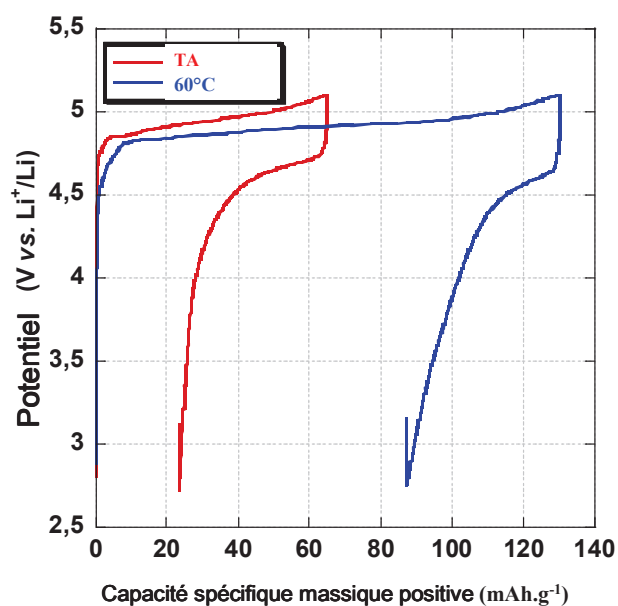


Figure 3-41 : 1<sup>er</sup> cycle d'accumulateur LiCoPO<sub>4</sub> // Li à température ambiante et à 60°C.

Les 2 courbes présentent le même profil, même si nous observons que la capacité de fin de charge est plus importante à 60°C qu'à température ambiante (130 mAh.g<sup>-1</sup> contre 65 mAh.g<sup>-1</sup>). Cependant, la capacité réversible observée en fin de décharge est la même pour les deux températures (40 mAh.g<sup>-1</sup>). Cela indique que le dysfonctionnement de ce système électrochimique relevé à température ambiante existe aussi à 60°C.

Les spectres Co 2p, Co 3p et Li 1s des électrodes positives des accumulateurs ayant cyclé à 60°C et à température ambiante (Figure 3-42), laisse très clairement apparaître que la composante Li 1s est beaucoup moins intense à 60°C qu'à température ambiante. Quantitativement le rapport Li / Co à la surface de cette électrode est de 0,5 au lieu de 1 comme pour l'électrode brute. A 60°C, il existe donc un défaut de lithiation. Cela indique qu'une grande partie du lithium qui s'était désinsérée lors de la charge, n'arrive pas à être réinsérée lors de la décharge suivante.

Parmi les différentes hypothèses pouvant être envisagées pour expliquer cette observation l'instabilité de la phase CoPO<sub>4</sub> et la formation d'espèces de type pyrophosphate Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ont été évoquées dans la littérature [15, 23]. En effet, des analyses de diffraction de rayons X couplées à des mesures d'ATG-DSC, ont mis en évidence une décomposition de la phase CoPO<sub>4</sub> en pyrophosphate à une température comprise entre 100 et 200°C. Ces observations ont été étayées par une étude théorique menée par l'équipe de Ceder et *al.*[23]. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

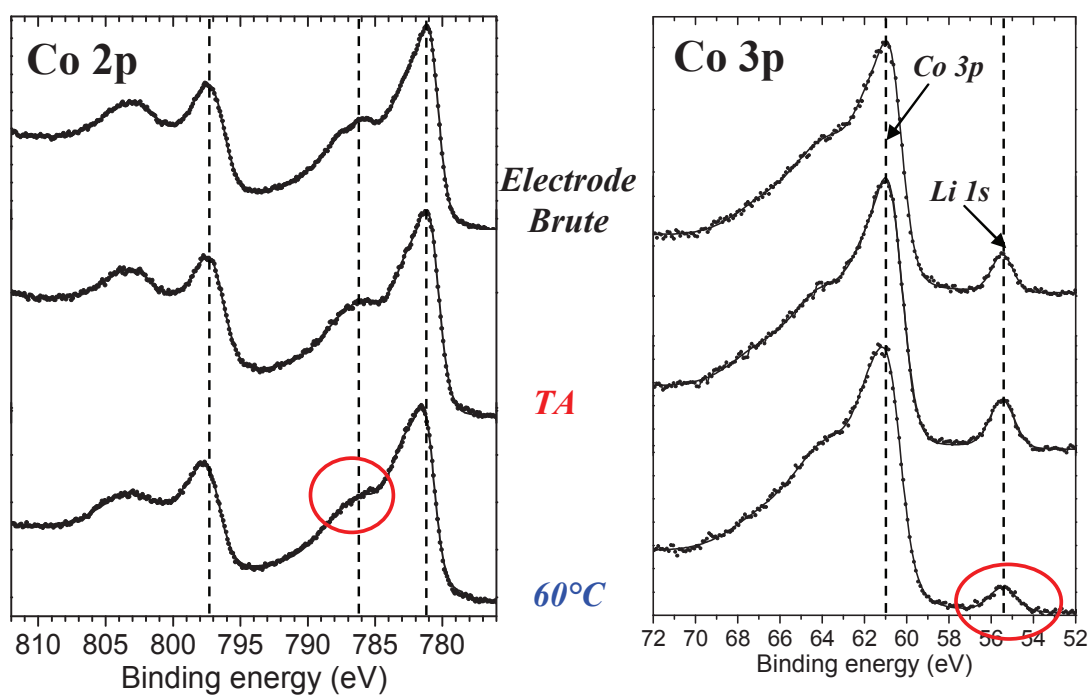


Figure 3-42 : Spectres Co 2p et Co 3p obtenus en fin de décharge sur l'électrode positive pour LiCoPO<sub>4</sub> // Li au cours du 1<sup>er</sup> cycle à température ambiante et à 60°C.

Après un cycle à 60°C, les composantes O 1s et P 2p (Figure 3-43) du matériau actif restent majoritaires même si le recouvrement observé est plus important que celui observé à température ambiante.

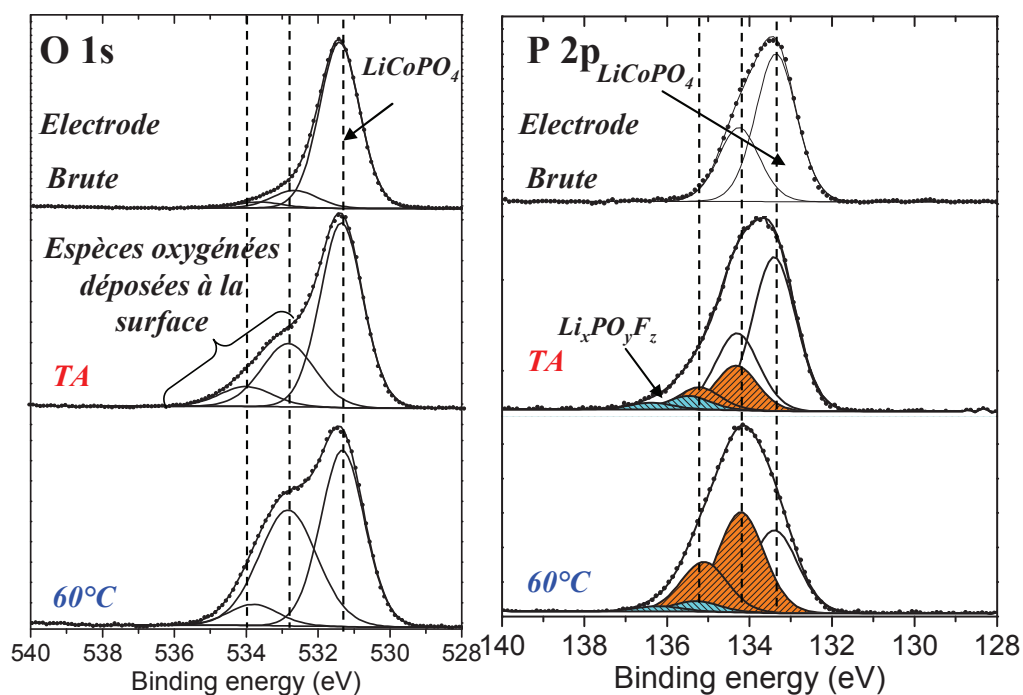


Figure 3-43 : Spectre O 1s et P 2p obtenus après un cycle à température ambiante et à 60°C à l'état déchargé.

Les signatures O 1s et P 2p des espèces déposées sur l'électrode positive ne semblent pas différentes de celles précédemment identifiées : phosphates et fluorophosphates. Comme le montre le Tableau 3-6, à 60°C, nous observons une forte augmentation de la proportion des espèces oxygénées déposées à la surface à 60°C.

at. %	Electrode brute	TA	60°C
LiF	---	1	1
O espèces adsorbées	2	12	20
P <sub>PO4</sub> + P <sub>PO<sub>x</sub>F<sub>y</sub></sub>	---	2,2	6
Matériau actif LiCoPO <sub>4</sub>	42,5	35,2	31,3

Tableau 3-6 : Pourcentage atomique (%) des espèces observées à la surface de l'électrode positive à l'état déchargé après le 1<sup>er</sup> cycle d'un accumulateur LiCoPO<sub>4</sub> // Li à 60°C et température ambiante.

Cependant il est important de noter que la composante à 134 eV peut correspondre non seulement à des espèces phosphates de dégradation de  $\text{LiPF}_6$  mais aussi à la signature de pyrophosphates  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  issus de la décomposition de la phase délithiée  $\text{CoPO}_4$  comme cela a été évoqué dans certains travaux [15].

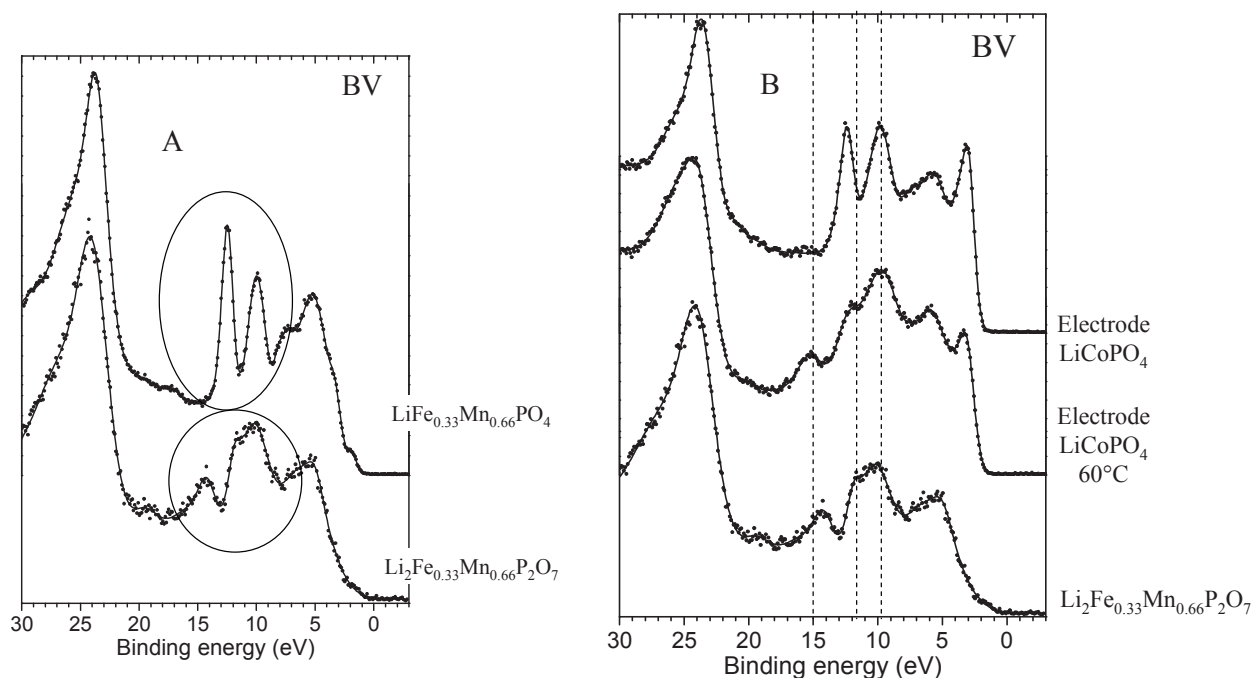
Afin d'examiner de plus près cette hypothèse, nous avons comparé les spectres de valence de l'électrode cyclée à 60°C avec celle d'un pyrophosphate  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{P}_2\text{O}_7$  de référence donnant lui aussi une signature P  $2p_{3/2}$  à 134 eV (Figure 3-44).

La bande de valence du pyrophosphate  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{P}_2\text{O}_7$  diffère de celle du phosphate  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  dans la zone (9-16 eV) où nous avons identifié les signatures des liaisons P-O. Le doublet très bien défini à 10 eV et 12,5 eV observé pour  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$ , est remplacé par un pic large à 10 eV avec un épaulement à 11,5 eV et un autre pic moins intense 14,5 eV dans le cas de  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{P}_2\text{O}_7$ . Ce profil de spectre semble donc être la signature des liaisons P-O des groupements pyrophosphates  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ , bien que nous n'ayons pas entrepris de calcul (modélisation du spectre par le biais d'un calcul quantique) pour le vérifier.

L'allure des pics observée dans cette zone de valence pour l'électrode de  $\text{LiCoPO}_4$  cyclée à 60°C présente des similitudes avec celle du pyrophosphate  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{P}_2\text{O}_7$ . Une décomposition de la phase délithiée  $\text{CoPO}_4$  en pyrophosphate  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  accentuée à 60°C est donc possible en surface.

Il est à noter que les spectres de valence permettent de sonder une profondeur plus importante que les pics de cœur. En effet, l'énergie cinétique des photoélectrons provenant des pics de cœur comme O 1s par exemple est d'environ 956 eV, alors qu'elle est de 1462 eV dans le cas de O 2s. La contribution au signal XPS des espèces présentes en extrême surface devient donc plus faible que pour les pics de cœur, ce qui permet plus facilement de sonder le matériau recouvert par une fine couche.





**Figure 3-44 : Spectre de valence de A)  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  et  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{P}_2\text{O}_7$  et B) l'électrode brute de  $\text{LiCoPO}_4$  et déchargée à  $60^\circ\text{C}$  et  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{P}_2\text{O}_7$**

Ces observations confirment un mauvais fonctionnement du matériau  $\text{LiCoPO}_4$  en accumulateur Li-ion. Ce dysfonctionnement peut être dû soit aux interfaces formées et donc à l'instabilité de l'électrolyte à de si hauts potentiels, soit à l'instabilité du matériau actif délithié. De nouvelles études doivent être envisagées afin d'apporter des éléments neufs dans la compréhension des difficultés rencontrées avec ces systèmes.

## V- Conclusion

Dans ce Chapitre 3, une caractérisation par analyse XPS (pics de cœur et spectres de valence) a été menée sur des phosphates de type  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ , et  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Par comparaison avec des matériaux de référence il a été possible de mieux comprendre les spectres Mn 2p et Co 2p et de confirmer les états d'oxydation des cations métalliques. Il a par ailleurs été montré que la présence simultanée du fer et du manganèse dans la structure olivine ne conduisait pas à des différences sur les spectres Mn 2p. En revanche, avec un taux de fer faible dans les composés  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), une oxydation privilégiée du fer en surface a pu être mise en évidence.

La comparaison des spectres de valence avec des calculs DFT de densité d'état occupés (DOS) a conduit à l'identification de points communs et de différences entre les structures électroniques de

LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub> et LiCoPO<sub>4</sub>. Il a été montré que les signatures des états Fe 3d restent visibles sur les bandes de valence des composés LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1).

Une étude pas à pas du 1<sup>er</sup> cycle à 60°C des accumulateurs LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> // Li et LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> // Graphite a permis de suivre l'état de charge du matériau actif en analysant simultanément les états d'oxydation du fer et du manganèse en surface de l'électrode positive. Elle a montré une évolution cohérente des taux Fe<sup>2+</sup>/ Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>/ Mn<sup>3+</sup> en fonction de l'état de charge de l'accumulateur considéré.

L'étude des couches interfaciales a permis de relever des similitudes dans la nature des espèces déposées. Cependant, de légères différences, à l'état chargé, ont été observées au niveau des quantités de ces espèces déposées sur l'électrode positive selon la nature de l'électrode négative (lithium ou graphite) utilisée. En comparant ces couches interfaciales pour les systèmes LiFePO<sub>4</sub> // Graphite et LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> // Graphite jusqu'à respectivement un potentiel de fin de charge de 3,7 V et 4,2 V, avec le même électrolyte à 60°C, il a pu être établi que l'élévation du potentiel conduisait au dépôt d'espèces supplémentaires à la surface de l'électrode positive notamment d'espèces organiques. Cependant, en comparant les accumulateurs LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> // Graphite et LiCoO<sub>2</sub> // Graphite cyclés tous deux jusqu'à 4,2 V, une couche bien moins importante a été observée sur l'électrode LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> mettant en avant une réactivité de surface moins importante du phosphate LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> comparée à celle de l'oxyde lamellaire LiCoO<sub>2</sub>. La différence de covalence détectée dans les liaisons impliquant les oxygènes de surface de ces deux matériaux peut être à l'origine de cette réactivité réduite vis-à-vis de la dégradation de l'électrolyte.

Sur l'électrode négative de graphite, la composition de la SEI observée pour l'accumulateur LiFe<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,67</sub>PO<sub>4</sub> // Graphite est similaire à celle observée pour LiFePO<sub>4</sub> // Graphite au cours du 1<sup>er</sup> cycle à 60°C. Des quantités différentes d'espèces phosphatées ont été observées en lien probablement avec la présence de manganèse observée à la surface du graphite d'une part et la capacité irréversible plus importante observée d'autre part.

Enfin, dans une 1<sup>ère</sup> étude réalisée sur des accumulateurs LiCoPO<sub>4</sub> // Li cyclés jusqu'à un potentiel de 5,1 V, des changements importants sur les spectres de valence de l'électrode positive ont été observés. Ces changements pourraient être le résultat d'une décomposition structurale importante en surface du phosphate LiCoPO<sub>4</sub> en pyrophosphate.

## VI- Références bibliographiques du Chapitre 3

---

- 1 A. Perea, Thèse de doctorat de l'université Montpellier II, (2011)
- 2 F. Parmigiani, L. Sangaletti, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 98 (1999), -99 287
- 3 R.P. Gupta, S.K. Sen, Phys. Rev. B 10 (1974) 72
- 4 A. J. Nelson , J. G. Reynolds, J.W. Roos, J. Vac. Sci. and Technol. A 18 (2000) 1072
- 5 J.-W. Lee, M.-S. Park, A. Benayad, J.-H. Park, M.-S. Paik, S.-G Doo, Electrochem. Acta 55 (2010) 4162
- 6 M. El Khalifi, Thèse de doctorat de l'université Montpellier II, (2011)
- 7 J.H. Scofield, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129
- 8 M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1352
- 9 R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau J. Phys. Chem. C 114 (2010) 10999
- 10 R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau , J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15868
- 11 A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, and K. Amine, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1358.
- 12 S. Laruelle, S. Pilard, P. Guenot, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1202.
- 13 R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, J. Power Sources 174 (2007) 462.
- 14 N.N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz, K.G. Bramnik, H. Ehrenberg, Chem. Mater. 19 (2007) 908.
- 15 N.N. Bramnik, K. Nikolowski, D. M. Trots, H. Ehrenberg, Electrochem. Solid-State Lett. 11 (2008) A89.
- 16 J. Wolfenstine, U. Lee, B. Poesse, J.L. Allen J. Power Sources 144 (2005) 226.
- 17 N.N. Bramnik, K.G. Bramnik, T. Buhrmester, C. Bachtz, E. Ehrenberg, H. Fuess, J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 558
- 18 B. Jin, H.B. Gu, K.W. Kim, J Solid State Electrochem. 12 (2008) 105-111.
- 19 J. Wolfenstine, J. Read, J.L. Allen, J. Power Sources 163 (2007) 1070-1073
- 20 L. Tan, Z. Luo, H. Liu, Y. Yu, J. Alloys Compd. 502 (2010) 407-410
- 21 H.H. Li, J. Jin, J.P. Wei, Z. Zhou, J. Yan, Electrochem. Comm. 11 (2009) 95-98.
- 22 F. Wang, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, J. Power Sources 195 (2010) 6884-6887
- 23 G. Hautier, A. Jain, S. P. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe, G. Ceder, Chem. Mater. 23 (2011) 3495.



## Conclusion générale

Ce travail de thèse mené au sein de l'équipe Chimie Physique de l'IPREM (UMR-5254) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) a été soutenu par un co - financement Saft / CNRS. Ces travaux ont par ailleurs contribué à l'avancée du projet ANR Phosphalion (ANR-09-STOCK-E-07) réunissant les industriels Saft et Süd Chemie ainsi que le laboratoire Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie de l'Institut Charles Gerhardt (ICG-AIME) de l'Université de Montpellier 2 et l'IPREM-ECP.

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) a permis d'avancer dans l'étude des matériaux d'électrode positive à base de phosphates, dans la compréhension des phénomènes d'interfaces électrode / électrolyte et des mécanismes de vieillissement d'accumulateurs Li-ion utilisant ces matériaux.

Le phosphate  $\text{LiFePO}_4$ , déjà bien connu et commercialisé, a fait l'objet d'une étude surfacique détaillée afin de mettre en évidence la présence d'impuretés de surface et d'en déterminer la nature. Le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (sol) synthétisé, à l'ICG-AIME par A. Perea et L. Aldon, par voie solide a servi de référence pour les spectres de cœur Fe 2p et O 1s. La comparaison de ces spectres de référence avec ceux obtenus à la surface du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) synthétisé par voie hydrothermale a révélé l'existence d'impuretés de surface de type  $\text{Fe}^{3+}$ . Des analyses complémentaires ont montré que ces impuretés pouvaient être des nanoclusters de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formés très rapidement (moins de 15min) à la surface des particules à une température de  $200^\circ\text{C}$ . Il a été possible de mettre en évidence une réduction de ces impuretés  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface à un potentiel supérieur à 2,7 V au cours d'un cyclage dans un accumulateur  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) // Li. La comparaison avec les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer a mis en évidence des différences existant entre le cœur et la surface du matériau  $\text{LiFePO}_4$  (hydr) concernant la nature des impuretés.

D'autres matériaux  $\text{LiMPO}_4$  ayant fait l'objet d'un nombre plus restreint de travaux ont été étudiés :  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  et les phases mixtes  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ . L'étude surfacique menée sur les matériaux  $\text{LiMnPO}_4$  et  $\text{LiCoPO}_4$  n'a révélé aucune impureté de surface et a confirmé l'état d'oxydation des cations métalliques.

Les composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  semblent proposer un bon compromis entre gain énergétique et performances électrochimiques. A la surface des composés  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  la formation de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été observée notamment pour les composés contenant peu de fer ( $x > 0,6$ ).

Les potentialités de l’XPS pour renseigner sur les aspects de structures électroniques par l’analyse des spectres de valence ont été utilisées dans ce travail de thèse. Nous avons obtenu un très bon accord entre les spectres de valence XPS et les DOS totales des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  déterminées par calcul DFT en spin polarisé. En particulier, il a été possible de « visualiser » de façon tout à fait originale l’électron spin down Fe 3d dans le spectre de valence de  $\text{LiFePO}_4$  et donc de mettre en évidence la configuration électronique  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^1$  de  $\text{Fe}^{2+}$  dans ce matériau. D’autre part, des points communs et des différences entre les structures électroniques de  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  et  $\text{LiCoPO}_4$  ont été identifiées. La similitude des liaisons P-O dans l’ensemble de ces matériaux a été montrée ainsi que la présence à la fois des signatures des états Mn 3d et Fe 3d sur les spectres de valence des composés  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Concernant les interfaces électrode / électrolyte, l’un des points essentiels relevés par ce travail est qu’à potentiel de fin de charge égal, la couche interfaciale observée, avec les matériaux de type olivine est moins importante que celle observée dans de précédents travaux, avec les oxydes lamellaires tels que  $\text{LiCoO}_2$ . Nous avons ainsi mis en avant une réactivité de surface moins importante avec les phosphates qu’avec les oxydes lamellaires, et nous avons proposé que la présence des liaisons covalentes P-O à la surface de ces matériaux olivine en soit la raison. De plus, nous avons observé qu’avec les phosphates la quantité d’espèces formant la couche interfaciale au cours du 1<sup>er</sup> cycle sur les électrodes positives augmente avec le potentiel de travail de l’accumulateur.

La sensibilité de l’XPS à l’état d’oxydation du fer et du manganèse nous a permis de suivre l’état de charge de l’électrode positive pour des accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Li}$  et  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Li}$  au cours du 1<sup>er</sup> cycle mais aussi après de longs cyclages.

Le traitement approfondi des spectres Fe 2p et Mn 2p a permis de quantifier les taux  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  aux différents états de charge de ces accumulateurs et de mettre ainsi en évidence une délithiation incomplète de  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4$  en fin de charge.

Dans le cas d’accumulateurs  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ , une comparaison de deux surfaces de l’électrode positive (coté électrolyte et côté collecteur de courant) a permis de mettre en lumière une hétérogénéité de l’état d’oxydation du fer dans l’électrode  $\text{LiFePO}_4$  dès la fin du 1<sup>er</sup> cycle à 60°C (état déchargé). Une quantité supérieure de matière devenue inactive (*i.e.* restant en phase  $\text{FePO}_4$  en fin de décharge) au cours du cyclage est systématiquement observée sur la surface côté collecteur de courant. Cette quantité est le reflet d’une perte de lithium significative lors du vieillissement de l’accumulateur au cours du cyclage.

Le vieillissement d'un accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  a donc été étudié autour de deux axes principaux de caractérisation :

- Etat de charge local de l'électrode positive
- Interfaces électrode / électrolyte

En étudiant des piles boutons à  $60^\circ\text{C}$ , les phénomènes d'interfaces sont exaltés et nous avons montré qu'il existe des évolutions de composition de la SEI sur l'électrode négative au cours du cyclage selon l'état de charge de l'accumulateur. Des phénomènes de dépôt / dissolution d'espèces se produisent, mais nous supposons qu'un équilibre s'établit afin d'assurer la réversibilité de l'échange des ions lithium entre les électrodes. Une accumulation d'espèces carbonatées à la surface de l'électrode négative paraît être un indice de déstabilisation de cet équilibre. En retrouvant cet indice dans un accumulateur optimal où les phénomènes d'interface ne sont plus exaltés, nous pouvons confirmer le rôle crucial de la stabilité de la SEI de l'électrode négative sur les mécanismes de vieillissement de tels accumulateurs. Il a ainsi été prouvé que l'instabilité de la couche interfaciale sur l'électrode négative provoquée, soit par une augmentation de la température ( $60^\circ\text{C}$ ), soit par manque d'additif tel que le carbonate de vinylène dans l'électrolyte conduit à des mécanismes accélérés de vieillissement d'un accumulateur  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$ , par la formation d'espèces lithiées déposées à la surface de l'électrode de graphite ou partiellement dissoutes dans l'électrolyte.

Concernant les accumulateurs  $\text{LiFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{PO}_4 // \text{Graphite}$  des traces de manganèse ont été observées sur l'électrode négative dès le 1<sup>er</sup> cycle à  $60^\circ\text{C}$ . Nous pouvons donc affirmer que les phosphates  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) pourront faire l'objet d'une prochaine génération d'accumulateurs Li-ion offrant un gain de densité énergétique non négligeable tout en assurant une bonne sécurité, à la condition d'assurer leur compatibilité avec l'électrode négative pour ne pas déstabiliser la SEI de l'électrode de graphite. Dans ce but deux stratégies peuvent être envisagées ; l'utilisation de coatings protecteurs pour éviter la dissolution du manganèse et/ou l'utilisation dans l'électrolyte d'additifs, stabilisants pour la SEI, compatibles avec les potentiels utilisés.









# Annexe 1 La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons occupe une place unique parmi les techniques modernes d'étude de la matière, de par la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle procure. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (~5 nm), ce qui peut représenter un avantage comme un inconvénient (selon le cas). Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics de cœur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence.

## I- Principe général de la photoémission

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  à l'énergie de liaison  $E_l$  ou potentiel d'ionisation du photoélectron  $k$  :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{\text{cin}}(k)$$

$$\text{Soit } E_{\text{cin}}(k) = h\nu - E_l \quad \text{avec } E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N)$$

Où  $E_{\text{cin}}$  est l'énergie cinétique du photoélectron ;

$E_i$  et  $E_f$  sont les énergies totales du système dans les états initial ( $N$  électrons) et final ( $N-1$  électrons) de la photoémission ;

$h\nu$  est l'énergie du photon – en XPS des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés ( $AlK_\alpha = 1486.6 \text{ eV}$  ;  $MgK_\alpha = 1253.6 \text{ eV}$ ).

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison  $E_I$  de l'électron.

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus :

- l'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion ;
- la fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron – cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

*L'effet Auger se rencontre plus souvent pour les atomes légers ( $Z < 35$ ), tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.*

## II- Mesure expérimentale d'énergie de liaison

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante [1,2] ; cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues principalement dans le cas de composés non conducteurs.

Pour un conducteur, en contact électrique avec le spectromètre, la situation est simplifiée par l'égalisation des niveaux de Fermi, qui sont utilisés comme niveau de référence (*cf.* Figure A1-1a)).

$$E_I = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}}$$

Mentionnons que  $\Phi_{\text{spectromètre}}$  est une constante ; on l'élimine facilement en observant la densité d'états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l'échelle d'énergie.

Le problème posé par les échantillons isolants est double [3,4,5] (cf. Figure A1-2)) :

- la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie, produit par un canon (*flood gun*), uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l'échantillon se charge généralement négativement ;
- les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s'en suit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre ( $E_1$  mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon ( $E_1$  exacte) :

$$\begin{array}{ll} \text{dans le spectromètre} & E_1 \text{ mesurée} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}} \\ \text{par rapport à l'échantillon} & E_1 \text{ exacte} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi^* \end{array}$$

$$\begin{aligned} E_1 \text{ exacte} - E_1 \text{ mesurée} &= \Phi^* - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi_{\text{spectromètre}} \\ &= \Phi^* + \Phi_{\text{contact}} \end{aligned}$$

$\Phi^*$  est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre

$$\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{spectromètre}} - \Phi_{\text{échantillon}}$$

L'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'opérer par calibrage interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de

contamination posée à 285 eV mais cette valeur peut fluctuer selon le spectromètre, le support utilisé (*etc.*) ; d'autres calibrages sont utilisés tel le dépôt d'un film mince d'or ou l'addition d'un composé inerte (hexatriacontane).

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

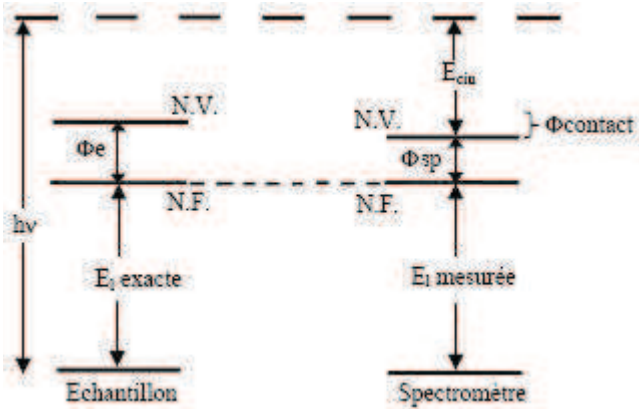


Figure A1-1 : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon conducteur

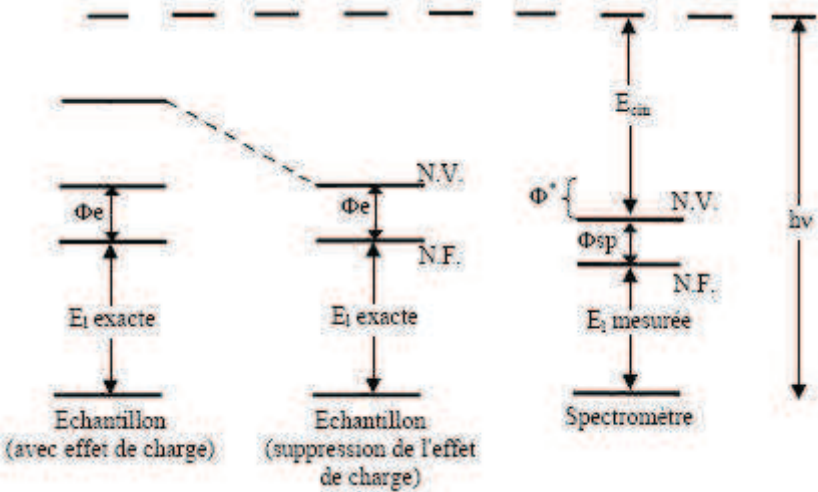


Figure A1-2 : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon isolant

## III- Pics de cœur

### III-1. Caractéristiques générales

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X se divise en deux régions : les pics de cœur et la bande de valence. Les pics de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique ; ils émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice ; les sources généralement utilisées ( $AlK_{\alpha}$ ,  $MgK_{\alpha}$ ) permettent l'analyse d'au moins un pic de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de cœur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée ; elle apparaît en effet plus fine que son homologue 2s, et permet ainsi une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

A ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice  $K_{\alpha}$  de l'aluminium présente des satellites  $\alpha_{3,4}$  et  $\beta$  ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie  $K_{\alpha_{1,2}}$  et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = \hbar/\Delta t$$

Donc, plus la vacance électronique est instable ( $\Delta t$  petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à

des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court ; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de cœur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

### III-2. Déplacement chimique

La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie ; l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

Voici à titre d'exemple quelques valeurs de déplacement chimique pour des dérivés sulfurés :

Composé	$E_1$ S $2p_{3/2-1/2}$ (eV)	$\Delta E_1$ ( $2p_{3/2}$ ) (eV)
Na <sub>2</sub> S	160.0 – 161.2	– 4
Li <sub>2</sub> S	160.7 – 161.9	– 3.3
GeS <sub>2</sub>	162.8 – 164.0	– 1.2
SiS <sub>2</sub>	163.0 – 164.2	– 1
<b>S<sub>8</sub> (référence neutre)</b>	<b>164.0 – 165.2</b>	<b>0</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	168.5	+ 4.5

Le plus fréquemment, les variations de déplacement chimique sont discutées de façon qualitative sur la base de propriétés liées à l'état initial (atome porteur d'une charge plus ou moins importante par rapport à une référence neutre).



Parmi les approches théoriques développées pour estimer ces effets, la plus rigoureuse découle de la définition même de l'énergie de liaison et consiste à évaluer, pour chaque site considéré, caractérisé par un environnement chimique donné, les énergies totales des états final ionisé et initial neutre :

$$E_l = E_f - E_i$$

Le déplacement chimique s'exprime alors simplement comme une différence d'énergie de liaison  $\Delta E_l$ .

Toutefois, ce type de calcul, qui prend en compte le phénomène de relaxation ou de réorganisation électronique de l'ion suite à la photoionisation, demeure limité à des systèmes excessivement simples et n'est que très rarement utilisé compte tenu en particulier de la difficulté d'accès aux énergies des états ionisés de cœur.

A côté de ces approches basées sur l'évaluation directe de l'énergie de liaison, les modèles d'évaluation qui ont été utilisés sont les modèles de potentiel [6,7].

Dans ce cadre, l'expression commune pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge nette  $q_A \neq 0$  par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle est :

$$\Delta E_l = kq_A + V_B$$

- le 1<sup>er</sup> terme correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du cœur suite à la distribution électronique différente dans les couches de valence ;
- le 2<sup>ème</sup> terme représente la différence dans le potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges de tous les autres atomes dans l'environnement du site ionisé ; on l'exprime souvent comme :

$$V_B = e^2 \cdot \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Bien qu'ils ne considèrent que la polarisation dans l'état initial et ignorent la polarisation dynamique propre à l'état final, ces modèles de potentiel ont été utilisés avec succès. Il convient de noter comme nous l'avons déjà signalé que les applications les plus courantes concernent des corrélations qualitatives  $\Delta E_1 \propto q_A$ .

### III-3. Couplage spin-orbite

En termes de couplage de Russel-Saunders, le moment angulaire total  $J$  d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation :

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie  $s$  unique puisque  $L = 0$  pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité  $2J + 1$ . Ainsi, pour le niveau de cœur  $2p$  de l'atome de soufre, la composante  $2p_{3/2}$  est théoriquement deux fois plus intense que la composante  $2p_{1/2}$  ; expérimentalement, ce rapport est voisin de 2.

D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau  $s$ ) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique ; ainsi, l'éclatement entre les composantes  $S 2p_{3/2}$  et  $S 2p_{1/2}$  est de l'ordre de 1.2 eV.

### III-4. Effets d'état final

#### III-4.1 Relaxation

Si on suppose que le système ne réagit pas à la photoionisation, c'est-à-dire que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept des orbitales "gelées"), l'énergie de liaison du photoélectron correspond, au signe près, à l'énergie du niveau dont il provient,  $\varepsilon$ , calculée pour le composé neutre :

$$E_1 = -\varepsilon$$

Dans la réalité, l'état final "gelé" n'est pas le plus stable ; les niveaux électroniques se réarrangent vers un état final "relaxé". Le phénomène est suffisamment rapide ( $10^{-16}$  secondes) pour que l'électron émis "récupère" l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure. Ainsi dans le cas d'un solide, l'expression détaillée de l'énergie de liaison  $E_1$  par rapport au niveau de Fermi s'écrit :

$$E_1 = -\varepsilon - R_{\text{intra at.}} - R_{\text{intra mol.}} - R_{\text{extra.}} - \Delta E_{\text{relat.}} - \Delta E_{\text{corr.}} - \Phi_s$$

$R_{\text{intra at.}}$  énergie de relaxation atomique ; elle provient d'une stabilisation du système apportée par les orbitales de l'atome ionisé

$R_{\text{intra mol.}}$  énergie de relaxation moléculaire associée à la stabilisation apportée par tous les atomes (autres que celui ionisé) constituant la molécule

$R_{\text{extra.}}$  énergie de relaxation extramoléculaire spécifique de l'état solide ; elle résulte de la contribution des molécules voisines dans la stabilisation du système ionisé

$\Delta E_{\text{relat.}}, \Delta E_{\text{corr.}}$  différences d'énergie de corrections relativistes et de corrélation entre les états initial et final

$\Phi_s$  fonction de travail ou travail d'extraction du solide (différence entre le niveau du vide – référence pour l'obtention de la grandeur théorique  $E$  – et le niveau de Fermi – zéro de l'échelle des énergies de liaison en XPS).

A titre d'exemple et en considérant les termes  $\Delta E_{\text{relat.}}$  et  $\Delta E_{\text{corr.}}$  négligeables devant les autres, l'évaluation de ces termes dans le cas du niveau C 1s du benzène [8] a conduit aux résultats suivants :

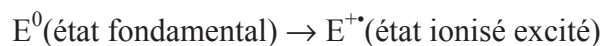
$$R_{\text{intra at.}} \approx 13.7 \text{ eV} \quad R_{\text{intra mol.}} \approx 2.0 \text{ eV} \quad R_{\text{extra.}} \approx 1.9 \text{ eV} \quad \Phi_s \approx 4.1 \text{ eV}$$

### III-4.2 Raies additionnelles

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé (qui bénéficie de l'intégralité de l'énergie de relaxation) :



Mais la photoionisation peut aboutir à des configurations électroniques finales différentes et conduire à l'observation de structures additionnelles. Elles apparaissent généralement à des énergies de liaison plus élevées que le pic primaire et correspondent au passage d'un état fondamental neutre à un état ionisé excité :



Parmi les raies additionnelles les plus fréquemment rencontrées, on trouve les structures en multiplet et les raies "shake-up" ou "shake-off" liées aux phénomènes intrinsèques d'état final.

#### Structures en multiplet

Lorsque le système initial est à couche ouverte, plusieurs états finals existent suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de cœur non apparié résultant de la photoémission.

Ainsi, l'éjection d'un électron du niveau de cœur 3s de  $\text{Co}^{2+}$  (cf. Figure A1-3(a)) possédant des électrons "d" non appariés, conduit à deux états finals d'énergie différente selon que le spin de l'électron célibataire de cœur est identique ou de signe opposé aux électrons de valence non appariés (cf. Figure A1-3(b)).

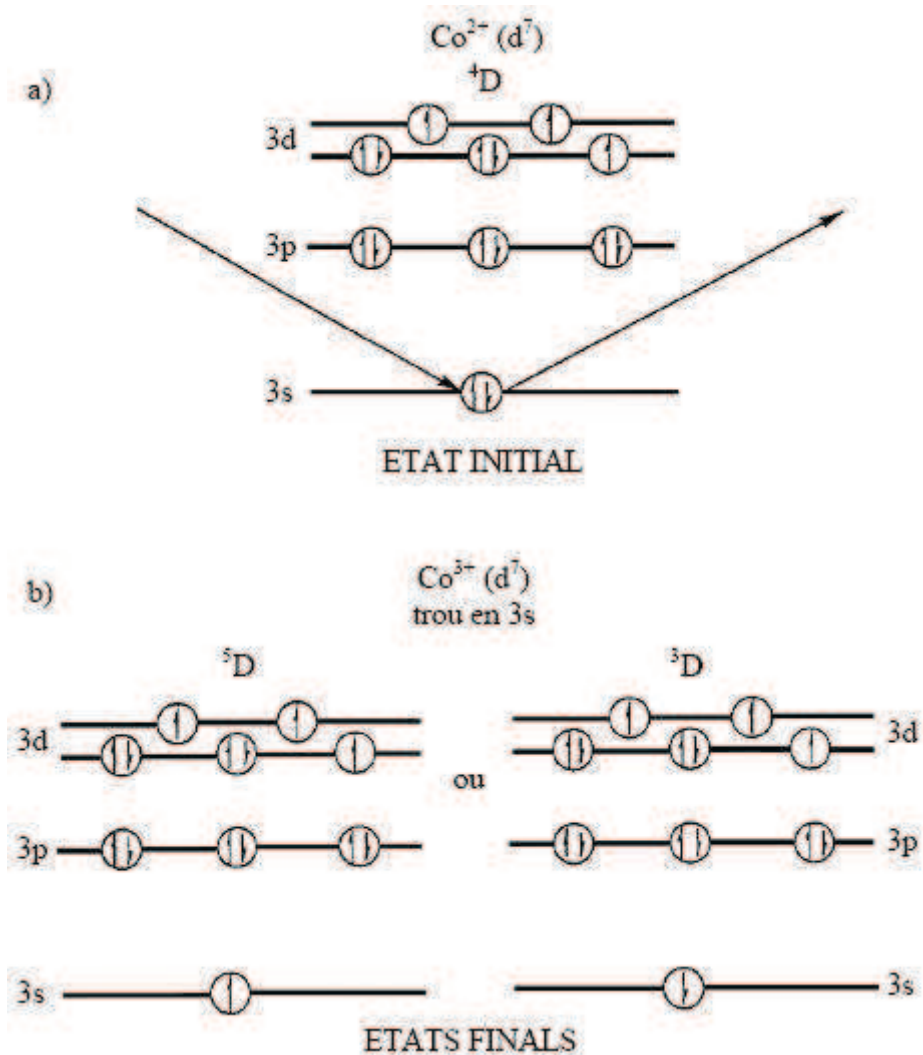
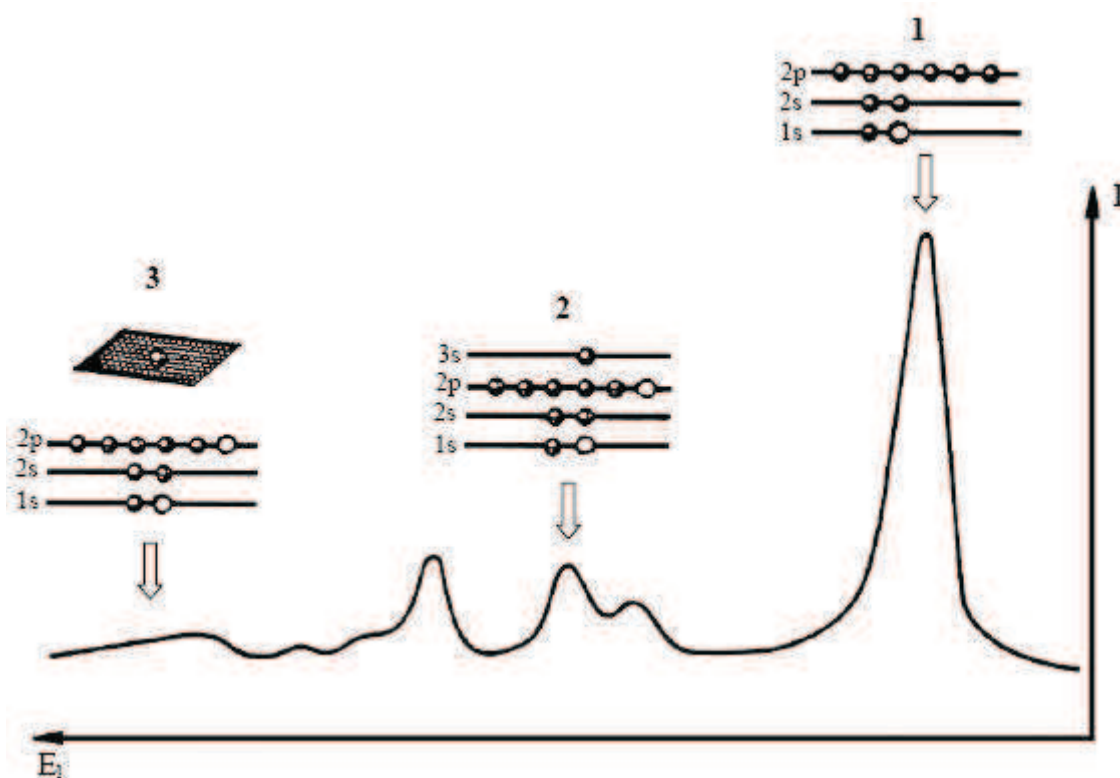


Figure A1-3 : Schéma de structures en multiplet (ou "multiplet splitting") : a) état initial et b) états finals

### *Satellites multiélectroniques*

Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité à se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés

vers les faibles énergies cinétiques. Quand la photoextraction d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite "shake-up" ; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a double ionisation et on parle de satellite "shake-off". Les transitions shake-up sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand ; elles sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire (transferts de charge entre des orbitales de même symétrie).



**Figure A1-4 : Mécanisme d'apparition des raies satellites :**  
 1) pic principal, 2) raies satellites shake-up et 3) raies satellites shake-off

### III-5. Intensités

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé.

Parmi les premiers figurent la section efficace  $\sigma$ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [9].

L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen  $\lambda$ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre – par opposition au fond continu – proviennent d'une profondeur inférieure à  $3\lambda$ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance, illustrée à la Figure A1-5, montre que dans la gamme d'énergie utilisée en XPS (100–1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique [10]. Ceci implique que, pour un même composé, les niveaux de cœur les moins liés ( $E_{\text{cin}}$  élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds. De même, l'analyse des niveaux de cœur profonds ( $E_{\text{cin}}$  faible donc  $\lambda$  faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas 100 Å, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

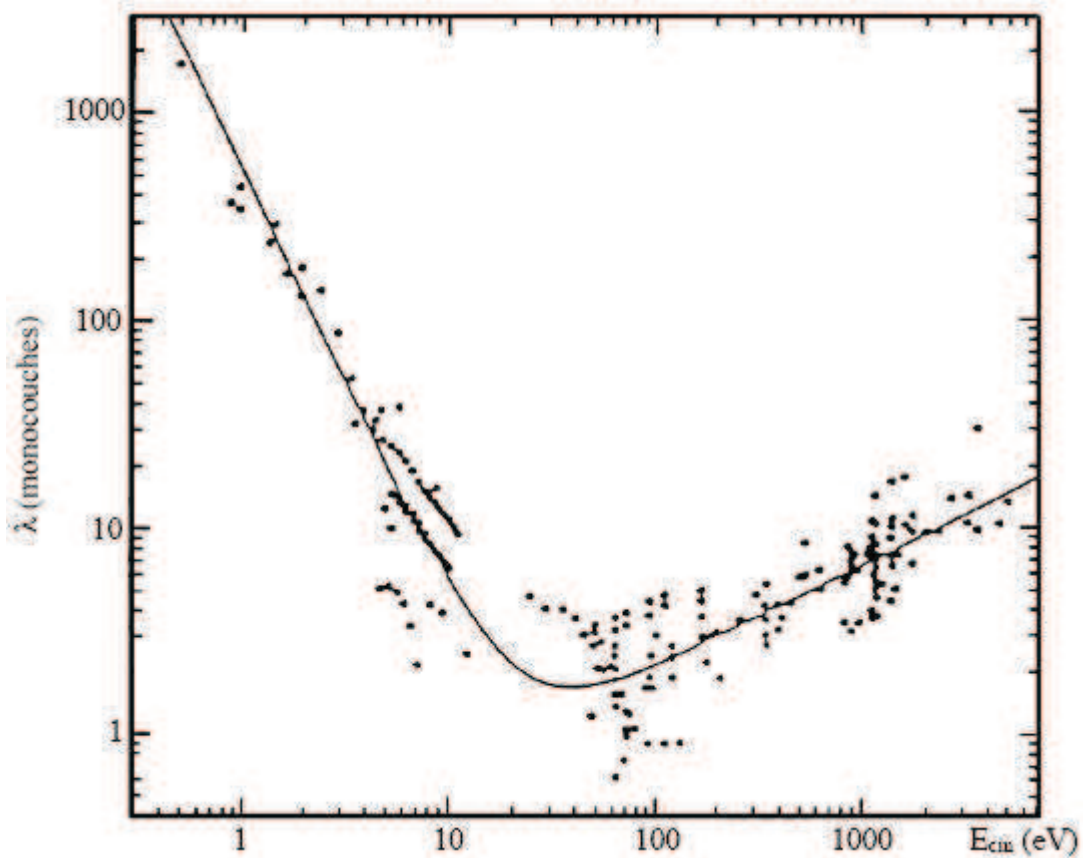


Figure A1-5 : Variation du libre parcours moyen  $\lambda$  en fonction de l'énergie cinétique  $E_{cin}$

L'intervention d'un facteur  $\beta$ , qui rend compte du caractère anisotrope de la photoémission et d'un facteur expérimental  $H$  dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques  $N_A/N_B$  de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies  $I_A$  et  $I_B$  :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot H_B \left[ 1 + \frac{\beta_B}{2} \left( \frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot H_A \left[ 1 + \frac{\beta_A}{2} \left( \frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}$$

où  $\theta$  représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur



Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ( $\lambda = (E_{\text{cin}})^n$ ) ; la valeur de l'exposant  $n$  varie selon les auteurs entre 0.5 et 0.75 [11,12].

Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule s'est révélée très fructueuse. Cependant, lorsque c'est possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stœchiométrie connue.

*Il convient de noter que, dans notre étude, aucune échelle en intensité n'a été préservée lors de la présentation des divers spectres de cœur ou de valence.*

## IV- Spectres de valence

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de cœur n'est que la conséquence de modifications de la structure électronique affectant les électrons de valence, lors de la formation de la liaison chimique. L'analyse des bandes de valence en XPS (énergies de liaison comprises entre 0 et 30 eV environ) permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés du solide examiné.

Généralement, c'est la forme du spectre plus que sa position exacte qui contient les informations les plus intéressantes ; la procédure la plus courante consiste lors de comparaisons (théorie–expérience par exemple) à ajuster les spectres par le premier maximum de la bande de valence.

Deux points méritent d'être signalés :

- les phénomènes de relaxation, de même que les effets multiélectroniques d'état final, sont moins importants que dans le cas des niveaux de cœur ;
- une véritable comparaison des spectres de valence expérimentaux avec les densités d'état théoriques nécessite une modulation par les sections efficaces de photoionisation qui sont variables en fonction de la nature de l'atome et de l'orbitale considérée.

La prise en compte des sections efficaces de photoionisation est le plus souvent effectuée dans le cadre du modèle de Gelius [13]. Cet auteur a montré qu'elles étaient proportionnelles au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde associées aux deux états final (ionisé) et initial (neutre).

Moyennant certaines hypothèses on peut exprimer la section efficace  $\sigma_j$  associée à une orbitale moléculaire en une somme de termes purement atomiques  $\sigma_j^A$  :

$$\sigma_j = \sum_A \sigma_j^A$$

Il est encore possible sur la base du modèle LCAO d'exprimer chaque section efficace atomique en tenant compte des symétries :

$$\sigma_j^A = \sum_s P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

$\sigma_j^A$  section efficace de l'atome A dans l'orbitale moléculaire j

$\sigma_{A,s}$  section efficace atomique de l'atome A de symétrie s (s = 1s, 2s, 2p, ...)

$P_{A,s}^j$  population exprimant la participation de l'orbitale de symétrie s concernant l'atome A dans l'orbitale moléculaire j

Soit encore :

$$\sigma_j = \sum_{A,s} P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

De façon parallèle, on peut définir, dans le cas d'un solide, la section efficace en un point  $k$  comme :

$$\sigma_j(\vec{k}) = \sum_{A,s} P_{A,s}^j(\vec{k}) \sigma_{A,s}$$

Et finalement exprimer le DOS (*Density Of States*) total sur la base des DOS partiels exprimés par type d'atome A et d'orbitale o ( $DOS_{A,o}$ ) modulés par les sections efficaces de photoionisation variables selon l'atome A et l'orbitale o considérés ( $\sigma_{A,o}$ ) :

$$DOS_{total\ modul\acute{e}} = \sum_{A,o} \sigma_{A,o} \times DOS_{A,o}(E)$$

## V- Appareillage utilisé

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre Kratos (modèle Axis Ultra) couplé à une boîte à gants équipée d'un puissant système de régénération (taux de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O de l'ordre de 2 et 7 ppm respectivement) (*cf.* Figure A1-6 et Figure A1-7). Ce spectromètre utilise une lentille à immersion magnétique pour augmenter les angles solides des photoélectrons, la raie K<sub>α</sub> de l'aluminium (1486.6 eV) monochromatique focalisée (dimension du spot : 300 μm × 700 μm) fonctionnant à 450 W sous une pression dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10<sup>-7</sup> Pa. Le spectromètre est calibré en utilisant comme référence le pic de l'or (Au 4f<sub>7/2</sub> = 83.9 eV). Les effets de charge induits par le caractère isolant des échantillons sont minimisés par l'utilisation d'un neutraliseur de charges (canon à électrons lents – *flood gun*). L'analyseur hémisphérique fonctionne avec une énergie passante de 20 eV pour les spectres haute résolution et de 160 eV pour les spectres basse résolution.

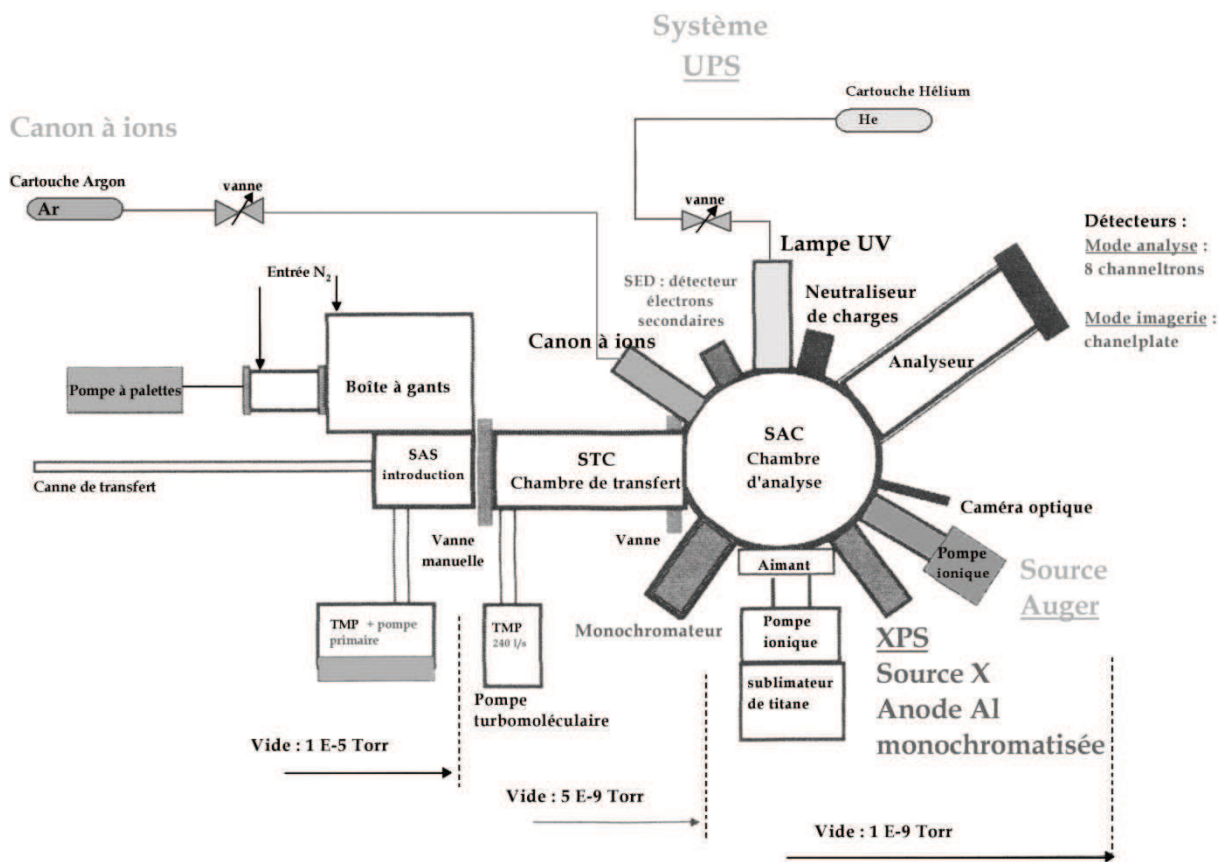


Figure A1-6 . Schéma du spectromètre modèle Kratos Axis Ultra

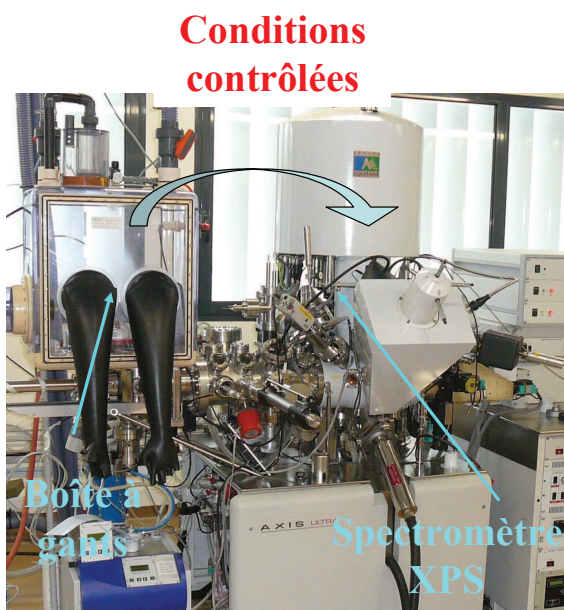


Figure A1-7 . Photographie du spectromètre Kratos Axis Ultra utilisé

## VI- Conditions d'analyse pour les échantillons

Dans tous les cas, nous avons effectué plusieurs analyses afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

Les composés peuvent se révéler sensibles au flux de photons (notamment les sels de lithium). C'est pourquoi des tests visant à déterminer une possible dégradation ont été mis en place pour chaque échantillon. Pour ce faire, un passage sur chaque fenêtre énergétique a été réalisé avant et après l'analyse complète, permettant ainsi de détecter les fluctuations d'intensité et de position énergétique de chaque pic.

Nous avons exclu toute procédure de décapage ionique puisque des tests réalisés au laboratoire ont montré la dégradation de nombreuses espèces susceptibles d'intervenir aux interfaces (tous les sels de lithium et en particulier  $\text{LiPF}_6$ , les alkylcarbonates de lithium ...) ainsi que la dégradation quasi instantanée de  $\text{LiOH}$ , toujours présent à l'état de traces, en  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Le pic C1s du carbone de contamination fixé à 285,0 eV a été choisi pour la calibration des spectres. Lorsque celui-ci était difficilement accessible notamment en présence de coating de carbone à la surface des particules, la calibration s'est faite à partir de la composante P 2p<sub>3/2</sub> des phosphates car celle-ci est dans tous les cas à 133,4 eV.

## VII- Traitement numérique des données XPS

Le spectre de photoélectrons enregistré sur un ordinateur se présente sous une forme digitalisée et échantillonnée. Il est la résultante d'opérations de convolution schématisée de la façon suivante :

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{d'excitation} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{Distribution} \\ \text{des électrons} \\ \text{dans le solide} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{Fonction pertes} \\ \text{d'énergie} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{spectromètre} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Spectre} \\ \text{théorique} \end{array} \right]$$

Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction de distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques intéressantes.

Différentes procédures peuvent être distinguées :

- opération de lissage
- soustraction du bruit de fond
- convolution ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes
- comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux
- calcul de dérivées

Afin d'extraire la contribution réelle d'un signal, il faut toujours éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique des électrons dans le solide ; dans ce but, un bruit de fond (proportionnel à la surface) a été soustrait dans la plupart des cas, conformément à la proposition faite initialement par Shirley [14]. Il est à noter la procédure de combinaison linéaire de spectres de référence afin de quantifier les rapports  $M^{2+}/M^{3+}$  à partir des spectres Fe 2p et Mn 2p a été effectuée après soustraction des lignes de base.

Ces opérations ayant été réalisées, l'exploitation finale d'un spectre requiert, lorsqu'il existe plusieurs composantes qui se recouvrent, l'estimation des caractéristiques de chacune d'elles (intensité, énergie...).

La procédure générale consiste au départ :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet) ;
- à définir le nombre de composantes ;

- à effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre recomposé qui sera comparé à la courbe expérimentale.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 70 % de fonction gaussienne, 30 % de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode des moindres carrés.

Le choix au départ de différents paramètres tels la largeur de bande à mi-hauteur, l'écart entre les composantes des doublets (*etc.*) s'effectue en fonction de valeurs moyennes existant pour chaque type d'atome dans un environnement donné. Par ailleurs, le nombre de composantes peut être guidé par l'allure de la courbe expérimentale, selon le principe simple qui consiste à traduire cette donnée avec le nombre minimum de composantes.

L'utilisation du logiciel casa XPS facilite l'ensemble de ces procédures [11].

## Bibliographie de l' Annexe 1

---

- [1] T. E. Madey, C. D. Wagner, A. Joshi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 10 (1977) 359
- [2] Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, S. Nakamura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14 (1978) 129
- [3] R. T. Lewis, M. A. Kelly, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20 (1980) 105
- [4] T. L. Barr, "*Practical Surface Analysis*", Chap. 8, D. Briggs, M. P. Seah (eds), Wiley, New York (1983)
- [5] T. L. Barr, *Appl. Surf. Sci.* 15 (1983) 1
- [6] D. A. Shirley, "*Advances in Chemical Physics*", Vol. 23, Wiley, New York (1973)
- [7] C. S. Fadley, "*Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*", C. R. Brundle, A. D. Baker (eds), Academic Press, New York, 1978)
- [8] J. Riga, J. J. Pireaux, J. J. Verbist, *Mol. Phys.* 34 (1977), 131
- [9] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129
- [10] T. N. Rhodin, C. F. Brucker, *Solid State Commun.* 23 (1977) 275
- [11] J. J. Quinn, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1453
- [12] C. J. Powell, *Surf. Sci.* 44 (1974) 29
- [13] U. Gelius, "*Electron Spectroscopy*", D.A. Shirley (ed), North-Holland, Amsterdam edn (1972), p. 311
- [14] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709







## Annexe 2 Tests électrochimiques

### I- Formats des cellules

Plusieurs formats de cellules peuvent être utilisés pour effectuer des tests électrochimiques : la swagelock, la pile bouton ou l'élément spiralé.

#### I-1. La swagelock®

La swagelock® est nommée ainsi car son bâti est constitué de pièces utilisées initialement pour raccorder des tuyaux comme présenté sur la Figure A2-1. Ils peuvent être en acier inoxydable ou en téflon. Dans le cas d'un bâti en acier inoxydable une feuille de papier isolante, bien souvent en polyéthylène téréphtalate (PET) (Mylar®), doit être utilisée afin d'isoler électriquement la cellule électrochimique du bâti.

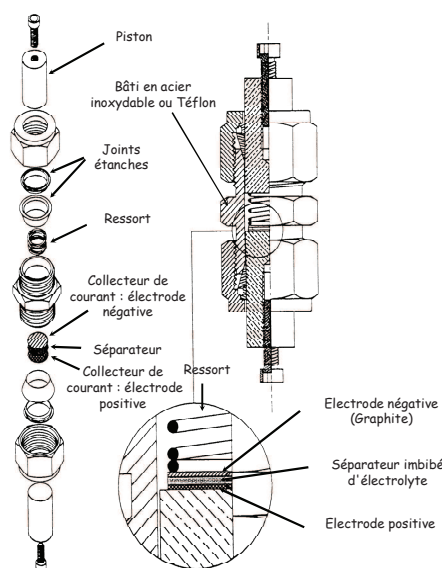


Figure A2-1 : Schéma d'une cellule swagelock®

Ces cellules sont uniquement utilisées en laboratoire car elles permettent de tester facilement des matériaux à moindre coût. Une très petite quantité de matière active est nécessaire car les collecteurs de courant utilisés ont un diamètre inférieur à 1 cm. De plus, un simple nettoyage des différents éléments permet une réutilisation de la cellule immédiatement après le séchage.

Cependant leur montage souffre d'un manque de reproductibilité notamment du fait que la pression exercée entre chaque piston est difficilement contrôlable. Ainsi, la pression existant au sein de la cellule peut être différente d'une cellule à l'autre et les performances électrochimiques mesurées peuvent être altérées.

## I-2. La pile bouton

La pile bouton est un format d'accumulateur assez commun que l'on retrouve dans certains appareillages électroniques. Le diamètre des piles bouton utilisées pour notre étude est de 2,5 cm. Le diamètre des électrodes est quant à lui autour de 2 cm. La Figure A2-2 montre les différents éléments composant un accumulateur Li-ion en format « pile bouton » :

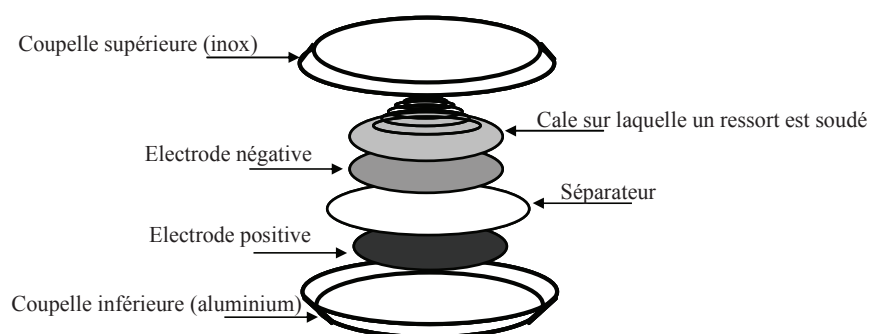


Figure A2-2 : Schéma d'une pile bouton

Il est à noter qu'un joint est clipsé sur la coupelle inférieure empêchant le contact entre les deux coupelles qui amènerait un court circuit de la cellule. Ce format est un peu plus représentatif d'un « véritable » accumulateur en comparaison avec la swagelock car son montage est plus reproductible. Un vérin hydraulique ou mécanique vient en effet appuyer sur la coupelle et écraser les rebords de la coupelle inférieure. Du fait de cet écrasement la pile bouton est hermétiquement sertie et une fois démontée ne peut plus resservir.

Cependant, de par ces petites dimensions, le volume d'électrolyte ramené à la surface des électrodes est plus important que dans un élément spiralé *i.e.* on est en présence d'un excès d'électrolyte ce qui peut conduire à masquer certains comportements électrochimiques de matériau actif au sein de l'accumulateur Li-ion ou Li-métal (*i.e.* lorsque l'électrode négative est du lithium).

### I-3. L'élément spiralé

C'est un format d'accumulateur industriel. Il en existe de plusieurs hauteurs, mais sur le même modèle et avec les mêmes éléments que ceux présentés sur la Figure A2-3.

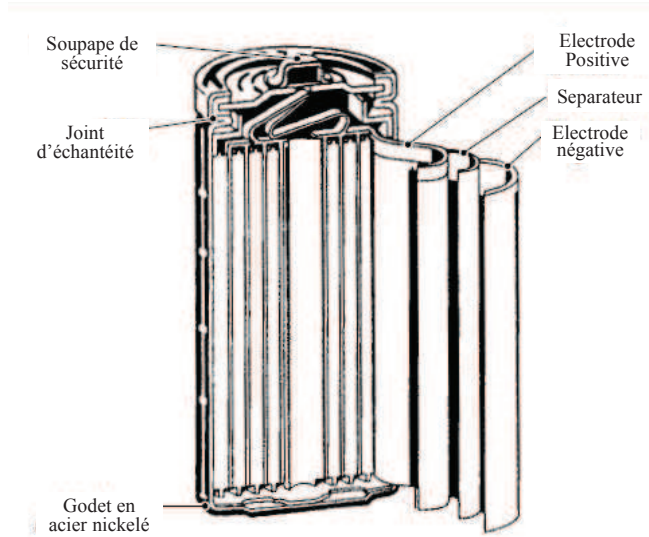


Figure A2-3 : Schéma d'un élément spiralé [1]

Ce format de cellule est très utilisé dans des packs : les batteries Li-ion. Les électrodes sont découpées au format requis sous forme rectangulaire. Une électrode positive et une négative sont spiralées avec le séparateur pour former un cylindre appelé bobineau. Le bobineau ainsi équipé de ses connexions est introduit dans un godet en acier nickelé. La connexion positive est soudée au couvercle également en acier nickelé. L'électrode négative est reliée au godet par contact ou soudage. Le volume de la dose d'électrolyte introduite est calculé pour constituer une fraction légèrement inférieure à 100 % du volume poreux total. Enfin, le godet est serti sur le couvercle équipé d'une soupape de sécurité réversible. Un joint en polyamide ou en polysulfone entre le godet et le couvercle assure l'étanchéité du boîtier et l'isolement électronique des polarités [1].

Il faut noter qu'il existe d'autres types de formats de cellules électrochimiques tels que les « coffee bag » qui peuvent être assimilés au format « pile bouton » ou les parallélépipédiques abusivement appelés prismatiques proche du format des éléments spiralés. Ces derniers n'ont pas été utilisés dans le cadre de ce travail.

## II- Cycles galvanostatiques

Les tests électrochimiques sont effectués à l'aide d'un banc de cyclage MPG (Bio-Logic SAS, Claix). Cet appareil représenté sur la Figure A2-4 permet d'effectuer plusieurs types de tests électrochimiques dont des cycles galvanostatiques. Pour ce travail de thèse cet appareil a été utilisé soit à l'IPREM-ECP soit dans les laboratoires de Saft à Bordeaux. Il est à noter que pour le cyclage des éléments spiralés  $\text{LiFePO}_4 // \text{Graphite}$  (c.f. Chapitre 2 §IV-2) un appareil équivalent a été utilisé dans un autre laboratoire de Saft.

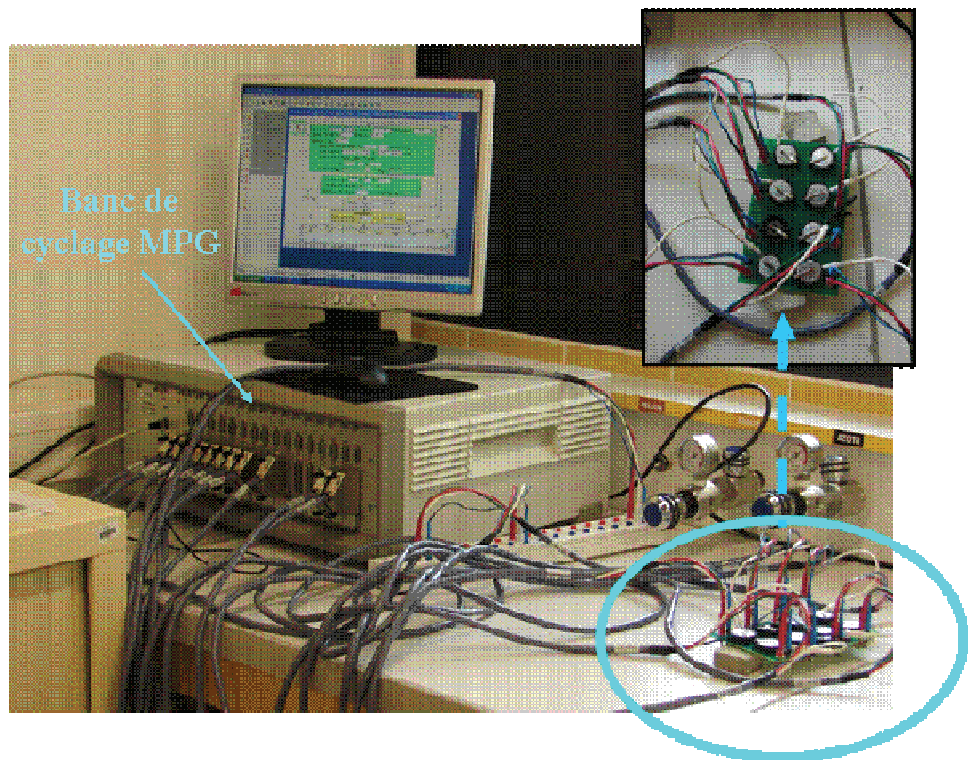


Figure A2-4 : Banc de cyclage utilisé à l'IPREM-ECP afin de tester des cellules en format « pile bouton »

Lors d'un cycle galvanostatique les réactions électrochimiques sont contrôlées par un courant constant. Ce courant détermine le régime d'insertion / désinsertion du lithium dans les structures cristallines hôtes des matériaux actifs. L'intensité de ce courant est d'une valeur dite C lorsqu'il faut une heure pour insérer / désinsérer un lithium d'une structure hôte. Lorsqu'il faut n heures on parle d'un régime de C/n. Dans nos systèmes  $\text{LiMPO}_4 // \text{Graphite}$  où  $\text{LiMPO}_4 // \text{Li}$  (M=Fe, Mn, Co) ce courant est positif lors de la charge et négatif au moment de la décharge. Souvent les cycles galvanostatiques sont couplés à des floating en fin de charge / décharge où une tension est maintenue

et où le système retrouve un état d'équilibre. On dit que l'équilibre est atteint lorsque le courant mesuré est inférieur à une valeur de  $C/100$ .

---

1 G. Caillon, Les techniques de l'ingénieur, E 2 140