



Nouveaux sulfures complexes pour application aux batteries au lithium

Caroline Mir

► To cite this version:

Caroline Mir. Nouveaux sulfures complexes pour application aux batteries au lithium. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. ⟨NNT : 2019PSLEC037⟩. ⟨tel-03204425⟩

HAL Id: tel-03204425

<https://pastel.hal.science/tel-03204425v1>

Submitted on 21 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Nouveaux Sulfures Complexes pour Application
Batteries au Lithium**

Soutenue par

Caroline Mir

Le 22 Octobre 2019

Ecole doctorale n° 397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

Chimie des Matériaux

Composition du jury :

Jean-Marie, TARASCON Professeur, Collège de France	<i>Président</i>
Laurence, CROGUENNEC Directrice de Recherche, Université Bordeaux	<i>Rapporteur</i>
Jean-Pierre, PEREIRA-RAMOS Directeur de Recherche, ICMPE	<i>Rapporteur</i>
Sophie, CASSAIGNON Professeur, Sorbonne Université	<i>Examineur</i>
Mathieu, MORCLETTE Ingénieur de Recherche, Université Picardie	<i>Examineur</i>
Philippe, BARBOUX Professeur, Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

Le vent se lève ... ! Il faut tenter de vivre ... !

Le cimetière marin,

Paul Valéry

A mon père,

Remerciements

Cette thèse CIFRE a été effectuée à Chimie Paris au sein de l’Institut de Recherche de Chimie de Paris dans l’équipe Matériaux pour un Monde Durable ainsi qu’au Technocentre Renault au sein de l’équipe Innovation Batterie, sous la direction de **Philippe Barboux**, professeur à l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, **Domitille Giaume**, maître de conférence à l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et **Mohamed Chakir**, ingénieur docteur à Renault.

J’adresse tout d’abord mes plus sincères remerciements à **Laurence Croguennec**, directrice de recherche CNRS à l’Université de Bordeaux et **Jean-Pierre Pereira-Ramos**, directeur de recherche CNRS à l’Institut de Chimie et de Matériaux Paris-Est d’avoir accepté d’être rapporteurs de ce travail. Je remercie également **Sophie Cassaignon**, professeure à l’Université Pierre et Marie Curie et **Jean-Marie Tarascon**, professeur au Collège de France d’avoir examiné ces travaux de thèse.

Philippe, un grand merci, pour ces trois années de thèse, pour ces réunions intenses de *brainstorming*, pour avoir cru en moi, m’avoir soutenue et suivie avec beaucoup de bienveillance. Tu as été une personne très inspirante dans ma vie, un *père* spirituel et je te remercie pour cela. Tu m’as appris à croire en moi, à prendre de la hauteur, à raconter des « histoires », à faire des raisonnements. Je retiendrai avec beaucoup d’humour également « que c’est une hérésie de déshabiller Paul pour habiller Jacques », qu’« on n’utilise pas un marteau pour tuer une mouche » et que « la fitomanie n’est pas toujours bonne à prendre ». Philippe, tu es une personne de cœur, et j’aimerais pouvoir un jour arriver à avoir cette *vision* que tu as, merci pour tout.

Dom, merci d’être qui tu es, une personne remplie d’écoute, d’empathie. Tu as toujours su prendre du temps pour me réexpliquer, me former, m’apprendre. Tu as été d’un grand soutien dans tous les moments durs de ma vie, tant professionnels que personnels. Tu es et resteras notre *mère* à tous et je suis fière de pouvoir dire aujourd’hui que j’aimerais suivre ton exemple sur de nombreux plans. Je retiendrai nos soirées de dégustation de rhum chez toi, nos midis à se bidonner, mais également ton intérêt pour mon père et nos discussions du soir dans ton bureau. Dom, tu es l’une des femmes les plus fortes que je connaisse, merci pour tout.

Mohamed, tu as su si bien cerner ma personnalité, mon désir d'autonomie et ma vision de la recherche, qu'elle soit académique ou industrielle, tout en portant un regard protecteur à mon égard. Merci de t'être investi scientifiquement dans mes travaux, mais également d'avoir porté un intérêt à ma vie personnelle. Tu as été mon *mentor* pendant ces trois années. Merci à ta franchise, à ta vision de l'entreprise, à ton soutien, à ton expertise. Ton avis a toujours compté, encore plus ces derniers mois lorsqu'il a fallu faire un choix de carrière. Je regrette sûrement de ne pas avoir pu être plus présente, de n'avoir pas été assez impliquée dans la vie de l'équipe Renault, mais ce n'est que partie remise. Mohamed, merci pour tout.

Un immense merci à **Matthieu Morcrette**. Ces trois semaines à Amiens m'ont plus qu'apporté une opportunité de pousser ma recherche. Matthieu, tu as su m'insuffler ta passion, ton engouement pour la science. Merci d'avoir porté un si grand intérêt à mes travaux, de m'avoir poussé plus loin, de m'avoir ouvert des portes. Merci pour ta gentillesse et ton temps, pour tes conseils, et tes anecdotes. Et je me rappellerai toujours de cette phrase : « ne t'en fais pas, je suis passé par là aussi, fais confiance à Philippe ». Je suis fière de pouvoir faire partie de la grande famille des thésards de Philippe.

Un grand merci à **Moulay Sougrati**. Moulay, tu es une personne très généreuse, merci pour ce que tu donnes, pour ton implication, pour cette semaine passée à Montpellier. Ton aide a été extrêmement précieuse dans mes travaux, et ton expertise m'a permis d'apprendre beaucoup. Ta bonne humeur, ton dynamisme et ta gentillesse ont été une force pour mes derniers mois de thèse.

Mathou, tu as fait preuve d'énormément de rigueur, de courage et de persévérance pendant ces mois de stage. Tu es une personne impliquée, de confiance, et je ne pourrai jamais te remercier assez pour tout le travail que tu as accompli. Au-delà de ça, tu restes pour moi ma *petite sœur* du labo. J'espère de tout mon cœur que tu trouveras ta voie, et que tu sauras d'épanouir. Je ne doute pas de la femme géniale que tu deviendras.

J'aimerais remercier chaleureusement les permanents du RM2D : **Grégory**, **Jean-Claude** et **Michel**. Merci **Grégory** pour ces midis remplis d'anecdotes et de fou-rire, merci **Jean-Claude** pour ses discussions dans les couloirs, à se raconter nos voyages, merci **Michel** pour ta présence tard le soir ces longues soirées de rédaction.

Je remercie également les permanents de l'équipe Innovation Batterie : **Nicolas, Nathalie, David L., Philippe, David S., Victor, Thierry**, de m'avoir si bien intégrée à l'équipe, et m'avoir fait sentie à ma place. Un grand merci à **Florent** et **Xavier**, mes compagnons de CP, avec qui j'ai passé une très bonne semaine à Strasbourg.

Un grand merci, bien sûr à **Pierre**. Pierre, tu as toujours porté un regard bienveillant à mon égard. Je te remercie d'avoir cru en moi, en mes capacités, de m'avoir poussée à partager ma recherche au sein de l'équipe et du groupe. Nos entretiens m'ont permis de porter un regard différent sur ma propre personne, sur ma carrière future. Pierre, merci pour tout.

La thèse nous porte, elle nous forge, et nous permet de faire de magnifiques rencontres. **Romanus, Rafi, Teddu, Marcus** merci d'avoir été là. Merci de m'avoir tant de fois remontée le moral, de m'avoir poussée à avancer, de m'avoir fait tant rire. J'ai passé des soirées et des we inoubliables en votre compagnie. La *team BB* restera dans mon cœur pour longtemps, et j'espère pouvoir garder ce lien ci fort qui nous a uni ces dernières années.

Un immense merci *aux vieux* de l'équipe : **Benjamin, Thomas** et **Nadia. Ben**, malgré tes sarcasmes et ton côté salace, tu es une personne aimante et sincère. Ta rencontre m'a fait beaucoup de bien, ton écoute et ton humour aussi. Merci d'avoir gardé contact, de continuer à débarquer avec enthousiasme dans le labo, merci à toutes ces fois où tu as répondu au téléphone pour m'expliquer ce qu'était la *vraie chimie*. Ben, tu es une personne en or. **Nadia, Thomas**, vous avez endossé tellement de fois le rôle de *grand frère* et de *grande sœur*. Merci pour tous ces conseils avisés, pour votre recul, votre écoute, votre sincère compréhension. Vous m'en avez mis plein les dents je dois l'avouer, mais je vous aime aussi pour ça et je ne pourrai jamais vous remercier assez d'avoir été là.

Mes premières années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans mes compagnons de l'ATCP : **Victor, Thomas, Pierrot, Céline, Alexandre**. Je retiendrai avec beaucoup de nostalgie nos soirées ATPC, le rush des préparatifs, les escapades nocturnes à l'ENS tard dans la nuit. Je retiendrai aussi votre présence continue, vos mots sincères et votre écoute. *Les gars*, merci pour tout.

Merci à ces belles rencontres : **Xavier, Yoan, Oggy, Tuan-Tu** de Renault mais aussi **Laura, Tristan, Alix** d'Amiens. Merci à **Ine** également.

Je remercie du fond du cœur ma coloc **Dédé**, mes amis de longue date **Titi, Porci, Youyou, Roumich, Dodo, Alinou, Paulo**. Vous êtes de vrais soutiens, sans vous, la vie n'aurait pas été aussi douce.

Merci à mes amis de toujours : **Nadia, Mégane, Quentin**. **Nadia**, merci d'être toujours là pour moi, d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir soutenue dans les moments les plus durs de ma vie. Merci pour nos soirées de folie, pour nos discussions sans fin à propos de tout, pour tous tes conseils, pour m'avoir donné tant d'amour. Tu es une des personnes que je porte le plus dans mon cœur, *une sœur*. Je sais du plus fond de mon cœur qu'on élèvera nos enfants ensemble et qu'on vieillira côte à côte. **Nadia**, merci pour tout. **Mégane**, tu es et resteras mon amie de toujours, tu me comprends si bien. Je suis fière de pouvoir dire qu'on a avancé ensemble, qu'on a réussi ensemble et qu'on continuera ensemble. Ton soutien a été fort pendant ces trois années, ton écoute précieuse et continue. *Ma grosse*, merci pour tout. **Quentin**, merci pour ta présence. Tu as été d'un soutien si fort, je ne saurai comment t'en remercier. Pour toutes les fois où tu m'as écrit, où tu es venu me voir à l'école, où tu m'as sorti, pour toutes les fois où tu m'as réconfortée, où tu m'as écoutée. Tu es et resteras *mon gars sûr* de toujours.

J'aimerais finir bien sûr par ma famille : **ma mère, mon frère, ma sœur**. Maman, tu es la femme la plus forte que je connaisse, et je t'admire tellement. Tu as cet amour en toi, plus fort que tout, que tu as su nous donner et nous transmettre. Je ne pourrais jamais te remercier assez. Tu es mon pilier, ma confidente. J'aimerais pouvoir te rendre ne serait-ce qu'un dixième de ce que tu m'as donné. *Maman je t'aime* et merci d'être là.

Et enfin, j'aimerais dédier cette thèse à mon **père**. Papa, ces trois années ont été durs et je sais qu'au fond de toi tu le sais et que tu m'aimes de tout ton cœur. Merci pour ton éducation, dure mais juste, merci d'avoir cru en moi toute ma scolarité, pour nous avoir apporté des bonnes valeurs. Pour tout ça, *Papa, je te dédie avec fierté cette thèse*.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	9
Introduction générale.....	13
Chapitre 1 : le grand retour des sulfures ?.....	19
1. La batterie au lithium : caractéristiques et évolutions	21
2. Au commencement : les sulfures.....	30
2.1. Les sulfures lamellaires	30
2.2. Sulfures non lamellaires : piles au lithium	34
2.3. Conclusions	37
3. L'âge d'or des oxydes	39
3.1. Les oxydes lamellaires	39
3.2. Les oxydes spinelles et les phosphates olivines	43
3.3. Conclusions et comparaisons	47
4. Un retour vers les sulfures ?	49
4.1. Le lithium-soufre	49
4.2. Nouvelles approches.....	53
4.3. Les oxysulfures.....	63
4.4. Conclusions	69
5. Objectifs de ces travaux de recherche	70
Chapitre 2 : Etude de Cu_5FeS_4 : synthèse, propriétés électrochimiques et mécanisme d'intercalation du lithium	73
1. Introduction	75
2. La bornite Cu_5FeS_4 : étude bibliographique	76
2.1. Structures cristallographiques et propriétés.....	76
2.2. Potentialités en tant que matériau d'électrode	78
3. Synthèse et propriétés électrochimiques	80
3.1. Mécanosynthèse et recuit	80
3.2. Signature électrochimique et impact de l'électrolyte	85
4. Mécanismes d'intercalation.....	89
4.1. Durant la première décharge	89
4.2. Durant la première charge	98
5. Conclusions	100

Chapitre 3 : Etude de LiOHFeS : synthèse, propriétés électrochimiques et mécanisme d'intercalation du lithium	103
1. Introduction	105
2. La famille FeCh ($Ch = S, Se, Te$).....	107
2.1. Structure cristallographique.....	107
2.2. Composition, propriétés et applications	108
2.3. Potentialités en tant que matériaux d'électrodes	111
2.4. Conclusions	112
3. Synthèse, stœchiométrie et mécanismes de formation	113
3.1. La synthèse de LiOHFeS.....	113
3.2. Impact de la concentration en LiOH sur la composition	115
3.3. Mécanismes de formation de LiOHFeS au cours de la synthèse.....	131
4. LiOHFeS : un nouveau matériau pour électrode négative de batteries lithium ion ?.....	139
4.1. Signatures électrochimiques	139
4.2. Comparaison avec FeS^{Td} et FeS^{Oh}	142
5. Intercalation électrochimique du lithium dans FeS	144
5.1. Mécanismes de décharge.....	144
5.2. Durant la première charge	151
6. Conclusions	154
Chapitre 4 De l'hydroxysulfure vers l'Oxysulfure : Réduction Chimique de LiOHFeS	157
1. Introduction	159
2. Réduction chimique de LiOHFeS	160
2.1. Synthèse : stratégie et choix du réducteur	160
2.2. Impact de la concentration en n-butyllithium.....	162
3. Propriétés électrochimiques du composé Li_2OFeS	174
4. Conclusions	178
Chapitre 5 : Etudes de formulation d'électrodes à base de LiOHFeS	181
1. Introduction	183
2. Choix du solvant pour la mise en forme des électrodes et pour la formulation de l'électrolyte 184	
2.1. Décomposition de LiOHFeS dans différents milieux.....	184
2.2. Mise en place de méthodes de caractérisation.....	188
2.3. Le choix du solvant pour la mise en forme d'électrodes	194
2.4. Quel solvant d'électrolyte choisir : DOL-DME ou DMC?	198
2.5. Conclusions	202
3. Etude des performances électrochimiques des électrodes formulées de LiOHFeS.....	203

3.1. Demi-cellule face à du lithium métal : étude sur poudre	205
3.2. La mackinawite nano.....	209
3.3. Tests électrochimiques en configuration cellule complète	211
4. Estimation des densités d'énergie des cellules à base de LiOHFeS et de Cu ₅ FeS ₄	216
5. Conclusions	221
Conclusion générale	223
Références bibliographiques	229
Annexes	249
1. Protocoles expérimentaux	251
2. La spectroscopie Mössbauer.....	254
3. Signatures électrochimiques des composés LiOHFeS-xM	257

Introduction générale

Les batteries au lithium et en particulier les batteries Li-ion connaissent depuis maintenant trente ans un succès considérable qui ne semble pas désemplir. La diminution constante du prix de tels dispositifs, rapportée à leur longévité et leurs importantes densités d'énergie volumique et massique expliquent qu'elles sont presque devenues le moyen unique de stockage électrochimique de l'énergie. Aujourd'hui, ces batteries au lithium sont assises sur presque toutes les applications de stockage et ont supplanté la plupart des autres dispositifs électrochimiques. Cet essor a accompagné celui de la mobilité, des téléphones au véhicule électrique. Pourtant, il semble qu'un besoin naissant de diversification se fasse sentir ces dernières années, pour de raisons multiples : sécurité, coût, puissance, longévité stationnaire. Des technologies de ruptures ont été ainsi proposées : Li-S, tout solide, Li-air parmi d'autres. Le développement et la commercialisation des batteries tout solide en particulier intéressent de près les grands groupes automobiles, dont Renault. Aussi, ce désir de rupture s'accompagne bien évidemment par la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes, à la mobilité ionique importante, permettant d'accommoder à leur interface des électrolytes solides. C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de recherche.

Notre travail exploratoire a été initié par le stage post- doctoral de Xavier Vendrell dans le cadre du Réseau de Stockage de l'Energie (RS2E). Il consistait alors en la recherche de nouveaux matériaux oxysulfures comme composés d'intercalation du Lithium. Notre hypothèse était qu'en combinant les avantages respectifs des sulfures et des oxydes, c'est-à-dire les propriétés de mobilité ionique et électronique des sulfures et la bonne densité d'énergie des oxydes nous pourrions obtenir des matériaux originaux avec un bon compromis de propriétés. Nous prenions le risque de combiner les désavantages des deux ! Cette exploration n'a en effet pas vraiment débouché sur un oxysulfure aux propriétés fantastiques car ces composés se forment dans des plages très restreintes de composition et de conditions de synthèse. Mais il nous a permis de revisiter les sulfures et de proposer quelques composés originaux.

Nous présentons ainsi ici l'utilisation de deux composés soufrés originaux pour application batterie au lithium : la bornite, un sulfure naturel de cuivre et de fer de formule Cu_5FeS_4 , et LiOHFeS un hydroxysulfure lamellaire de fer et de lithium. Nous proposerons pour leur étude une approche couplée : matériau – électrolyte et nous montrerons en effet l'importance de l'électrolyte sur les performances de ces composés originaux.

Ce mémoire se composera de 5 chapitres :

Un premier chapitre bibliographique où nous nous proposons de faire un retour historique sur les matériaux d'électrodes des batteries au lithium : des premiers sulfures jusqu'aux oxydes actuels. Nous proposerons également un éclairage nouveau sur les sulfures : en quoi peuvent-ils être à nouveau intéressants et à quel point pouvons-nous parier sur leur développement pour réaliser les batteries de demain ?

Le deuxième chapitre s'articulera sur l'étude d'un sulfure 3D, la bornite : sa synthèse, ses propriétés électrochimiques mais également la compréhension des mécanismes redox à l'origine de l'insertion du lithium. La compréhension de tels mécanismes nous permettra de proposer un électrolyte adapté, et ainsi d'augmenter fortement les performances de puissance de notre composé.

Le troisième chapitre présentera l'hydroxysulfure lamellaire LiOHFeS . Nous tâcherons dans un premier temps de comprendre les facteurs influençant sa composition, complexe mais également sa formation. Ses propriétés électrochimiques seront étudiées ainsi que les mécanismes d'insertion au cours de sa décharge et de sa charge. Nous présenterons ainsi un mécanisme original de réduction où l'insertion de lithium entraîne la réduction du proton en H_2 , menant à la formation d'un nouvel oxysulfure Li_2OFeS .

Dans le chapitre 4, nous proposerons la synthèse directe de cet oxysulfure original. Nous verrons que l'utilisation de $n\text{-BuLi}$ permet son obtention, et nous comparerons ses propriétés électrochimiques à celles de son parent : l'hydroxysulfure LiOHFeS .

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à un travail de formulation et de tests de performances. Nous proposerons une étude de stabilité de notre composé $\text{LiOHFeS}/\text{Li}_2\text{OFeS}$ dans différents solvants pour électrolyte et formulation d'électrode. Ses performances en charge rapide, en cyclage long seront testées. Enfin, nous proposerons d'établir une estimation des densités d'énergies pouvant être atteintes avec nos composés bornite Cu_5FeS_4 et LiOHFeS , utilisés en tant que matériaux d'électrode négative dans une cellule complète.

Chapitre 1 : le grand retour des sulfures ?

1.	La batterie au lithium : caractéristiques et évolutions.....	21
2.	Au commencement : les sulfures	30
2.1.	Les sulfures lamellaires	30
2.2.	Sulfures non lamellaires : piles au lithium	34
2.3.	Conclusions	37
3.	L'âge d'or des oxydes	39
3.1.	Les oxydes lamellaires	39
3.2.	Les oxydes spinelles et les phosphates olivines	43
3.3.	Conclusions et comparaisons	47
4.	Un retour vers les sulfures ?.....	49
4.1.	Le lithium-soufre	49
4.2.	Nouvelles approches.....	53
4.3.	Les oxysulfures.....	63
4.4.	Conclusions	69
5.	Objectifs de ces travaux de recherche.....	70

1. La batterie au lithium : caractéristiques et évolutions

L'accumulateur électrochimique, appelé plus couramment aujourd'hui la batterie, est un dispositif qui permet de convertir réversiblement l'énergie chimique en énergie électrique. Cette réversibilité distingue les batteries des piles. De manière générale, ces dispositifs sont composés de deux électrodes séparées par un électrolyte: la positive (oxydant) et la négative (réducteur). Au cours d'une décharge, l'électrode positive est le siège d'une réduction, tandis qu'une réaction d'oxydation a lieu à l'électrode négative, la charge inversant les processus aux électrodes respectives. Ces réactions d'oxydo-réduction sont à l'origine du stockage et de la production d'électrons, et donc d'électricité. Les deux électrodes sont mises en contact via un circuit extérieur où les électrons circulent, permettant ainsi de récupérer l'énergie fournie ou d'imposer un courant pour recharger le système. La conservation de la charge lors de ces transferts est assurée par la migration d'ions au sein d'un électrolyte qui sépare les deux électrodes. Cet électrolyte est isolant électrique, et est couramment composé de sels en solution (bien qu'il puisse également être composé d'un polymère ou d'un matériau solide). La Figure 1-1 représente schématiquement le principe de fonctionnement d'une batterie.

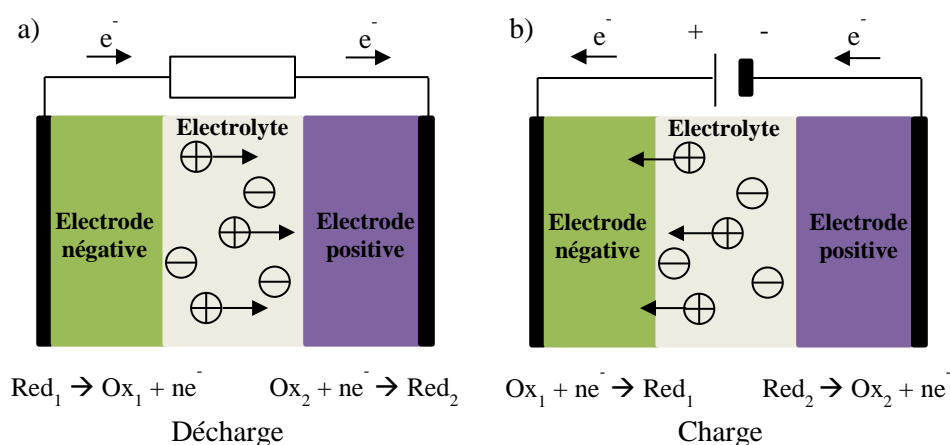


Figure 1-1 : Représentation schématique d'un accumulateur et de son fonctionnement en a) décharge et b) en charge.

Dans le cas des batteries au lithium, des sels de lithium sont utilisés, et c'est le transfert réversible des ions lithium entre les deux électrodes qui s'effectue au cours des cycles de charge/décharge.

Pour caractériser de tels systèmes plusieurs grandeurs sont communément utilisées :

- La tension délivrée par la batterie (en volt) : elle correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes.
- La capacité spécifique (en Ah/kg) ou volumique (en Ah/l) : elle correspond au nombre de charges électriques pouvant être échangée par unité de masse ou de volume, du matériau actif composant les électrodes.
- La densité d'énergie massique (en Wh/kg) ou volumique (en Wh/l) : elle correspond à la quantité d'énergie stockée ou délivrée et est égale au produit de la capacité par la différence de tension.
- La densité de puissance (en W/kg ou W/L) : elle correspond à l'énergie fournie par unité de temps et caractérise l'aptitude d'un système à délivrer rapidement de l'énergie.
- Le rendement ou l'efficacité coulombique : il s'agit du rapport entre la capacité restituée au cours de la décharge et de celle qu'il faut fournir pour la charge.

Bien sûr la dimension industrielle et commerciale de tels dispositifs implique la prise en compte d'autres critères tout aussi importants : le coût de fabrication et de maintenance, le nombre de cycles d'utilisation, la sûreté, la toxicité, la température de fonctionnement, la transformabilité des matériaux etc. [1], [2].

Depuis la découverte du principe de la batterie par Volta en 1799, le principe de tels systèmes électrochimiques n'a pas changé, en opposant deux couples redox séparés par un électrolyte aqueux (accumulateurs Plomb-acide, batterie Nickel- Cadmium). L'apparition de la pile au lithium puis des batteries au lithium a été une révolution dans les années 1960 : l'utilisation d'électrolytes non aqueux permet d'atteindre des potentiels plus importants. La chimie a fortement contribué à cette évolution et en particulier la chimie des matériaux qui composent ces systèmes. Les systèmes tels que la batterie au plomb, au nickel-cadmium, nickel-hydrures ou lithium ion, présentent des chimies très différentes, chacune ayant leurs avantages et leurs applications spécifiques [3], [4]. La Figure 1-2 compare les densités d'énergie volumiques et massiques de ces différentes technologies. Les batteries au lithium présentent des densités d'énergies plus intéressantes que les batteries au plomb (environ 300 Wh/kg vs 50 Wh/kg en conditions optimales). Mais initialement et à cause de leur prix, leur utilisation n'était pas forcément évidente et nécessaire pour toutes les applications de

stockage. Ainsi en 2015 et dans le cas du vélo à assistance électrique, qui nécessite des batteries d'environ 300 Wh, le prix et poids d'une batterie au plomb était de 30 euros pour 13 kg contre 150 euros pour 3 kg dans le cas d'une batterie lithium-ion [3]. Aussi en Chine, sur les 20 millions de vélos à assistance électrique fabriqués par an, 90% utilisaient encore en 2015 la technologie au plomb [5] : le choix du prix prime sur le choix du confort (poids de la batterie).

Cependant, le prix des batteries au lithium a fortement diminué en quinze ans puisqu'elles sont passées de 800 €/kWh à 200 €/kWh. Si on rapporte ce prix à la longévité des batteries (2000 cycles pour une batterie Li-ion comparés à 500 cycle pour une batterie plomb –acide) on comprend bien que les batteries au lithium aient supplanté tous les autres dispositifs électrochimiques dans presque tous les domaines sauf peut-être dans le domaine du stockage stationnaire.

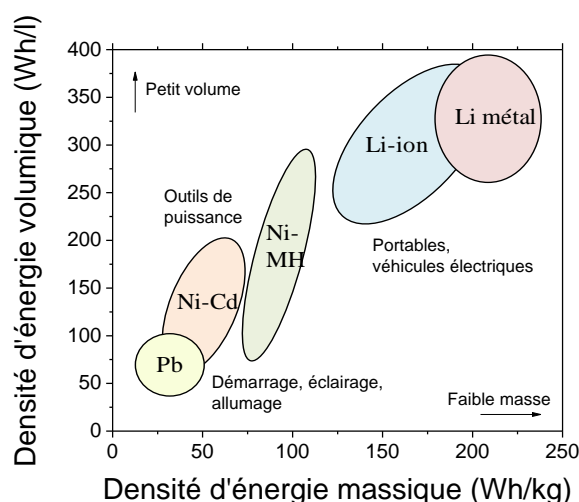
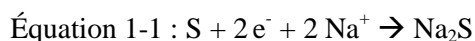


Figure 1-2 : Comparaison des différentes technologies d'accumulateurs rechargeables, en termes de densités d'énergie massique et volumique, d'après Tarascon et Armand [6].

En effet dans ce domaine du stationnaire, c'est en 1967, que les chercheurs de Ford Motor Compagny proposèrent pour la première fois l'utilisation d'électrolytes solides, pour l'application batterie, pour séparer des électrodes liquides de sodium et de soufre fondus. La grande conductivité ionique du sodium dans l'alumine beta [7], qui joue le rôle d'électrolyte solide, permet l'utilisation à haute température (300°C) d'un tel système. Le sodium et le soufre réagissent alors en milieu sel fondu selon l'Équation 1-1 :



Cette découverte a été le point de départ d'une révolution dans le domaine de l'électrochimie : la possibilité d'utiliser des composés solides qui peuvent insérer de manière réversible des métaux alcalins [8]. Mais les batteries sodium-soufre fonctionnent uniquement à haute température. La batterie au lithium s'est alors présentée comme une option de remplacement de ces systèmes de stockage stationnaire à haute température. Le lithium étant l'élément métallique le plus léger du tableau périodique ($6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$) et le plus électronégatif, son utilisation en batterie le rend attractif puisque des densités d'énergies théoriques élevées peuvent être atteintes.

Le processus d'intercalation est donc à l'origine du développement de ces batteries au lithium. L'intercalation se définit comme l'insertion d'une espèce au sein d'une structure hôte suivant des sites cristallographiques bien précis [9], [10]. Cette réaction est topotactique et réversible. La compensation de charge est accommodée par le matériau hôte cristallin et le nombre de sites occupés par l'espèce (ion ou molécule) varie selon le potentiel du matériau hôte. Aussi, l'espèce est mobile et peut se déplacer d'un site à l'autre : on parle de solution solide [11]. Rudorff [12] fut l'un des premiers à reporter en 1959 l'intercalation d'alcalins, dont le lithium, au sein de composés dichalcogénures.

Whittingham [13] propose en 1979 une liste de caractéristiques requises pour faire d'un matériau, un bon matériau d'intercalation pour accumulateur au lithium. A l'époque on envisage un fonctionnement en opposition avec une électrode de Lithium métallique utilisée comme électrode négative et l'on cherche donc un produit non lithié au départ :

- Tout d'abord ce matériau doit présenter un haut potentiel d'oxydo-réduction. De plus, il est préférable que ce potentiel varie peu au cours des réactions d'oxydo-réduction mais également que la quantité de charge impliquée dans ces réactions soit la plus importante possible.
- Un mécanisme d'insertion en solution solide est préféré, car il permet de s'affranchir d'une dépense supplémentaire d'énergie, celle-ci étant nécessaire à la nucléation d'une nouvelle phase. Également, cela assure une meilleure réversibilité au système.

- La structure du matériau doit rester stable au cours des cycles de charge/décharge, une trop grande expansion volumique pouvant entraîner une pulvérisation de l'électrode et donc une perte en capacité.
- La densité massique du matériau doit également être prise en considération, pour les applications portatives. Cela a été fortement souligné par Ohzuku [14] : « the volumetric capacity in Ah.cm^{-3} for the materials is more important parametric factor than the gravimetric capacity ».
- Aussi, les conductivités électronique et ionique du matériau doivent être suffisamment importantes pour assurer la diffusion des ions, le transfert électronique et ainsi limiter les phénomènes de polarisation.
- Et enfin, le matériau doit présenter une solubilité limitée dans l'électrolyte.

Ces caractéristiques requises nous serviront de base comparative pour la suite de ce chapitre.

Ces batteries au lithium se sont malheureusement révélées dangereuse. La formation de dendrites de lithium à l'électrode négative au cours de la recharge en est la cause principale. Ces dendrites peuvent occasionnellement créer un court-circuit interne qui entraîne une décharge brutale et exothermique dangereuse, puisqu'elle peut provoquer un incendie ou une explosion. La solution a été proposée en 1991 quand Sony a sorti la première batterie Li-ion. Dans cette batterie il n'y a plus d'électrode négative en lithium mais du graphite qui est un composé d'insertion du lithium à bas potentiel selon la réaction :



La masse de l'électrode et son potentiel augmente ce qui fait que la batterie perd en énergie massique et en énergie volumique. Mais sa sécurité est meilleure du fait de la présence unique d'ions lithium qui alterne entre un composé d'intercalation à haut potentiel et un composé d'intercalation à bas potentiel, d'où le nom de batterie Li-ion. L'utilisation des batteries Li-ion entraîne une sécurité accrue mais elle nécessite, cette fois, la fabrication d'électrode apportant des ions lithium en face du graphite. La batterie est ainsi fabriquée à l'état déchargé. La Figure 1-3 représente le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium métal en décharge et d'une batterie Li-ion en charge.

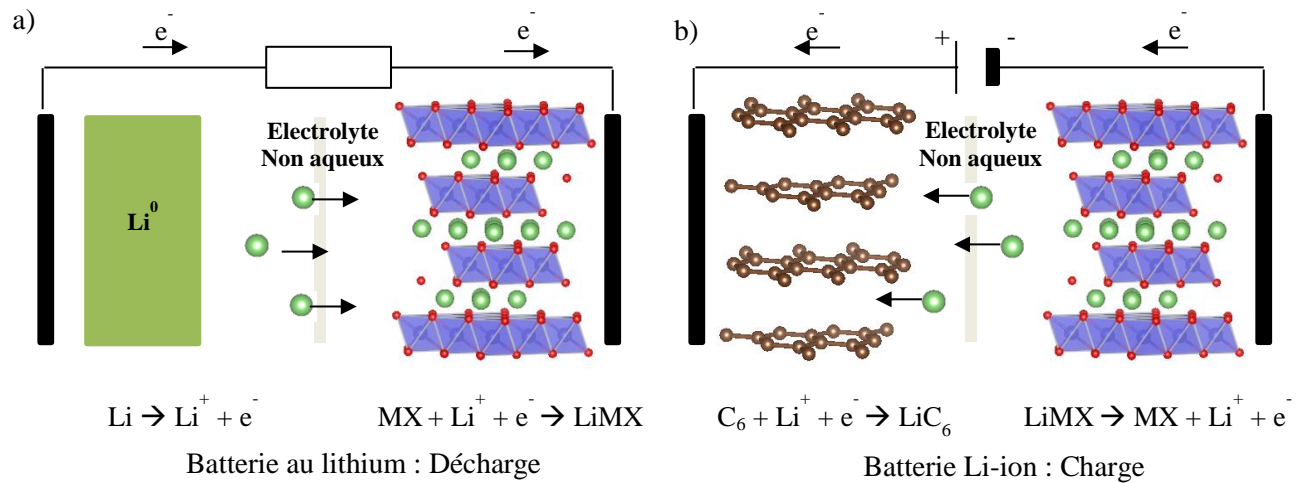


Figure 1-3 : Représentation schématique a) d'une batterie au lithium en décharge et b) d'une batterie Li-ion en charge.

Les densités d'énergie accessibles avec la technologie au lithium, n'ont cessé d'augmenter depuis les années 60, en grande partie grâce à une recherche active de nouveaux matériaux. M. Broussely a pu répertorier chronologiquement ces matériaux dans un « arbre généalogique », représenté Figure 1-4, qu'on appellera « l'arbre de Broussely » [15].

Deux dispositifs y sont représentés : celui des piles au lithium et celui des accumulateurs. Si on met de côté les électrodes liquides (SO_2 , I_2), deux familles de matériaux se distinguent : la famille des sulfures et celle des oxydes. Les premiers matériaux développés et commercialisés pour l'application batterie ou pile au lithium étaient des sulfures (TiS_2 , CuS , FeS_2 ...), mis face à du lithium métal. Rapidement, ces sulfures ont été remplacés par des oxydes (LiCoO_2 et dérivés), qui sont depuis 1990 encore « leaders » sur le marché [2]. Comme nous l'avons indiqué plus haut, ces oxydes ont un potentiel plus élevé, sont plus légers et sont composés de lithium, ce qui permet leur utilisation face à du graphite.

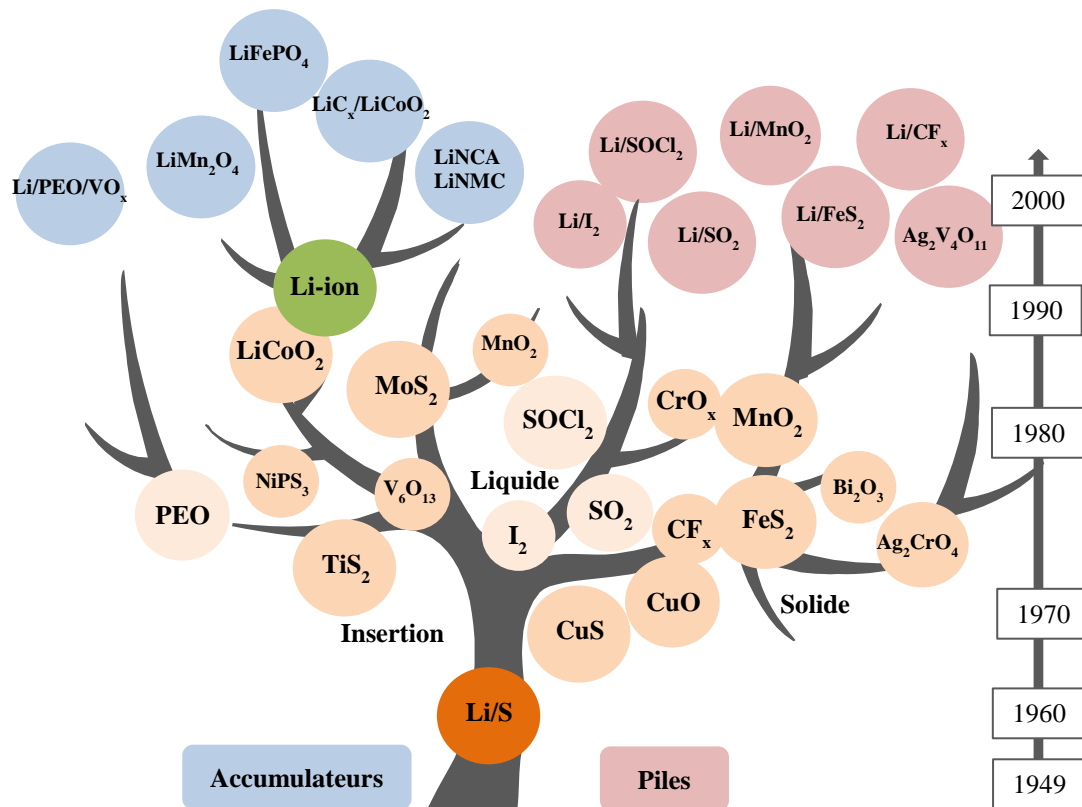


Figure 1-4 : Arbre de Broussely des matériaux d'électrodes pour accumulateurs et piles au lithium [15].

Cette recherche autour des matériaux d'électrodes s'est accompagnée de travaux conséquents sur les électrolytes non aqueux. Tout comme les matériaux d'électrode, l'électrolyte parfait n'existe pas, mais ce dernier doit répondre à plusieurs critères pour assurer la viabilité de la batterie :

- Une conductivité élevée en présence de sel de lithium pour minimiser la chute ohmique dans les batteries, et une viscosité réduite pour faciliter la mobilité des ions et la pénétration de l'électrolyte dans les pores de l'électrode et du séparateur.
- Une constante diélectrique suffisamment élevée pour assurer une bonne dissociation du sel.
- Un état liquide sur une large plage de température ainsi qu'une faible inflammabilité.
- Une stabilité électrochimique sur la gamme de potentiel d'étude, et une inertie chimique pour limiter les phénomènes de corrosion et la dissolution des électrodes.

- Et enfin, la capacité à former une couche de passivation de bonne qualité, appelée pour la première fois par Peled [16] : Solid Electrolyte Interphase, puisque la plupart des solvants organiques sont instables face au lithium. Cette couche doit être perméable aux ions lithium et isolante électroniquement.

Une grande partie de ces propriétés dépend du solvant utilisé. Dès les années 80, trois familles de solvants se sont distinguées : la famille des carbonates, des esters et celle des éthers [17]. Le tableau suivant répertorie les principaux solvants étudiés et utilisés ces 40 dernières années.




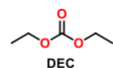


Solvant	Structure	ϵ	η (cP à 25°C)	T_{eb} (°C)	T_f (°C)	E_{ox} V vs Li^+/Li
EC		89,8	1,90 (40°C)	248	36,4	6,7-5,5 ^a
PC		64,9	2,53	242	-49	5,2-6 ^a
DMC		3,1	0,59	91	4,6	5,5
DEC		2,8	0,75	126	-74	5,2
DME		7,2	0,46	84	-58	5
1,3-DOL		7,1	0,59	78	-95	3,4

Tableau 1-1 : Propriétés physico-chimiques et électrochimiques de quelques carbonates et éthers. T_{eb} = température d'ébullition, T_f = température de fusion, η = viscosité, ϵ = constante diélectrique, E_{ox} = potentiel d'oxydation. D'après Xu [18] et Flamme [19].

Le choix d'un électrolyte se fait donc en regard du matériau d'électrode utilisé. Ainsi, les premiers sulfures étaient accompagnés majoritairement d'électrolytes à base d'éthers. Ces solvants sont plus sécuritaires : ils limitent à faible régime la formation de dendrites [18] et ne s'intercalent pas au cours du cyclage. L'avènement des oxydes à haut potentiel a poussé l'utilisation d'électrolytes avec une fenêtre de stabilité électrochimique plus large, et qui permettent la formation d'une SEI protectrice [20] : les carbonates.

La Figure 1-5 représente l'évolution des densités d'énergie atteintes au cours des dernières décennies, suivant les matériaux utilisés et leur électrolyte respectif. Ces densités pour les Li-ion sont calculées au niveau de la cellule complète pour des cellules cylindriques 18650. Ces données ont été récupérées par Placke [21] et Crabtree [22] directement chez les producteurs. Depuis les premières batteries Li/TiS₂ les densités d'énergies massiques ont plus que quintuplé. Bien évidemment, la chimie des matériaux utilisés n'est pas seule responsable de cette évolution. La nature de l'électrolyte, le dimensionnement des batteries, le développement de technologie de mises en forme etc. ont également joué un rôle important. Cependant, les batteries au lithium atteignent progressivement un palier de performances, et les améliorations présagées en termes de densité d'énergie semblent limitées à l'avenir. La recherche de nouveaux matériaux ou de technologies de rupture est donc primordiale.

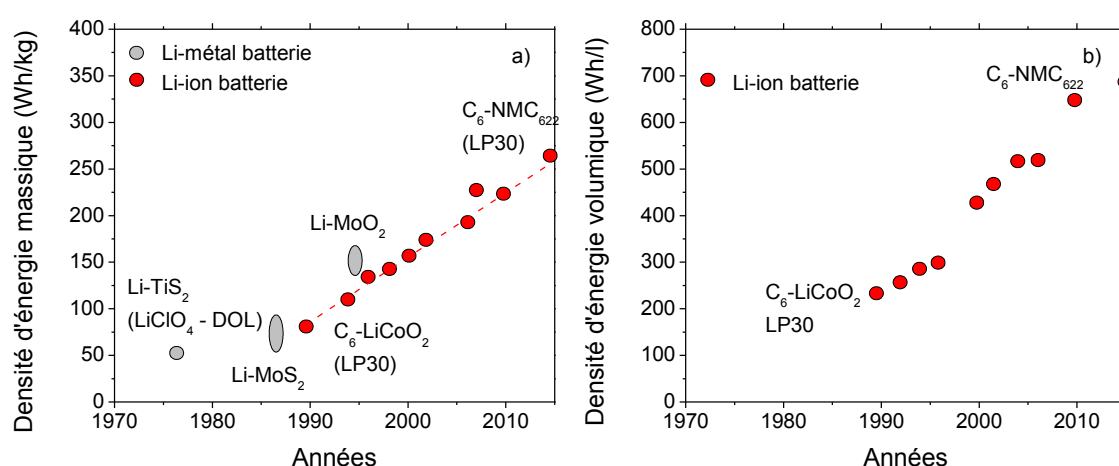


Figure 1-5 : Evolution de a) la densité d'énergie massique et b) volumique des batteries au lithium depuis les années 70, d'après Plake [21] et Crabtree [22].

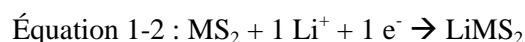
Il est intéressant de noter que certaines des chimies attendues pour les prochaines années retournent vers les sulfures : le système lithium-soufre, les électrolytes solides, les nanosulfures font l'objet de nombreuses publications ces dernières années [23], [24], [25]. Voyons-nous le grand retour des sulfures ? Pourquoi un intérêt croissant renait à leur rencontre ? Quels sont leurs avantages, et pourquoi ils sont plus intéressants qu'il y a 60 ans ? Dans ce chapitre nous proposons un retour historique sur l'évolution des matériaux d'électrodes : depuis les sulfures jusqu'aux oxydes. Nous nous proposerons ensuite

d'expliquer en quoi les sulfures peuvent être de nouveaux matériaux intéressants, et à quel point pouvons-nous parier sur leur développement pour réaliser les batteries de demain.

2. Au commencement : les sulfures

2.1. Les sulfures lamellaires

Les disulfures lamellaires de métaux de transition ont été les premiers composés étudiés comme matériaux d'intercalation et d'électrode positive pour l'application batteries au lithium. TiS_2 et MoS_2 mis face à du lithium métal ont été les premiers dispositifs commercialisés, par Exxon et MoliEnergy entre autres. Cette famille de sulfures présente une structure lamellaire constituée de doubles couches de soufre au sein desquelles le métal de transition se place en coordinance octaédrique ou trigonal prismatique. L'intercalation du lithium se fait au niveau de l'espace inter-lamellaire de Van der Waals, dans des sites cristallographiques bien précis pouvant être octaédriques, tétraédriques ou trigonal prismatiques [13]. Au sein de cette structure, un lithium par métal peut être intercalé réversiblement selon l'équation suivante (avec M le métal de transition) :



Les métaux de transition impliqués dans cette famille appartiennent pour la plupart aux groupes 4 à 7 du tableau périodique et présentent des valences élevées (supérieures à 3) : Ti, V, Cr, Zr ... La Figure 1-6 représente les structures cristallographiques de TiS_2 et LiTiS_2 . Dans ce cas, le lithium diffuse dans ces espaces de Van der Waals et se place en site octaédrique.

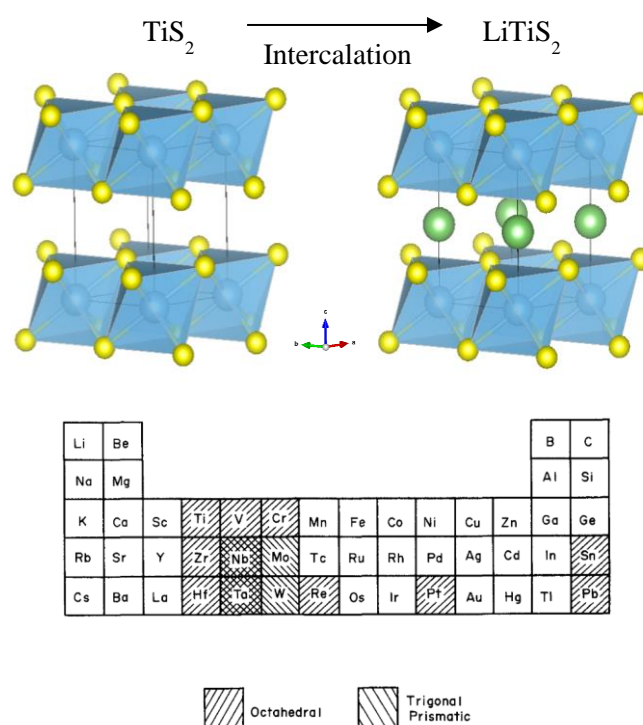


Figure 1-6 : Structures cristallographiques de TiS_2 (maille trigonal, groupe d'espace $P-3m1$) et LiTiS_2 , ainsi que le tableau périodique répertoriant les métaux de transitions impliqués dans la famille des disulfures lamellaires, avec S en jaune, Ti en bleu et Li en vert.

Le Tableau 1-2 répertorie les caractéristiques de plusieurs sulfures lamellaires étudiés pendant la période 70-80 : potentiel d'oxydo-réduction, capacité, densité d'énergie etc. Les densités répertoriées ne prennent en compte que les masses et volumes de l'électrode positive. Ces matériaux ont principalement été étudiés face à du lithium métal, en limitant le potentiel à 1 V vs Li^+/Li en décharge. Cette limitation en potentiel permet de s'affranchir des mécanismes secondaires de conversion à plus bas potentiel, mais également de la formation d'une couche de passivation (Solid Electrolyte Interphase [16]). Ainsi, seul le processus d'intercalation sur un lithium est pris en compte. Concernant ces sulfures lamellaires (Tableau 1-2), on peut tout d'abord noter qu'ils présentent des potentiels inférieurs à 2,3 V vs Li^+/Li . Aussi malgré des capacités conséquentes, les densités d'énergie atteintes sont plafonnées à 460 Wh/kg théorique. Cependant, la grande force de ces matériaux est leurs bonnes conductivités ionique et électronique, qui permettent de s'affranchir de l'ajout d'additifs conducteurs lors de leur mise en forme. Ces deux propriétés sont liées à la covalence des liaisons métal- soufre qui permet d'une part une grande largeur de bande de conduction donc des bonnes mobilités électroniques et une bonne répartition des charges induites par les

défauts ioniques donc une bonne mobilité ionique. Ce sont également des matériaux mous au sens mécanique. Typiquement, ces sulfures sont simplement pressés à chaud sur une grille de métal après ajout de liant en téflon qui permet d'assurer une bonne tenue mécanique [13].

Sulfures lamellaires	TiS ₂	MoS ₂	Cr _{0,5} V _{0,5} S ₂	VS ₂	TaS ₂
Potentiel ^a (V vs Li ⁺ /Li)	1,9	1,3	2,3	2,1	1,5
Capacité (mAh/g) ^b	240	160	210	110	90
Densité d'énergie massique (Wh/kg) ^c	460	200	480	230	134
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	1,5	1,1	2,2	1,1	0,9
Coefficient diffusion (cm ² /s)	10 ⁻⁸	-	-	-	3.10 ⁻⁸
Conductivité électronique (S/cm)					
Solubilité	-	-	-	-	-
Extension volumique	10%				

Tableau 1-2 : Caractéristiques de quelques sulfures lamellaires utilisés en tant qu'électrode positive au sein d'une batterie au lithium, d'après Whittingham [13] et Gabano [26]. a. Potentiel d'intercalation du lithium, b. Capacité au cours de la première décharge, c. Densité d'énergie semi-théorique, calculée à partir de la première décharge et de la densité cristallographique.

Parmi ces sulfures, TiS₂ reste le composé d'intercalation le plus intéressant et le plus commercialisé. Il présente des caractéristiques qui en ont fait le matériau de choix dans les années 70 : une bonne réversibilité au cours du cyclage, une expansion volumique relativement limitée au cours de l'insertion (10%), mais également de bonnes capacités en charge rapide et une importante longévité même après avoir été stocké des dizaines d'années [27]. Aussi, TiS₂ est un matériau à faible coût car les sources de titane sont déjà disponibles (TiCl₄ est un précurseur largement utilisé pour la synthèse de TiO₂ ; utilisé pour les peintures), et il reste insoluble dans de nombreux électrolytes organiques.

Le développement de ce système Li/TiS₂ a été effectué en grande partie par les groupes de recherches d'EIC Laboratories (Hollek et Driscoll [28]) et d'Exxon Corporation (Whittingham [13]) où le choix de l'électrolyte y était déjà une problématique forte. Au fil des années, deux électrolytes se sont distingués : LiClO₄ ou LiB(C₆H₅)₄ dans l'éther dioxolane

proposé par Exxon et LiAsF_6 dans du 2-méthyltétrahydrofurane proposé par EIC. La Figure 1-7 représente l'évolution de la capacité du système Li/TiS_2 au cours du cyclage, pour chacun de ces électrolytes [29]. Une nette amélioration des performances est observée lorsqu'un électrolyte à base de dioxolane est utilisé, même à des courants de charge importants ($10 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Ces différences ont été attribuées à la plus faible conductivité ionique des ions lithium dans le 2Me-THF [26].

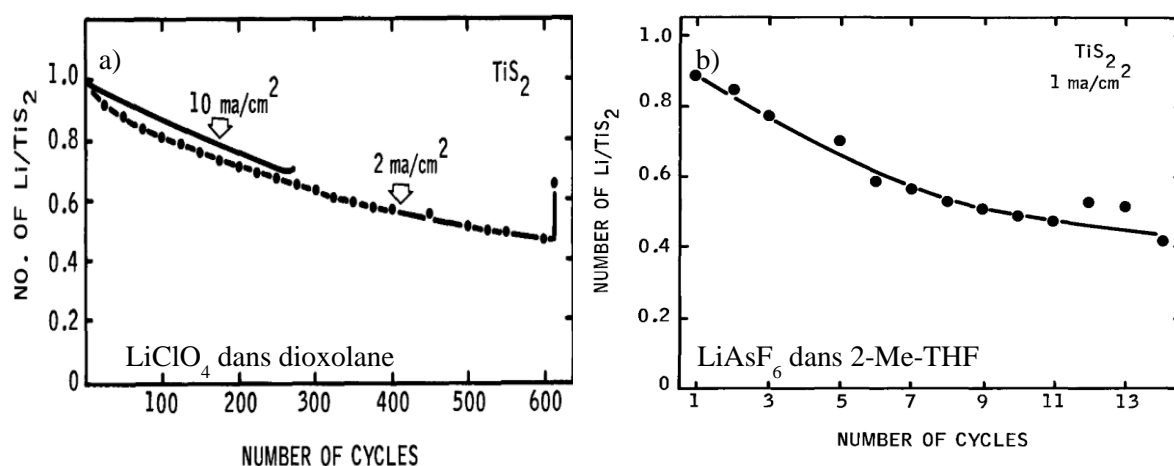


Figure 1-7 : Evolution du nombre de lithium intercalé en fonction du nombre de cycle de charge/décharge dans a) un électrolyte à base de LiClO_4 dans dioxolane et b) LiAsF_6 dans 2-Me-THF, d'après Whittingham et Panella [29].

Cette recherche conjointe entre le matériau d'insertion et l'électrolyte approprié aura permis à Exxon de commercialiser des cellules prismatiques de 45 Wh (représentées Figure 1-8).



Figure 1-8 : Pack de batterie Li/TiS_2 présenté par Exxon au salon Chicago Electric Vehicles en 1977. Chaque cellule présente une capacité de 45 Wh, et est composée d'un électrolyte à base de LiClO_4 dans du dioxolane, d'après Whittingham [23].

2.2. Sulfures non lamellaires : piles au lithium

Les sulfures lamellaires n'ont pas été les seuls utilisés en tant que matériaux d'électrode. De nombreux sulfures non lamellaires ont été développés par l'armée et commercialisés par des compagnies privées dès les années 60 pour une application de type pile au lithium. La pyrite FeS_2 et la covellite CuS en font partie.

La structure cristallographique de la pyrite FeS_2 est représentée Figure 1-9a). Ce sulfure présente une structure cubique de type NaCl, où le Fe^{2+} est en coordinance octaédrique, entouré d'anions S^{2-} . Stable à l'air, abondant, de densité cristallographique importante (5g/cm^3), la pyrite présente une conductivité électronique élevée [30] (500 fois supérieure à son polymorphe la marcassite), d'où l'intérêt qu'un tel matériau a pu susciter.

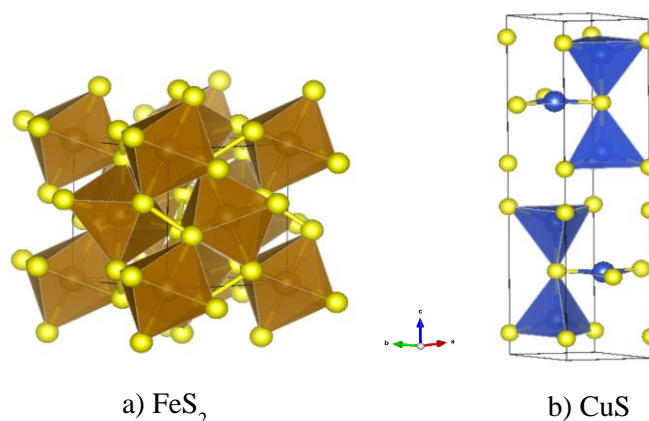
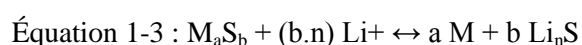


Figure 1-9 : Structures cristallographiques de a) la pyrite FeS_2 (maille cubique, groupe d'espace $P a - 3$), et b) de la covellite CuS (maille hexagonale, groupe d'espace $P 6_3/m m$), avec S en jaune, Fe en marron et Cu en bleu.

Contrairement aux sulfures lamellaires, les mécanismes de décharge de FeS_2 (et de CuS également) ne font pas intervenir un processus d'intercalation mais font appel à un mécanisme de conversion. Le mécanisme de conversion implique la réduction totale du métal de transition et sa dispersion dans une matrice Li_nS selon l'Équation 1-3 (avec M le métal de transition) :



Déchargé entre 2 et 1 V vs Li^+/Li , la réaction globale de réduction de la pyrite mène à du fer métallique et du sulfure de lithium Li_2S selon l'Équation 1-4.



$E_{\text{moyen}} = 1,6 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$

Comme on peut le voir sur les courbes galvanostatiques Figure 1-10a), la première décharge de FeS_2 présente plusieurs plateaux de réduction autour de 1,6 V vs Li^+/Li . La détermination des mécanismes de réduction à l'origine de ces régions mono et biphasiques a fait l'objet de nombreuses controverses [31]. Aujourd'hui encore, ces mécanismes ne sont pas totalement compris, bien que plusieurs groupes de recherches s'accordent sur la formation d'une phase intermédiaire : Li_xFeS_2 [32], [33]. Quoiqu'il en soit, Whittingham met en avant en 1978 l'irréversibilité d'un tel système lorsqu'il est cyclé plusieurs fois avec du LiClO_4 dans du dioxolane [13]. FeS_2 présente non seulement des mécanismes de réduction différents entre la première décharge et les suivantes (représenté Figure 1-10b)), mais également une perte rapide de capacité au cours du cyclage. Cette irréversibilité ainsi que son bas potentiel de fonctionnement en font de piètre matériau pour batterie au lithium. Cependant, les capacités importantes atteintes pendant la première décharge (300 mAh/g) en ont fait un matériau de choix pour l'application pile au lithium, produit et vendu par l'Union Carbide Corporation dès les années 70, pour les montres électroniques par exemple.

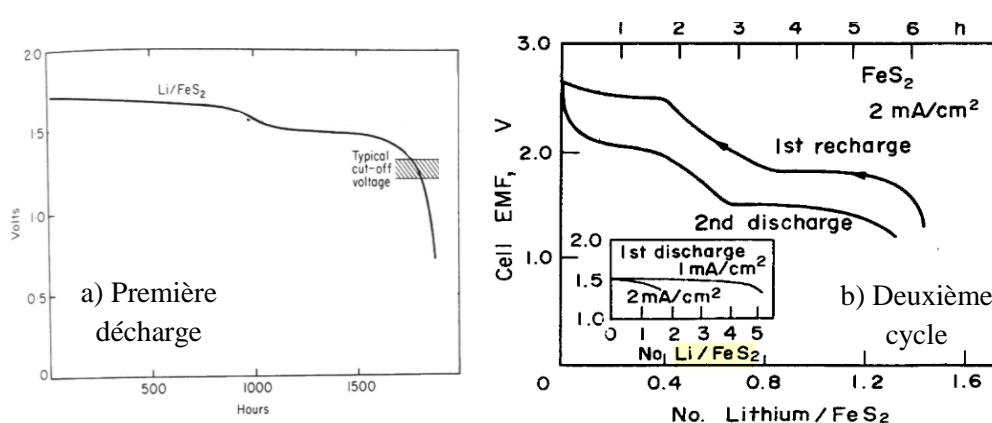


Figure 1-10 : Courbes galvanostatiques du système Li/FeS₂ au cours a) de la première décharge, d'après [31], b) du cycle suivant, d'après [13].

Les piles Li/CuS ont été plus largement commercialisées que leurs homologues Li/FeS₂. La covellite présente une plus importante capacité que FeS₂, et un potentiel de réduction plus haut (entre 2 et 1,7 V vs Li^+/Li). Ces piles primaires Li/CuS ont été principalement développées et vendues par la SAFT et Dupont pour des applications de type communications

(transistor, lecteur de cassettes etc.), ou pour des applications médicales type pacemaker vendues par Cordis Corporation [34] (représenté Figure 1-11b)).

La structure cristallographique de CuS est représentée Figure 1-9b). Ce composé cristallise dans un système hexagonal où le cuivre est en coordinance tétraédrique. Tout comme FeS₂, CuS se réduit selon un mécanisme de conversion, en deux étapes, en passant par la formation de chalcogite Cu₂S (courbes galvanostatiques représentées Figure 1-11) :

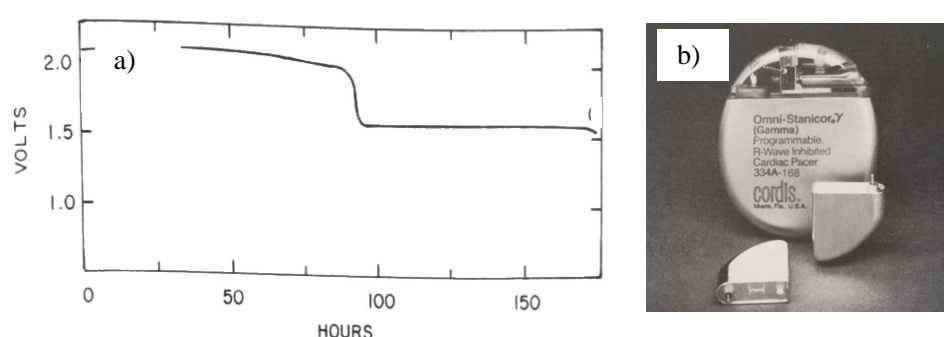
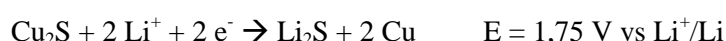
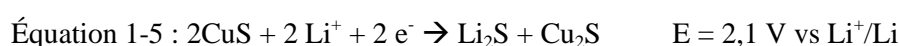


Figure 1-11 : Courbe de décharge du système Li/CuS, d'après Gabano [34], b) Piles Li/CuS et Gamma pacemaker vendu par Cordis Corporation dans les années 80.

Les piles CuS/Li présentent l'avantage d'une bonne longévité : 10 ans à température ambiante. CuS est également bon conducteur électronique (10^3 S/m) [35] et reste insoluble dans les solvants organiques [34]. Cependant sa réduction en Cu₂S, faible conducteur électronique, rend la charge rapide limitée, et l'ajout de noir de carbone conducteur est nécessaire. Le choix de l'électrolyte a été ici aussi critique. La dissolution des polysulfures entraîne la précipitation du sel de lithium (en particulier LiClO₄) et donc une augmentation de la polarisation [36]. Pour pallier ces problèmes de nombreuses recherches ont été effectuées en parallèle afin d'obtenir un électrolyte adapté à ce système [37], [38]. Le choix s'est porté sur un mélange de trois co-solvants dioxolane, diméthoxyéthane, et de diméthyl-imidazolidinone [39], permettant d'améliorer la conductivité à basse température, tout en limitant la précipitation du sel.

Les caractéristiques des composés CuS et FeS₂ sont regroupées Tableau 1-3. Les potentiels de ces matériaux sont comparables à ceux des sulfures lamellaires (autour de 2 V vs

Li^+/Li), cependant les mécanismes de conversion, incluant plus d'un lithium par métal de transition permettent d'atteindre des capacités plus importantes. En contrepartie les mécanismes de réduction entraînent une forte pulvérisation du matériau, limitant l'application aux piles.

Sulfures	FeS_2	CuS
Potentiel ^a (V vs Li^+/Li)	1,6	1,7
Capacité (mAh/g) ^b	890	560
Densité d'énergie massique (Wh/kg) ^c	1420	950
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	7,1	4,4
Coefficient diffusion (cm^2/s)	-	-
Conductivité électronique (S/cm)	15	10^3
Solubilité	Li_2S	Li_2S
Extension volumique	-	Importante

Tableau 1-3 : Caractéristiques des composés sulfures CuS et FeS_2 utilisés en tant qu'électrode positive au sein d'une pile au lithium, d'après Gabano [31], [34]. a. Potentiel d'intercalation du lithium, b. Capacité de première décharge, c. Densité d'énergie semi-théorique, calculée à partir de la première décharge.

2.3. Conclusions

Les sulfures lamellaires répondent en partie aux critères définis par S. Whittingham [13] quant aux matériaux d'intercalation idéaux. Ils présentent une stabilité structurale qui permet l'intercalation réversible d'un lithium par métal de transition. Leurs conductivités électronique et ionique permettent d'atteindre des capacités intéressantes en charge rapide, et leur mise en forme reste ainsi facile à mettre en œuvre. Leur faible potentiel affecte cependant fortement les densités d'énergie atteignables. Les sulfures non lamellaires présentent eux des mécanismes considérés comme non réversibles qui restreignent leur utilisation en configuration pile au lithium. Leur force réside en leur grande capacité spécifique, leur conversion s'effectuant avec plus d'un lithium par métal.

Cet intérêt pour les sulfures a rapidement été stoppé par de graves problèmes de sécurité. Le perchlorate de lithium LiClO_4 très utilisé a vite été abandonné : ce sel au pouvoir très oxydant réagit violemment à haute température et à hauts régimes de charge. Aussi, le dépôt dendritique du lithium au cours des cycles de charge/décharge conduit à un court-circuit, et donc à un emballement thermique pouvant mener à l'explosion de la batterie. En 1989, MoliEnergy a dû rappeler plus de 1,5 millions de batteries suite à des problèmes d'explosions et de brûlures des usagers [40]. La formation de dendrites de lithium par électrodépôt est illustrée sur la Figure 1-12.



Figure 1-12 : Dendrites de lithium formées par électrodépôt de lithium, d'après Chianelli [41].

Ces problèmes de sécurité ont été un tournant majeur dans l'histoire des batteries au lithium. En effet, deux solutions ont été proposées pour palier à ces problèmes d'interfaces : l'utilisation d'un électrolyte polymère (citons Michel Armand parmi les investigateurs majeurs [42]), et le remplacement du lithium métallique par du graphite (citons D. Murphy et B. Scrosati). C'est la seconde solution qui mènera à ce qu'on appelle aujourd'hui la technologie Li-ion : où le lithium n'est jamais sous forme métallique. Décrit dès les années 80 par Murphy [43], ce mécanisme est qualifié de *rocking-chair* : les ions lithium migrent réversiblement d'une électrode à l'autre.

3. L'âge d'or des oxydes

3.1. Les oxydes lamellaires

L'utilisation d'oxydes lamellaires comme matériaux actifs a été proposée pour la première fois par Goodenough en 1980 [44]. Ces composés d'intercalation notés Li_xMO_2 (avec M un métal de transition), présentent des similarités structurales avec LiTiS_2 , bien qu'ils n'aient été étudiés pour l'application batteries au lithium que bien après leurs homologues soufrés. Ces oxydes lamellaires lithiés présentent une structure cristallographique de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (représentée Figure 1-13), où les feuillets de MO_2 sont composés d'octaèdres de MO_6 partageant leurs arêtes, tandis que les ions lithium occupent en position inter-feuillets les sites octaédriques. Le caractère covalent des liaisons M-O assure la stabilité de la structure hôte : les ions lithium qui forment des liaisons ioniques plus faibles avec l'oxygène peuvent ainsi diffuser au sein de la structure lamellaire [45]. Au sein de cette structure, les mécanismes de transport ont lieu le long des plans (001) et sont donc bidimensionnels.

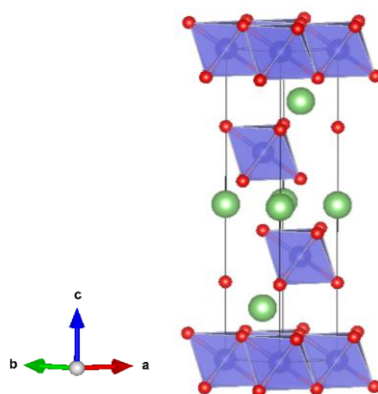


Figure 1-13 : Structure cristallographique des composés Li_xMO_2 , groupe d'espace $R\text{-}3m1$, avec Li en vert, O en rouge et M en violet, où M est un métal de transition.

Les métaux de transition impliqués dans cette famille d'oxyde lamellaire appartiennent principalement à la première ligne du bloc des métaux de transition (on peut compter également les éléments Ru, Mo et W). Le caractère ionique des liaisons M-O (à mettre en parallèle avec les liaisons M-S plus covalentes) densifie non seulement la structure de tels composés, mais mène également à des potentiels plus hauts que ceux des sulfures. La nature du métal de transition influe également fortement sur les potentiels atteints. La Figure 1-14

représente l'évolution du potentiel redox en fonction du nombre d'électrons dans les orbitales d du métal de transition. Sur une même ligne du tableau périodique, à valence et coordinance égale, augmenter le nombre d'électrons des orbitales d revient à augmenter l'attraction électron-noyau et donc à réduire le rayon ionique. Aussi, l'énergie nécessaire pour arracher un électron est augmentée : le potentiel redox est plus haut.

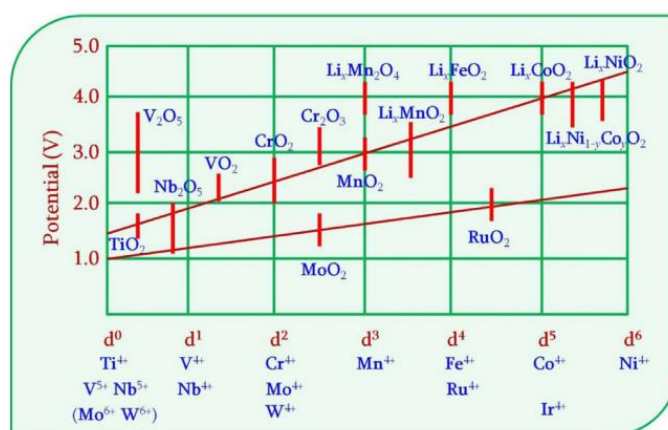


Figure 1-14 : Evolution du potentiel en fonction de la nature du métal de transition et du nombre d'électrons dans ses orbitales d , d'après Park [46].

Ainsi, ces oxydes lamellaires ont l'avantage de présenter non seulement des potentiels élevés (supérieurs à 3 V vs Li^+/Li , ce qui les rend moins sensibles à l'air) mais également des capacités massiques théoriques décentes (supérieurs à 200 mAh/g dans de nombreux cas). Ohzuku [14] met tout particulièrement en avant l'attractivité de ces oxydes en terme de capacité volumique. Il propose en 1994 l'utilisation du modèle des sphères dures pour déterminer les capacités volumiques théoriques des composés lamellaires LiMX_2 , avec $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$. En considérant une réaction d'intercalation totale sur un lithium selon l'Équation 1-6, le calcul du volume molaire de ces composés via le modèle des sphères dures (un empilement hexagonal compact des anions est utilisé) permet de remonter à la capacité volumique théorique.



Il n'est pas surprenant que les capacités ainsi trouvées soient bien meilleures dans le cas des oxydes (le rayon ionique de O^{2-} étant plus faible que celui de S^{2-}), rendant ces derniers plus attractifs pour des applications portatives. La Figure 1-15 reporte ces capacités volumiques théoriques.

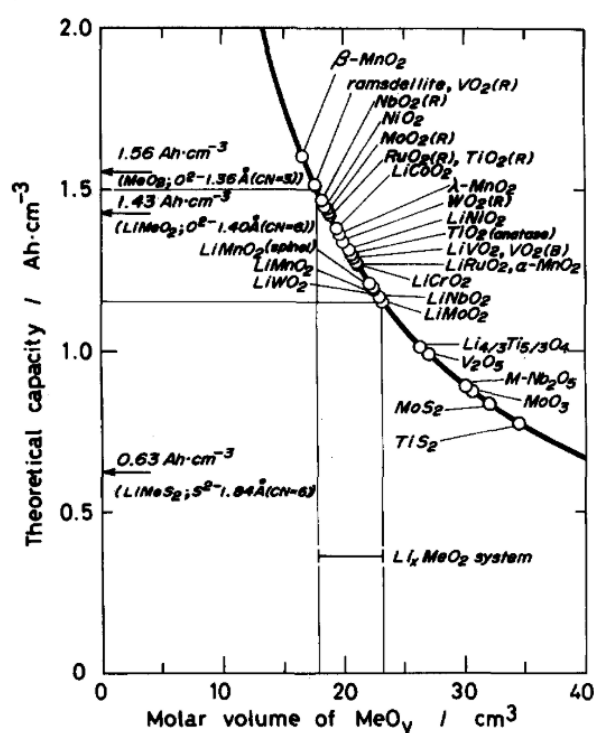


Figure 1-15 : La capacité volumique théorique (en Ah/cm^3) en fonction du volume molaire (en cm^3) de plusieurs composés MX_2 , d'après Ohzuku [14].

En 1991, SONY commercialise des batteries Li-ion composées de graphite à la négative et de LiCoO_2 à la positive [47]. Cet oxyde a dominé le marché des matériaux d'électrode positive jusqu'à dans les années 2010 [23]. La Figure 1-16 représente les premières batteries Sony commercialisées ainsi que l'évolution du potentiel en circuit ouvert durant la charge du composé Li_xCoO_2 , mesuré par Mizushima [44]. On peut observer une première montée en potentiel de $x = 1$ à 0,5. Cette montée correspond à une réaction d'intercalation en solution solide, où l'expansion volumique reste limitée (4%). Au-delà de cette valeur ($x < 0,5$), des changements structuraux ont lieu, entraînant une instabilité structurale et donc une diminution de la réactivité, et une perte en capacité. Aussi, LiCoO_2 ne cycle réversiblement que sur 0,5 Li, contrairement aux sulfures lamellaires qui peuvent insérer réversiblement un lithium par métal de transition. La capacité du composé LiCoO_2 est donc réduite à 50% de sa valeur théorique, soit 130 mAh/g.

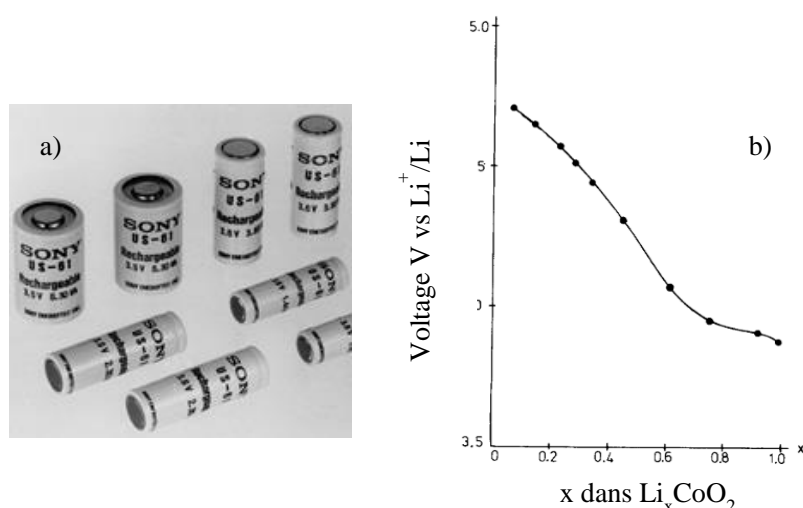


Figure 1-16 : a) Photographie des premières batteries commercialisées par Sony, b) évolution du potentiel en fonction de la composition en lithium dans Li_xCoO₂, d'après Mizushima [44].

Les oxydes lamellaires et dérivés souffrent également de mauvaises conductivités électroniques et ioniques. En particulier pour Li_xCoO₂, la conductivité électronique varie fortement avec la teneur en lithium, passant de métal à semi-conducteur au cours de la décharge, perdant ainsi plusieurs ordres de grandeur [48]. Cette faible conductivité rend nécessaire l'ajout d'additif carboné conducteur, et un travail de mise en forme de l'électrode, où la porosité permet d'assurer une bonne accessibilité des ions lithium et une bonne conductivité électronique dans l'épaisseur de l'électrode. Les poudres ne sont plus simplement pressées comme pour les sulfures mais dispersées dans des solvants avec les additifs carbonés et polymères pour former des encres qui sont ensuite enduites sur des collecteurs de courant en aluminium.

Le prix du cobalt a poussé la recherche à remplacer partiellement voire totalement le Cobalt par d'autres métaux de transitions, comme le nickel ou le manganèse. Pour une application de type véhicule électrique, le coût du matériau d'électrode positive est estimé à 18% du coût total du pack batterie [49]. A la tonne en 2019, le coût du cobalt fluctuait autour de 30 000 EUR/t contre 15 000 EUR/t et 500 EUR/t pour le Nickel et le Manganèse respectivement [50]. De nombreuses substitutions ont donc été réalisées, détaillées par Whittingham [51] entre autres. Des éléments tels que le nickel, le manganèse, le fer, l'aluminium, le chrome ou encore le magnésium ont été ajoutés avec succès. Parmi cette

effusion d'oxydes lamellaires, quelques compositions sont ressorties au cours des années 2000 et ont progressivement remplacé LiCoO_2 . Le composé $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ noté NMC en fait partie. Les technologues ont pris l'habitude de nommer les NMC en fonction de leurs rapports de composition Ni/Mn/Co sachant qu'il y a 1 cation dans les sites octaédriques. (Ainsi le NMC 111 est $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ tandis que le 622 est $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$). Cette triple substitution a été proposée pour la première fois par Liu en 1999 [52]. La présence du cobalt reste nécessaire, car elle stabilise la structure (limite la diffusion du nickel dans les espaces inter-feuillet, [53]), et permet d'améliorer les performances en charge rapide (augmentation de la conductivité du composé). Le manganèse reste un cation spectateur et permet de diminuer le coût de la batterie. On retrouve actuellement le NMC dans de nombreuses batteries pour véhicule électrique (Renault Zoé, Chevrolet Bolt, Kia Soul etc) [54].

L'électrolyte de choix pour accompagner ces oxydes lamellaires a été le LP30, composé de LiPF_6 dans un mélange équimolaire d'EC : DMC. Le choix des carbonates s'est imposé principalement pour leur stabilité à haut potentiel mais également pour leur impact sur la SEI. Dahn [20] reporte en 1990 l'utilisation d'EC comme étant indispensable à la formation d'une SEI stable et à l'intercalation réversible du lithium dans le graphite. Le co-solvant DMC est ajouté afin de diminuer la température de fusion du mélange. Le choix du sel s'est donc fait suivant la nature de ce solvant : LiPF_6 présente des propriétés de conductivités, de stabilité à haut potentiel, de sécurité les plus acceptables dans ce mélange EC : DMC [18].

Les propriétés caractéristiques du NMC_{111} et NMC_{622} sont reportées plus bas au sein du Tableau 1-4.

3.2. Les oxydes spinelles et les phosphates olivines

Les oxydes lamellaires n'ont pas été les seuls étudiés pour l'application batterie Li-ion, les oxydes spinelles LiMn_2O_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ainsi que les phosphates LiFePO_4 ont également fortement attiré l'attention des chercheurs dès les années 80. Moins chers, moins toxiques, plus stables à plus hautes températures, ces composés ont été pris en sérieuse considération par les fabricants de batteries et ont aujourd'hui une place non négligeable sur le marché [54].

Le phosphate de fer : LiFePO_4

Le composé LiFePO_4 , fut l'un des tous premiers matériaux alternatifs aux oxydes lamellaires proposé. Découvert par Padhi et Goodenough en 1997 [55], ce matériau est à la fois performant en termes de cyclabilité (les potentiels entrent dans la fenêtre de stabilité des carbonate) tout en étant peu cher et sécuritaire (stabilité thermique jusqu'à 350°C , et pas d'explosion en cas de court-circuit [56]). LiFePO_4 présente une structure de type olivine (représentée Figure 1-17a)), où le fer se place en site octaédriques partageant leurs coins avec des tétraèdres polyanioniques PO_4^{3-} . La diffusion du lithium se fait selon une seule direction privilégiée suivant la direction b [010] [57], [58]. Un lithium peut être désintercalé réversiblement selon l'Équation 1-7, menant ainsi à une capacité théorique de 170 mAh/g.

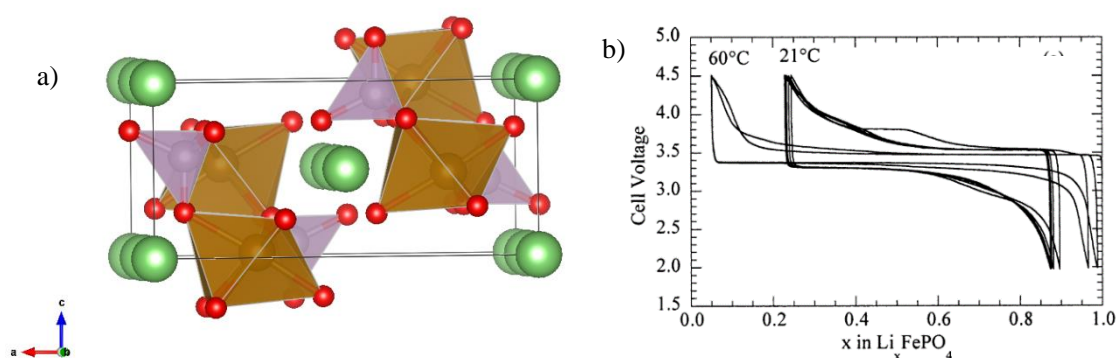


Figure 1-17 : a) Structure cristallographique de LiFePO_4 (groupe d'espace Pnma) avec Li en vert, O en rouge, P en violet et Fe en marron, b) courbes galvanostatiques du composé LiFePO_4 cyclé face à du lithium métal à température ambiante et 60°C , d'après Whittingham [45].

La bonne réversibilité de ce composé au cours du cyclage est due en grande partie aux similarités structurales entre LiFePO_4 et FePO_4 . Ces réactions rédox sont caractérisées par un système bi-phasique, où LiFePO_4 et FePO_4 sont en équilibre à un potentiel de fonctionnement d'environ 3,5 V vs Li^+/Li . Comme les oxydes lamellaires, ces phosphates souffrent d'une faible conductivité électronique, obligeant l'ajout de carbone conducteur [59] ou la réduction de la taille des particules au niveau nanoscopique. Parce que le couple redox du Fer ne travaille qu'à 3,5 V vs Li^+/Li et que la masse molaire du phosphate est plus élevée que celle d'un oxyde simple, les densités d'énergie atteintes à partir de ce composé sont de l'ordre de 120-140 Wh/kg, ce qui reste faible en comparaison des oxydes lamellaires. Aussi l'utilisation

d'un tel composé pour une application véhicule électrique ne semble pas envisageable. Cependant, LiFePO_4 (mélangé avec du noir de carbone et sous forme nanométrique) présente des performances en charge rapide très intéressantes, avec des capacités atteignant 90 mAh/g en 10C [60], faisant de ce matériau un composé intéressant pour les applications de haute puissance. LiFePO_4 est actuellement commercialisé par Valence Technology ou A123 pour des applications types bus hybrides ou des réseaux électriques [23].

L'oxyde spinelle LiMn_2O_4

Le composé spinelle LiMn_2O_4 a été proposé pour la première fois par Thackeray [61] en 1984 et a été particulièrement développé par les laboratoires Bellcore [62]. Sa structure, représentée Figure 1-18a), est proche de la structure lamellaire $\alpha\text{-NaFeO}_2$, mais diffère dans la distribution des cations parmi les sites octaédriques et tétraédriques.

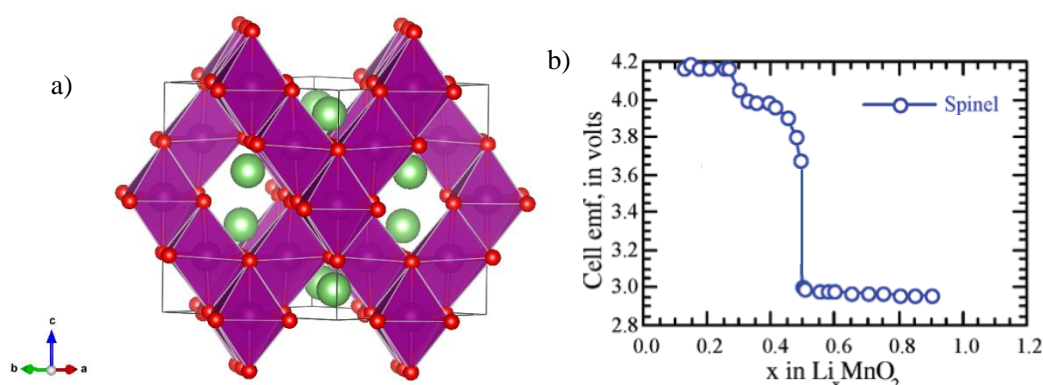
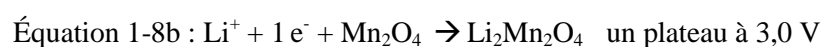
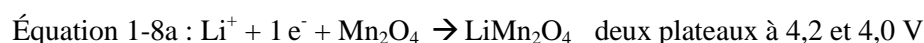


Figure 1-18 : a) Structure cristalllographique de LiMn_2O_4 (groupe d'espace $Fd-3m$) avec Li en vert, O en rouge et Mn en violet, et b) Evolution du potentiel en circuit ouvert en fonction de la teneur en lithium dans LiMn_2O_4 , d'après Whittingham [45].

Le mécanisme de charge/décharge de LiMn_2O_4 s'effectue sur un lithium selon l'Équation 1-8, en deux étapes. Une première étape autour de 4 V vs Li^+/Li et une seconde étape à 3 V vs Li^+/Li .

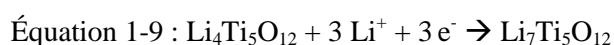


Ceci fait que le composé LiMn_2O_4 peut cycliser sur un lithium par manganèse soit $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ avec $0 < x < 2$). Il a une forte capacité mais le saut de 4V à 3V est associé à une transition

structurale qui déforme fortement le matériau et l'empêche de cycliser durablement. On doit se limiter à un demi lithium par atome de manganèse soit $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ avec $0 < x < 1$.

Les principaux atouts de ce composé sont tout d'abord son faible coût, sa faible toxicité (pas de cobalt) et sa bonne stabilité à l'état délithié (pas de perte d'oxygène à la surface du matériau lors de la désintercalation). LiMn_2O_4 présente une capacité spécifique modeste de 100-120 mAh/g, mais des performances en charge rapide remarquables qui en font un matériau de choix pour les batteries de hautes puissances pour véhicules électriques hybrides. Cependant l'inconvénient majeur de ce matériau est sa dissolution. En effet, les cations Mn^{2+} , formés par dismutation au cours de processus rédox internes ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$), réagissent avec le HF, lui-même produit de décomposition de LiPF_6 avec des traces d'eau. Les ions Mn^{2+} diffusent alors au travers de l'électrolyte et se réduisent en Mn métallique, réduisant ainsi la capacité de la batterie. Ces phénomènes sont bien évidemment accentués avec la température. Aussi, durant l'été 2011, Nissan a dû rappeler en catastrophe ses Nissan Leaf pour remplacer ses batteries de LiMn_2O_4 [63]. Cette dissolution peut être cependant limitée en remplaçant LiPF_6 par d'autres sels de lithium comme le LiBOB [64], [65], ou encore en substituant une partie du manganèse par des cations aluminium [66].

Ainsi, les composés LiFePO_4 et LiMn_2O_4 sont avant tout des matériaux de puissance. Cependant mis face à du graphite, ces performances ne peuvent être accommodées. En effet, le graphite présente une relativement faible puissance massique, rendant la charge rapide limitée. Un composé alternatif au graphite a été proposé en 1995 par Ozhuku [67]: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, qui reste encore aujourd'hui le seul matériau d'électrode négative concurrent du graphite sur le marché des batteries Li-ion commercialisées. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présente une structure spinelle (groupe d'espace Fd-3m) tout comme LiMn_2O_4 . Il est composé d'octaèdres TiO_6 partageant leurs arêtes, tandis que les ions lithium occupent des sites tétraédriques qui partagent leurs sommets avec TiO_6 (structure cristallographique représentée Figure 1-19a)). Au sein de cette structure, un atome de titane sur 6 est substitué par un ion lithium. Au cours de la décharge trois lithiums peuvent être intercalés selon Équation 1-9, et occupent les sites octaédriques vacants de la structure.



Ces réactions rédox mènent à une capacité théorique de 175 mAh/g suivant un potentiel de 1,5 V vs Li^+/Li . Les courbes galvanostatiques correspondantes sont représentées (Figure 1-19b)).

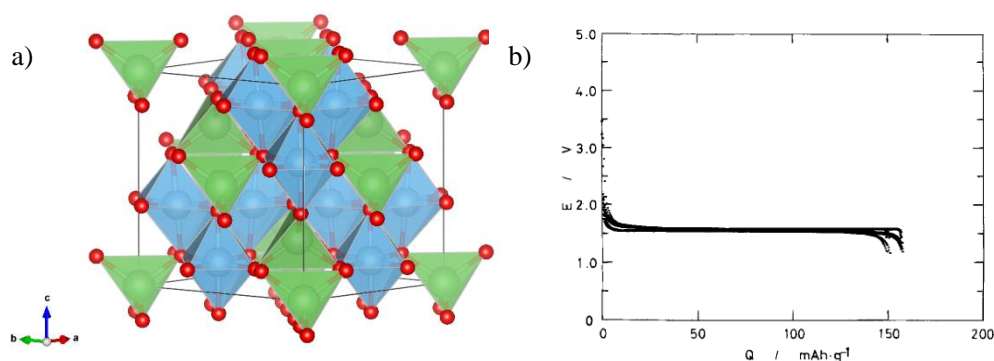


Figure 1-19 : a) Structure cristallographique de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec Li en vert, O en rouge et Ti en bleu, b) courbe galvanostatique du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ face à du lithium métal, d'après Ohzuku [67].

Les réactions d'intercalation au sein du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont la particularité de n'engendrer aucune contrainte ni expansion volumique, ce qui garantit une très bonne cyclabilité du matériau, 20 000 cycles contre 2000 pour une batterie Li-ion à base de graphite [68]. Le haut potentiel d'oxydo-réduction de cet oxyde permet de s'affranchir de la formation de la SEI, et donc de l'utilisation d'éthylène carbonate (EC) dont le point flash est particulièrement bas (150 °C) [18]. De plus, les performances en charge rapide sont bien meilleures que celles du graphite, permettant non seulement de réduire les risques de dépôt de lithium métallique mais également de coupler ce matériau avec d'autre matériau d'électrode positive de puissance [69]. Comme beaucoup d'oxydes sa conductivité électronique est limitante, et bien évidemment les densités d'énergies atteintes sont plus faibles qu'avec le graphite.

3.3. Conclusions et comparaisons

Il est intéressant de noter que les oxydes lamellaires présentent des propriétés complémentaires de celle des sulfures lamellaires. Le Tableau 1-4 regroupe les caractéristiques de plusieurs oxydes/phosphates décrits plus haut.

Leur force réside avant tout dans leur potentiel d'oxydo-réduction et leur capacité volumique élevés. Plus stables à l'air, ils permettent de monter la batterie à l'état déchargé sans danger en association avec du graphite. Ces matériaux présentent des densités d'énergie volumique intéressantes, qui en font de bons candidats pour des applications portatives. Cependant, contrairement à leurs homologues soufrés, les oxydes lamellaires ont de plus faibles conductivités ioniques et électroniques. Deux stratégies ont été proposées pour y pallier : l'ajout d'additifs conducteurs et la réduction de la taille des particules au niveau nanométrique. Un travail de mise en forme est donc nécessaire : l'enjeu étant d'obtenir une bonne dispersion des matériaux avec des particules non agrégées, entourées de manière homogène d'additif conducteur, tout en formant une électrode assez poreuse pour permettre l'accès à l'électrolyte. Les oxydes lamellaires présentent également une instabilité structurale au cours du cyclage qui limite le nombre de lithium pouvant être intercalé réversiblement. Les capacités atteintes sont donc plus faibles que pour les sulfures lamellaires qui peuvent intercaler un lithium par métal.

Les oxydes spinelles LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le phosphate LiFePO_4 présentent globalement les mêmes limitations en termes de conductivité électronique et de capacité que les oxydes lamellaires. Cependant, leurs performances en charge rapide en font de bons matériaux pour des applications de puissance.

Sulfures	TiS_2	LiCoO_2	NMC_{111}	LiMn_2O_4	LiFePO_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Potentiel ^a (V vs Li^+/Li)	1,9	3,8	4,2	4	3,5	1,55
Capacité (mAh/g) ^b	240	130	160	120	170	175
Densité d'énergie massique (Wh/kg) ^c	460	495	670	480	590	270
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	1,5	2,5	2,9	2,2	2,0	0,95
Coefficient diffusion (cm^2/s)	10^{-8}	$5 \cdot 10^{-9}$	10^{-10}	-	10^{-13} - 10^{-14}	-
Conductivité électronique (S/cm)	-	10^{-1} - 10	10^{-6} - 10^{-4}	-	10^{-9}	10^{-13}
Solubilité	-	-	-	LiPF_6	-	-
Extension volumique	10%	4%	2%		7%	

Tableau 1-4 : Caractéristiques de quelques oxydes et de TiS_2 utilisés en tant qu'électrode positive au sein d'une batterie au lithium a. Potentiel d'intercalation du lithium face à du lithium métal, b. Capacité de première décharge, c. Densité d'énergie semi-théorique, calculée à partir de la première décharge.

Les densités d'énergie obtenues avec les oxydes atteignent depuis quelques années un palier de performances. Ce palier est intrinsèquement lié à la nature des processus rédox : l'intercalation topotactique et réversible limite le nombre d'électrons échangés à $\frac{1}{2}$ par métal formant la charpente de la structure (Mn, Co ou Fe-P). Aussi, la recherche de nouveaux matériaux ainsi que l'utilisation de technologies de ruptures se font pressantes.

La technologie Li-S est actuellement pressentie comme *la* technologie de demain. Son concept a été proposé pour la première fois par Herbert et Ulam [70] en 1962, puis il a été développé par plusieurs équipes entre 70 et 80 [71], [72]. Evincé par la vague des oxydes, ce système a vite été délaissé dès les années 90. Pourtant, le lithium-soufre fait l'objet depuis 15 ans d'un regain d'intérêt très fort. Moins couteux que les oxydes (car facilement extractible [73]), moins toxique, ce système permet d'atteindre des capacités de stockage massique jusqu'à 3 fois plus importantes que celles atteintes actuellement avec le Li-ion [74] (jusqu'à 500 Wh/kg contre 250 Wh/kg pour un système NMC₆₂₂-graphite).

Les sulfures connaissent également un succès récent au sein du système Li-ion. Utilisés cette fois plutôt comme électrodes négatives, ces matériaux présentent de larges capacités d'insertion, et leurs conductivités électronique et ionique élevées les placent potentiellement en tant que *challenger* de LTO pour des applications de puissance.

Dans la partie suivante, nous présenterons ces composés soufre et nouveaux sulfures et nous tâcherons d'expliquer en quoi ces matériaux peuvent de nouveau présenter un intérêt.

4. Un retour vers les sulfures ?

4.1. Le lithium-soufre

La batterie Li/S se compose d'une électrode positive de soufre élémentaire S₈ (et d'additifs conducteurs et polymères), d'un électrolyte organique et de lithium métallique à la négative. Le soufre élémentaire est un solide moléculaire : il est constitué de molécules cycliques à 8 atomes de sulfures, associées entre elles par des liaisons de Van der Waals. A température ambiante, le soufre élémentaire se présente sous sa forme thermodynamique la plus stable : une phase α qui cristallise dans un réseau orthorhombique, avec 4 molécules de S₈ par maille. Il réagit avec le lithium selon l'Équation 1-10. Deux électrons sont échangés par

atome de soufre, menant à la formation de sulfure de lithium. Le potentiel moyen de fonctionnement reste relativement bas en comparaison avec les oxydes : 2,1 V vs Li^+/Li , cependant la capacité théorique est conséquente : 1675 mAh/g. La structure moléculaire du soufre élémentaire ainsi qu'une courbe de décharge classique d'un accumulateur Li/S sont représentés Figure 1-20.

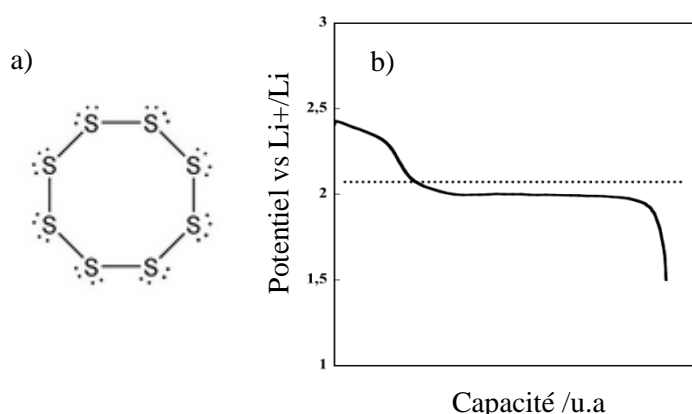
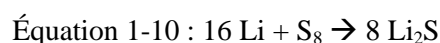


Figure 1-20 : a) Soufre élémentaire S_8 , b) Courbe de décharge d'un accumulateur Li/S, d'après Barchasz [4].

Le système Li/S présente un mécanisme de décharge original, qui ne peut être qualifié ni d'insertion, ni de conversion ou d'alliage. En effet, la majeure partie de ce mécanisme de réduction s'effectue en solution : la matière active passe successivement de l'état solide à soluble. On parle alors de catholyte [75]. Au cours de la décharge, les molécules cycliques S_8 sont tout d'abord réduites en chaînes linéaires de polysulfures de lithium de type Li_2S_n avec n variant entre 6 et 8. Ces polysulfures sont solubles dans l'électrolyte : on a donc une solubilisation de la matière active et la production de polysulfures à chaînes longues en solution. Au fur et à mesure de la réduction, la longueur de chaîne de ces polysulfures diminue, menant à la formation de composés tels que Li_2S_5 , Li_2S_4 ou encore Li_2S_2 . Au cours de la dernière étape de réduction, le composé final Li_2S est formé. Ce composé est insoluble dans les électrolytes organiques ; on a donc précipitation de la matière active soufrée [76]. Les mécanismes exacts de réduction du soufre ne sont pas encore bien compris. De nombreuses réactions ont lieu en solution et rendent complexe l'étude de ces polysulfures.

Les batteries Li/S souffrent de plusieurs limitations. Tout d'abord le soufre est isolant, sa faible conductivité électronique ($5 \cdot 10^{-30}$ S/cm) oblige l'utilisation d'additifs conducteurs et les régimes de décharges sont souvent limités. Les densités d'énergie volumiques sont également plus faibles que celles atteintes avec les oxydes. Aussi, les applications portatives ne semblent pas envisageables pour ce type de système. Les verrous les plus importants résident cependant dans la nature même des produits de réduction. La formation des polysulfures entraîne une perte de réversibilité. Plusieurs phénomènes sont à l'origine de cette perte en cyclabilité :

- Le caractère isolant de Li_2S . Sa précipitation en fin de décharge entraîne la formation d'une couche de passivation qui rend partiellement inactive l'électrode positive [77].
- La dissolution des polysulfures au sein de l'électrolyte. Cette dissolution entraîne une augmentation de la viscosité du solvant, et la mobilité des ions est diminuée [75]. Ces mêmes polysulfures dissous peuvent diffuser au travers du séparateur et corroder l'électrode négative, entraînant l'autodécharge de la batterie [78].
- Le mécanisme de navette redox qui provoque une surcharge de l'accumulateur. Les polysulfures à chaînes courtes insolubles sont oxydés durant la charge en polysulfures à chaîne longue soluble. Ces derniers peuvent traverser l'électrolyte et le séparateur jusqu'au lithium métal où ils se réduisent en polysulfures à chaînes courtes. Ces polysulfures diffusent ensuite de nouveau vers l'électrode positive et sont oxydés, ainsi de suite. Ce mécanisme fixe le potentiel de l'accumulateur, les réactions aux électrodes sont dictées par la navette redox : l'accumulateur se retrouve en surcharge (représentée Figure 1-21).

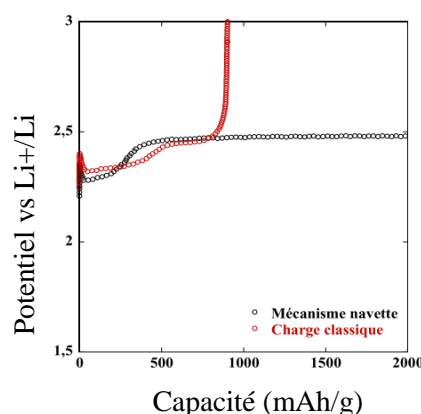


Figure 1-21 : Courbes de charge galvanostatique de deux batteries Li/S, avec en rouge une courbe de charge classique et en noir une courbe de surcharge, d'après Barchasz [4].

Historiquement, les premiers électrolytes utilisés pour le Li/S étaient composés d'éthers, tels que le 1,3-dioxolane (DOL), le tétrahydrofurane (THF) ou de glymes tel que le 1,2-diméthoxyéthane (DME) [75], [71], [17]. Ces solvants permettent une bonne solubilisation des polysulfures et assurent également la formation d'une couche de passivation stable à la négative. Leurs fenêtres de stabilité électrochimique en oxydation, s'adaptent parfaitement au Li/S, bien que leur potentiel d'oxydation soit plus faible que celui des carbonates : (< 4 V contre 4,5 V vs Li⁺/Li).

Contrairement au Li-ion, les électrolytes à base de carbonates ne sont pas employés pour le système Li/S. Ces derniers présentent une certaine réactivité vis-à-vis des polysulfures, entraînant une diminution rapide de la capacité au cours du cyclage [79]. Gao *et al.* proposent deux mécanismes réactionnels possibles (Figure 1-22) :

- un premier mécanisme d'attaque nucléophile de l'anion polysulfure sur l'éthylcarbonate,
- un second mécanisme menant à la formation d'un thioéther. Cette réaction est catalysée par des métaux alcalins, les hydroxydes et les carbonates [80].

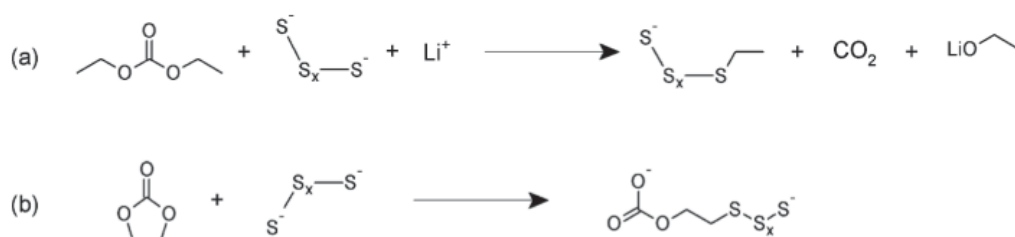


Figure 1-22 : Réactions proposées par Gao *et al.* entre un polysulfure et des carbonates, d'après [79].

Aussi, encore aujourd'hui les électrolytes à base d'éthers et de glymes sont couramment employés pour le système Li/S.

La compréhension des mécanismes de réduction du système Li/S, mais également de l'impact de l'électrolyte a permis de poser un regard nouveau sur les sulfures. Il en est de même du travail de structuration des composés oxydes de conversion. La preuve de la réversibilité des matériaux de conversion reportée *récemment* par Leroux [81] et Poizot [82], a redonné une impulsion à la recherche sur les sulfures pour les systèmes Li-ion.

4.2. Nouvelles approches

Utilisés jusqu'alors comme matériaux d'électrodes positives face à du lithium métal, les sulfures font actuellement l'objet d'un intérêt croissant mais en tant que matériau d'électrode négative, leurs potentiels redox étant pour la plupart inférieurs à 2 V vs Li⁺/Li. Leur force réside avant tout en leur importante conductivité électronique et ionique qui facilite la diffusion du lithium en leur sein. Ainsi, leurs grandes capacités compensent leurs hauts potentiels redox (en tant que négative) et les placent en concurrent possible du graphite et du LTO pour des applications de puissance.

Dans cette partie nous classerons les sulfures en trois catégories selon leur structures cristallographiques : les lamellaires, les 3D et les amorphes.

La grande faiblesse des sulfures réside en leur pauvre cyclabilité. Ces matériaux présentent entre autres, une forte expansion volumique au cours du cyclage, et rencontrent un phénomène d'hystérésis en potentiel qui diminue leur efficacité coulombique. Nous verrons dans cette partie les différentes méthodes proposées pour limiter ces phénomènes. Elles

s'appuient sur des nouvelles méthodes de formulation : la réduction de la taille des particules, l'ajout d'une matrice conductrice type graphène, la formulation d'électrolyte plus adaptés etc. Et nous tacherons de répondre à cette question : en quoi les sulfures d'aujourd'hui sont plus intéressants que les sulfures d'hier.

Nanosulfures lamellaires et composites

Les travaux sur les sulfures lamellaires nanostructurés et leurs composites sont principalement portés par des équipes chinoises [25] qui dominent ce sujet en terme de nombre de publications. Il est intéressant de noter que l'utilisation de ces sulfures nanostructurés se fait aujourd'hui principalement en conversion, contrairement à leurs premières utilisations où le cyclage était limité en potentiel dans le but de conserver un mécanisme d'intercalation topotactique. La preuve de la réversibilité des matériaux de conversion de tailles nanométriques [82],[81] a rendu envisageable l'utilisation de ces sulfures dans les batteries Li-ion.

Réduire la taille des particules de sulfures lamellaires au nanométrique présente plusieurs avantages. L'augmentation de la surface spécifique et des chemins de diffusion du lithium mènent à de meilleures performances en termes de réversibilité mais également en termes de puissance. L'ajout d'une matrice conductrice, comme du graphène ou des nanotubes de carbone, est une solution également proposée pour limiter l'expansion volumique des sulfures au cours du cyclage. Une recherche importante a donc été portée sur la synthèse de nanoparticules de ces sulfures lamellaires. De nombreuses méthodes de synthèses ont été ainsi utilisées : solvothermale, hydrothermale, l'exfoliation etc. Pour exemple, la Figure 1-23 représente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles du composé nano MoS_2 synthétisé par voie solvothermale dans du xylène. Cette équipe obtient ainsi des nanoparticules de MoS_2 de diamètre 50 nm. La réduction de la taille des particules permet de gagner fortement en capacité, quel que soit le régime de charge. Aussi à 10 C, une capacité de 900 mAh/g est obtenue après 50 cycles.

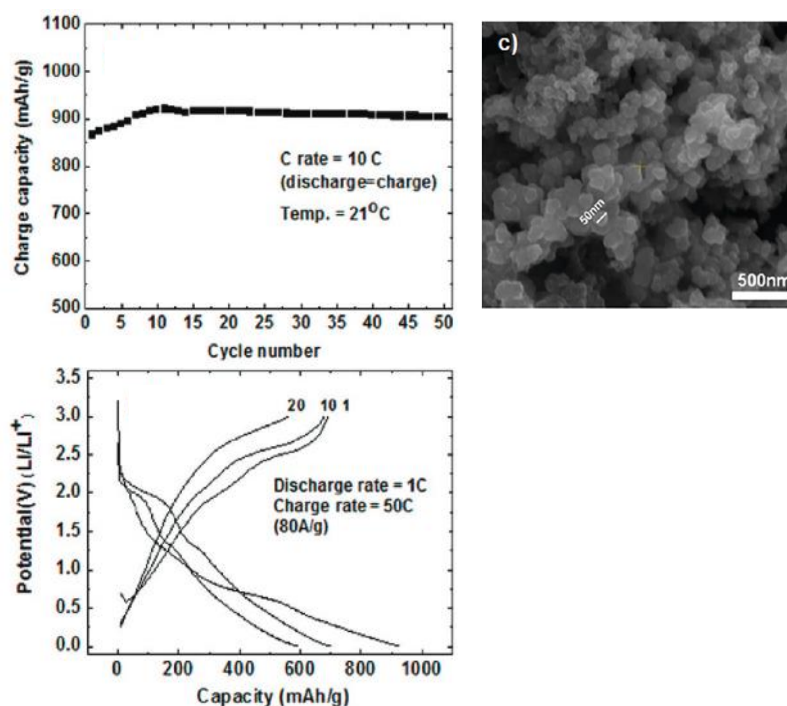


Figure 1-23 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle et courbe de cyclage galvanostatique pour des nanoparticules de MoS₂, d'après Cho [83].

Plusieurs verrous restent cependant à lever et sont directement liés à la nature même des processus redox de type conversion. Tout d'abord il existe une forte hystérésis de potentiel entre la charge et la décharge. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène : des chemins réactionnels différents entre la charge et la décharge ou encore l'augmentation de l'énergie d'interface due à l'expansion volumique [84]. Cette hystérésis semble également étroitement liée à la force ionique de la liaison M-X (X = F, O, S, P), aussi le soufre moins électronégatif que l'oxygène mène à des liaisons plus covalentes, et l'hystérèse est moins marqué que pour les oxydes [84]. Un second point est la faible efficacité coulombique obtenue. Certes l'utilisation d'un matériau déjà sous la forme de nanoparticules permet d'augmenter le rendement de conversion au premier cycle. Mais les capacités en charge sont souvent beaucoup plus faibles que celles en décharge (entre 40 et 25 % plus faibles).

Ces sulfures nanostructurés sont également utilisés comme additifs au sein de systèmes Li-S [85], [86]. Leur ajout au niveau de l'électrode de soufre, permettrait d'absorber

les polysulfures et limiter leur dispersion dans l'électrolyte. Cependant les mécanismes à l'origine de cette absorption ne sont pas encore bien compris.

Polysulfures : intermédiaires en soufre et sulfures métalliques

Une approche alternative utilisée pour limiter la solubilité des polysulfures a été de réaliser des complexes polysulfures de métaux de transition. En s'inspirant de travaux anciens de Whittingham [87], [13] qui proposait MoS_3 ou encore TiS_3 comme matériaux d'électrode, Takeuchi reporte des composés solides excédentaires en soufre tels que TiS_4 , ou VS_4 [88]. Ces composés solides riches en soufre, qu'on pourrait nommer persulfures (MoS_3 vs MoS_2 , TiS_4 vs TiS_2), sont amorphes et présentent un mécanisme de charge/décharge original qui n'est ni de l'intercalation ni de la conversion. Au sein du composé amorphe TiS_4 , quatre lithiums peuvent être accommodés menant ainsi à une capacité théorique de 610 mAh/g. La Figure 1-24 représente les courbes galvanostatiques associées. Le potentiel redox de ce composé est légèrement supérieur à celui de TiS_2 : 2,2 V contre 1,9 vs Li^+/Li .

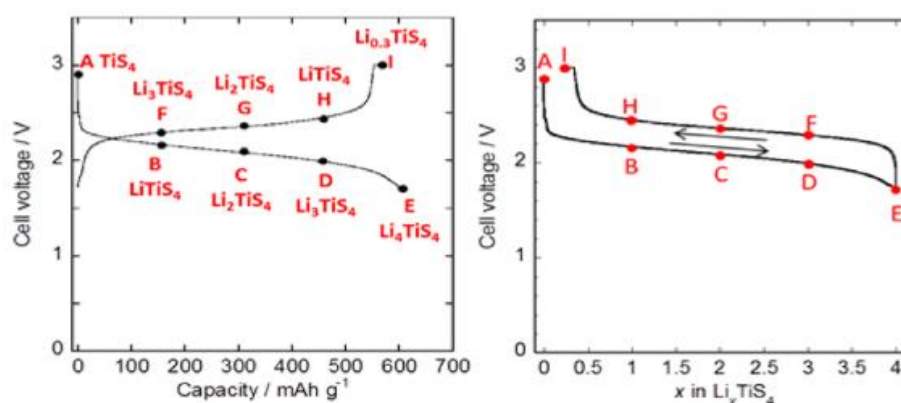
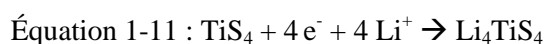


Figure 1-24 : Courbes galvanostatiques du système Li/ TiS_4 en fonction de la capacité et du nombre de lithium, d'après Takeuchi [88].

Au cours de la décharge, TiS_4 subit d'importants changements structuraux : la déformation et formation de pont disulfures ainsi que des changements de coordination du métal Ti. Aussi le titane et le soufre participent tous deux aux mécanismes rédox.

Les capacités et potentiels atteints avec ces composés amorphes sont similaires à celles des sulfures (Figure 1-25). Cependant, ces composés amorphes ne se décomposent pas en sulfure de lithium et titane métallique. Donc, ils ne présentent pas les problèmes de solubilité rencontrés avec le système Li/S ou les problèmes de réversibilité des sulfures. En cela, ces composés pourraient à l'avenir présenter un compromis intéressant pour éviter la solubilisation des polysulfures.

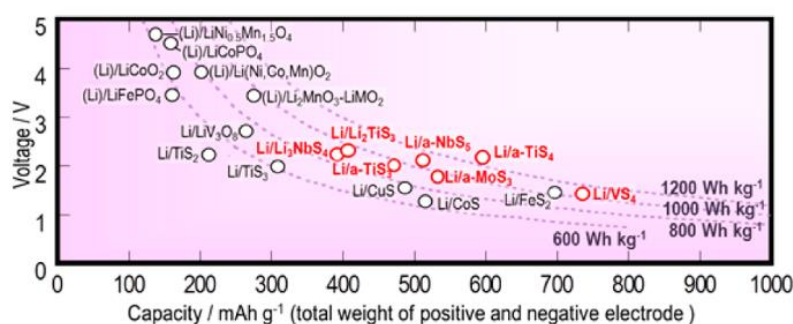
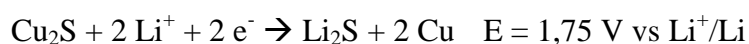
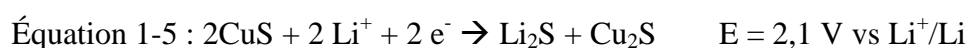


Figure 1-25 : Comparaisons en termes de potentiel et de capacité des familles : oxydes, sulfures et sulfures amorphes, d'après Takeuchi [88].

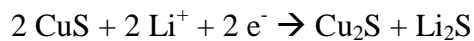
Les sulfures de fer et de cuivre 3D

Comme nous avons pu le voir, les sulfures de fer et de cuivre ont été largement utilisés dans les années 70-80 pour des applications de type piles au lithium. La meilleure compréhension des mécanismes en jeu a pu apporter un regain d'intérêt concernant leur potentialité, en particulier pour les sulfures de cuivre [89]. Aussi, l'impact de l'électrolyte sur la réversibilité de ce système Li/Cu_xS a été remis en avant récemment [90]. En cela, l'utilisation de ces sulfures de cuivre dans des batteries Li-ion est devenue envisageable.

L'analyse précise des réactions au cours du cyclage des sulfures de cuivre s'est révélée être particulièrement controversée et difficile. Il existe en effet de nombreux polymorphes de Cu_xS à température ambiante [91]. Les équipes de Tarascon [89] et de Sohn [92] mettent en avant un mécanisme de réduction en deux étapes pour le composé CuS. Ce dernier se réduit en Cu₂S puis en cuivre métallique.



En particulier, la réduction électrochimique de Cu_2S s'accompagne de l'insertion de lithium et de l'extrusion de cuivre métallique sous la forme de dendrites. Li_2S présente une structure antifluorine avec un empilement cubique compact de soufre et des ions lithium en sites tétraédriques. Cu_2S présente plusieurs structures polymorphes dont : une structure hexagonale stable à température ambiante avec un empilement compact hexagonal de soufre et des ions cuivre tricoordinés ; au dessus de 435°C une structure cubique antifluorine semblable à Li_2S ; et une structure tétragonale haute pression. Pendant l'étude de la réaction d'insertion électrochimique de Li dans CuS , Débart et al [89] ont identifié cette structure tétragonale obtenue selon le mécanisme :



où l'environnement du cuivre est analogue à celui du Lithium dans Li_2S (Figure 1-26). Le cuivre présente une forte mobilité à l'intérieur de cet empilement compact en se distribuant sur des sites tétraédriques [93]. La forte mobilité du lithium et du cuivre dans des sites tétraédriques explique le déplacement facile de Cu par Li dans ces structures pour former des dendrites de Cuivre.

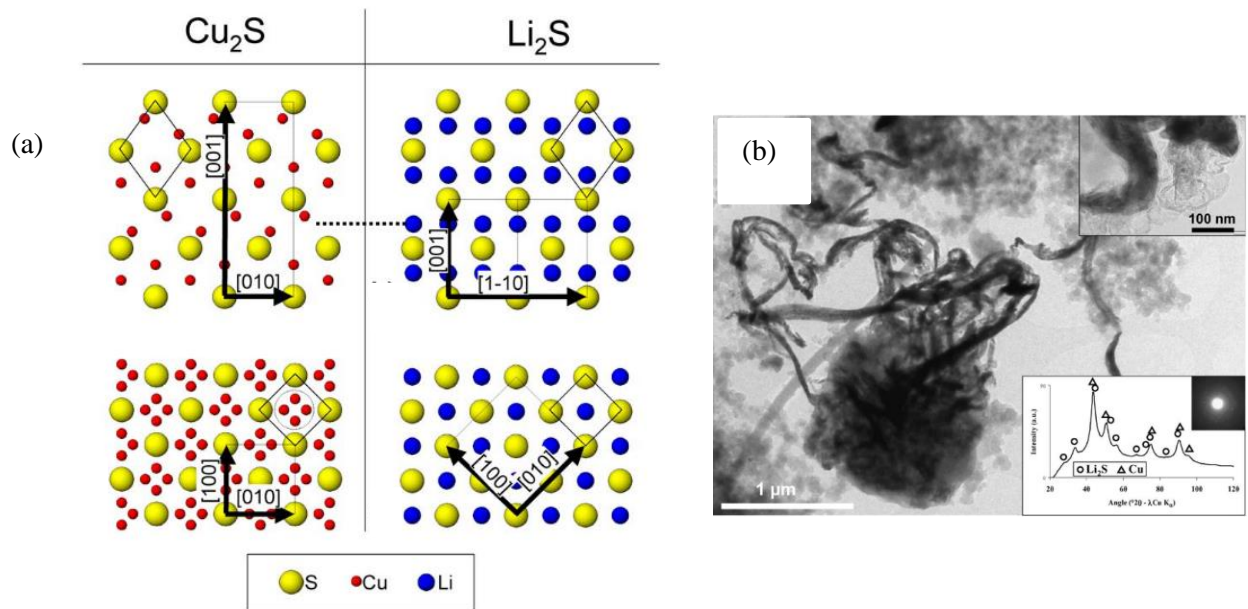


Figure 1-26 : (a) Structure de Cu_2S selon la direction [100] et [001], en lien avec la structure de Li_2S selon la direction [110] et [001]. Les losanges délimitent le réseau des atomes de soufre. b) Cliché de microscopie électronique à transmission en fin de décharge, d'après Débart *et al.* [89].

Il est intéressant de noter que l'utilisation d'électrolytes à base d'éthers pour le système Li/CuS était déjà proposée dans les années 70-80 [37], [38]. La problématique y était alors de limiter la précipitation du sel LiClO_4 lorsque ce dernier est en contact avec les polysulfures. De la même manière, les électrolytes à base d'éthers et de glymes sont couramment utilisés dans les systèmes Li/S, et ce depuis les années 80. Il est donc surprenant de ne voir que récemment la publication de travaux mettant en avant l'impact de l'électrolyte sur la réversibilité des sulfures de cuivre. La seule différence étant peut-être leur utilisation non pas dans un système de pile au lithium mais dans une batterie au lithium. La Figure 1-27 représente les courbes de cyclage galvanostatique des systèmes Li/CuS et Li/Cu₂S selon la nature de l'électrolyte : LP30 ou LiTFSI - DOL : DME. Après 10 cycles, la rétention de capacité est bien plus importante avec l'utilisation d'électrolytes à base d'éthers, en particulier pour le composé Cu₂S qui conserve une capacité de 300 mAh/g après 10 cycles. Aussi, le premier plateau de réduction du composé CuS à 2 V diminue au cours du cyclage : la formation réversible de CuS semble ainsi moins favorable cinétiquement. Cette observation est à mettre en lien avec la différence structurale entre CuS et Li₂S. Les mécanismes d'oxydation en charge semblent similaires entre CuS et Cu₂S quel que soit l'électrolyte utilisé. Ils se traduisent par la présence d'une région à plusieurs plateaux à 1,9 V suivie d'un plateau d'oxydation plus large à 2,3 V vs Li^+/Li .

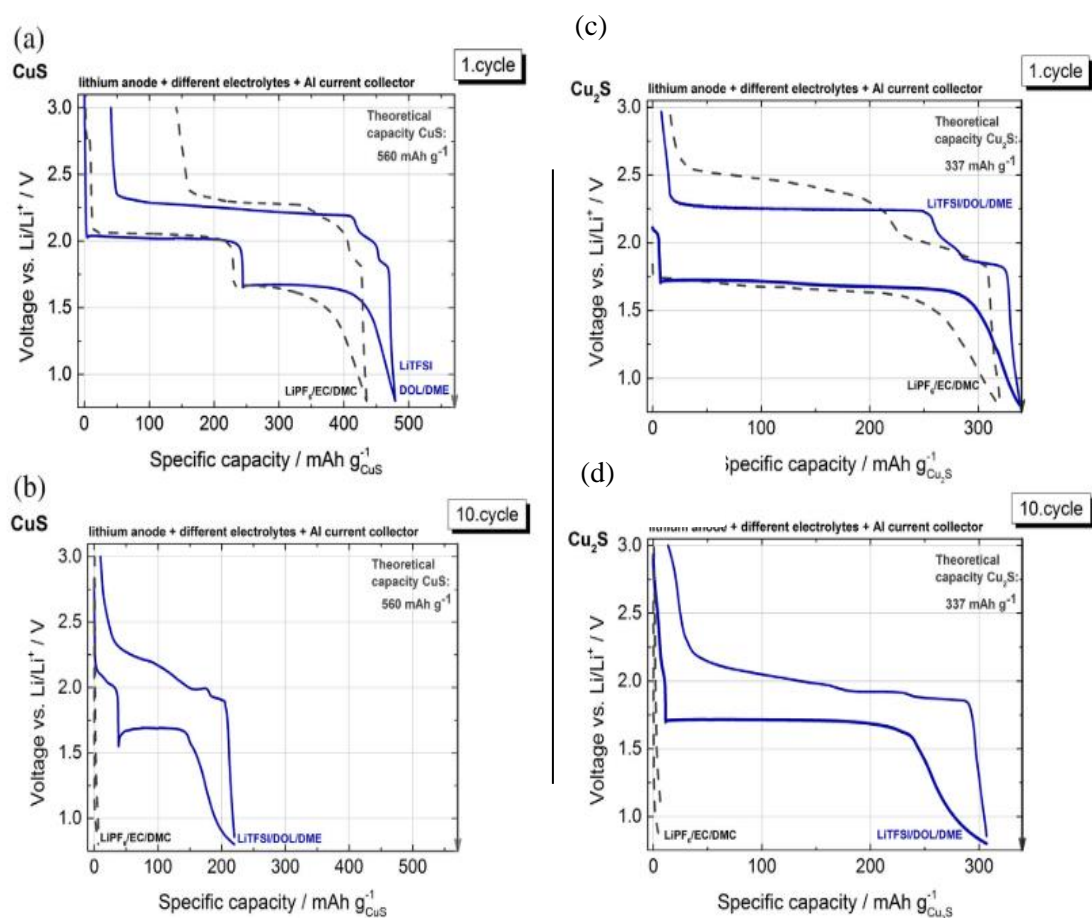


Figure 1-27 : Courbes galvanostatiques des systèmes (a),(b) Li/CuS et (c),(d) Li/Cu₂S, suivant la nature de l'électrolyte utilisé, d'après Adelhelm [90].

L'utilisation d'électrolyte à base d'éthers permet donc d'améliorer fortement la réversibilité des sulfures de cuivre.

Les sulfures de fer ont également connu un regain d'intérêt ces dernières années pour leur application dans des systèmes Na-ion, Mg-ion etc. Dans le système Li-ion cependant, peu d'articles récents ont été reportés à notre connaissance. FeS a plusieurs polymorphes dont : la troilite et la mackinawite. La troilite (notée FeS^{Oh}) présente une structure hexagonale avec ses atomes de fer en coordinance 6, tandis que la mackinawite (note FeS^{Td}) présente une structure lamellaire où le fer est en environnement tétraédrique (Figure 1-28).

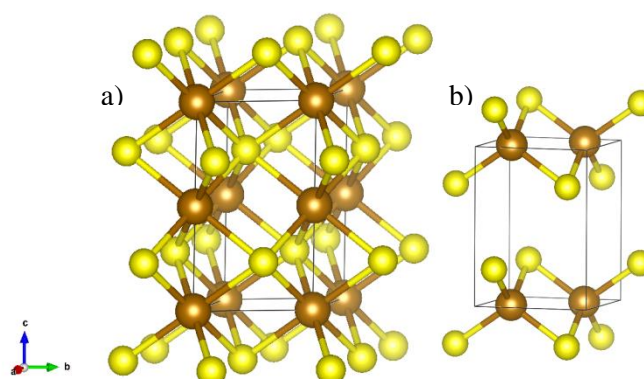
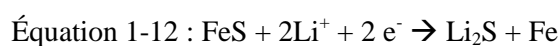


Figure 1-28 : Structures cristallographique de a) la troïlite et b) la mackinawite, avec en jaune : S et en marron : Fe.

Tout comme pour la pyrite FeS_2 , le composé FeS se réduit suivant un mécanisme de conversion. Cette réduction s'effectue sur 2 ions lithium, aboutissant à une capacité théorique de 610 mAh/g, quel que soit la structure de FeS .



Les mécanismes d'oxydation ne sont pas encore bien compris, l'oxydation du fer en charge pourrait mener à une phase lithiée $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$, qui cyclerait de manière réversible sur le couple rédox du soufre entre LiFeS_2 et FeS_2 . Quoiqu'il en soit, les signaux électrochimiques de ces deux polymorphes sont identiques (Figure 1-29). La capacité de la première décharge lorsque celle-ci est prolongée à 0,1 V vs Li^+/Li dépasse la capacité théorique de FeS . Ce phénomène est largement répandu chez les matériaux de conversion. Deux phénomènes : la décomposition de l'électrolyte ainsi que le stockage capacitif interfacial entre le métal et la matrice Li_xS ont été proposés pour expliquer cette capacité supérieure [94]. Ces explications sont encore controversées et ne font pas l'unanimité [95].

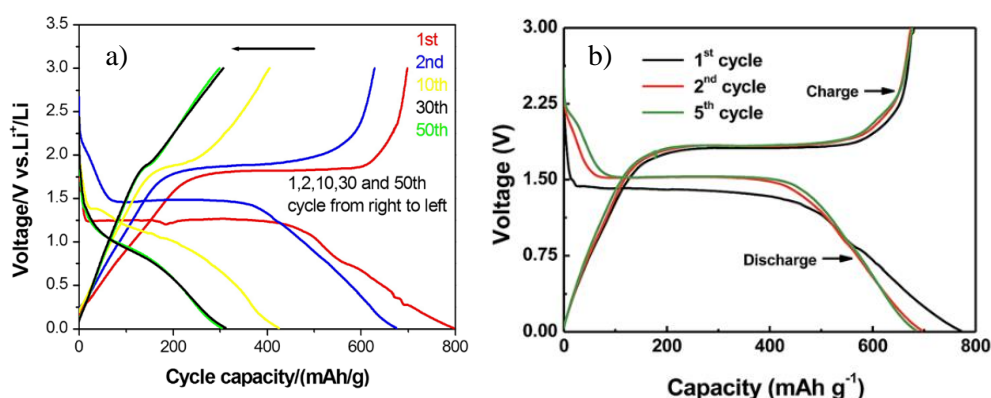


Figure 1-29 : Courbe de cyclage galvanostatique de a) FeS troilite, d'après Xue [96], et b) FeS mackinawite, d'après Meng [97].

Cependant, il est intéressant de noter que la morphologie des particules de FeS joue un rôle très important sur les performances de ce composé. La synthèse de micro plaquettes de mackinawite permet d'obtenir de meilleures rétentions de capacité que des micro-sphères de mackinawite, même dans un électrolyte de type LP30 (Figure 1-30).

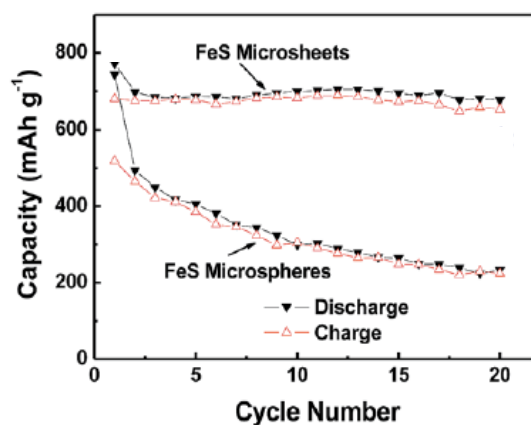


Figure 1-30 : Evolution de la capacité au cours du cyclage pour des micro-feuillets ou sphères de mackinawite, d'après Meng [97].

Il n'existe pas à notre connaissance de recherches concernant l'impact de l'électrolyte sur la réversibilité d'un tel système.

Aussi, les principales avancées concernant les sulfures résident en la meilleure compréhension de leurs mécanismes redox, et en l'amélioration de leur performance via la

réduction de leur taille ou le contrôle de leur morphologie. Le choix de l'électrolyte reste crucial, mais cette problématique n'a pas changé depuis 50 ans. L'utilisation d'électrolyte à base d'éthers permet d'améliorer la rétention de capacité de tels systèmes. La formation de polysulfures au cours des processus de conversion explique très probablement ces observations. Contrairement aux sulfures lamellaires, les processus de conversion des sulfures 3D s'effectuent au-dessus de 1V vs Li^+/Li . Ainsi en configuration cellule complète face à une électrode positive, la formation de la SEI n'a pas lieu.

4.3. Les oxysulfures

La famille des oxysulfures est une famille qu'on peut qualifier d'exotique. L'état d'oxydation du soufre (-II) au sein de ces composés est thermodynamiquement peu favorable. En présence d'oxygène, le soufre tend à s'oxyder et prendre des formes bien plus stables telles que SO_4^{2-} ou SO_3^- . Pourtant, ces matériaux existent à l'état naturel : la kermesite $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ [98] ou encore la sarabauite $\text{CaSb}_{10}\text{S}_6\text{O}_{10}$ [99] sont des minéraux bien connus et utilisés depuis des siècles pour leur propriété colorante, en cosmétique par exemple [100]. Aujourd'hui les oxysulfures sont principalement étudiés pour leurs propriétés photocatalytiques [101], supraconductrices [102] ou de semi-conducteurs pour des applications photovoltaïques [103]. La difficulté à les synthétiser (synthèses en tube scellé à très haute température, typiquement 1000°C pendant plusieurs jours), mais également leur masse importante (les oxysulfures sont composés d'au moins deux métaux de transition et/ou lanthanides) peut expliquer leurs rares applications dans les systèmes Li-ion. Cependant ces composés présentent des conductivités électroniques et ioniques intéressantes [104],[105] et pour la plupart une structure bidimensionnelle qui pourrait favoriser la diffusion d'ion lithium. La présence simultanée de sulfure et d'oxyde au sein d'un même composé ouvre la voie à des possibilités de modulation très intéressante. Pour les composés lamellaires en particulier, le nombre de couches, la nature des métaux de transition en jeux, pourraient permettre de moduler et contrôler les propriétés du matériau.

Dans cette partie nous présenterons trois composés illustrant ces possibilités :

- l'oxysulfure $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ de H. Takagi [106] : qui insère réversiblement et de manière topotactique deux ions lithiums.

- l'oxysulfure $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-\beta}\text{S}_{m+1}$. En contrôlant le nombre de couches de sulfures de cuivre au sein de ce composé, l'équipe de C. Grey [107] réussit à moduler les potentiels redox mais également la capacité du matériau.
- et l'oxysulfure TiS_xO_y . La substitution du soufre par l'oxygène entraîne l'oxydation du soufre S^{2-} en paire disulfure $(\text{S}_2)^{2-}$ qui participe alors au processus redox, augmentant la capacité du matériau.

L'oxysulfure $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$

Le composé $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ présente une structure de type Ruddlesden-Popper (structure pérovskite en feuillets), composée de doubles feuillets de $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2+}$ et des feuillets de $\text{Y}_2\text{S}_2^{2-}$. L'intercalation de Li [106], Na [108] et K [109] au sein du composé $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ a été particulièrement étudiée ces dernières années. Au sein de cette structure, le lithium s'insère au niveau des feuillets d'oxyde de titane sur des sites de coordinance 4 selon une géométrie plan carré. Lors de l'intercalation du lithium, le cristal évolue depuis une phase tétragonale vers une phase orthorhombique (pour $\text{Li} \approx 1$) puis repasse à une phase tétragonale à haute lithiation ($\text{Li} \approx 2$) [110] (les structures de $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ lithiée et non lithiée sont représentées Figure 1-31).

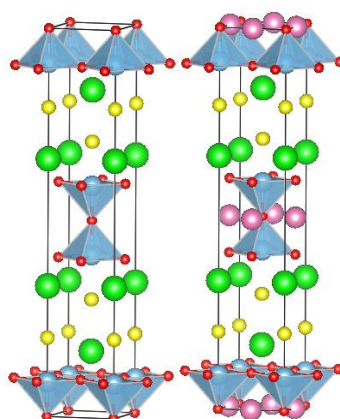
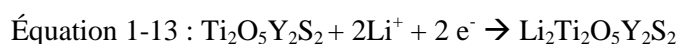


Figure 1-31 : Structures cristallographiques de $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ (à gauche) et $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ (à droite), avec en bleu Ti, en rouge : O, en vert : Y, en jaune : S et en rose : Li.

Testé comme matériau d'électrode négative, le composé $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ présente une capacité spécifique de 130 mAh/g à C/50 avec un potentiel moyen de 0,85 V vs Li^+/Li entre 0,05 et 3 V vs Li^+/Li . Les courbes galvanostatiques du second cycle sont représentées Figure 1-32. Les mécanismes d'insertion du lithium au sein de l'oxysulfure $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$ sont réversibles, avec une très bonne rétention de capacité au cours du temps mais à faible régime.

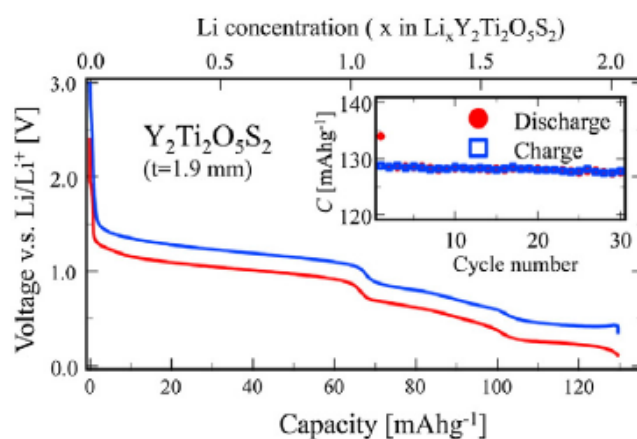


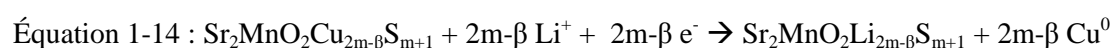
Figure 1-32 : Courbes de décharge du composé $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Y}_2\text{S}_2$

L'oxysulfure $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-\beta}\text{S}_{m+1}$

La

Figure 1-33 représente la structure cristallographie du composé $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-\beta}\text{S}_{m+1}$. Ce composé présente des feuillets dérivés d'une structure antifuorine $\text{Cu}_2\text{S}_2^{n-}$, séparées par des feuillets de Sr_2MnO_2 de type pérovskite où le métal Mn se place en environnement plan carré d'oxygènes. Ce composé présente un déficit en cuivre ($\beta = 0,5$) et le nombre de feuillets de sulfures de cuivre $\text{Cu}_2\text{S}_2^{2-}$ varie de 1 à 3 ($= m$).

Le cuivre au sein de cette structure peut être déplacé c'est-à-dire remplacé électrochimiquement et de manière topotactique par le lithium [111], [107], [112].



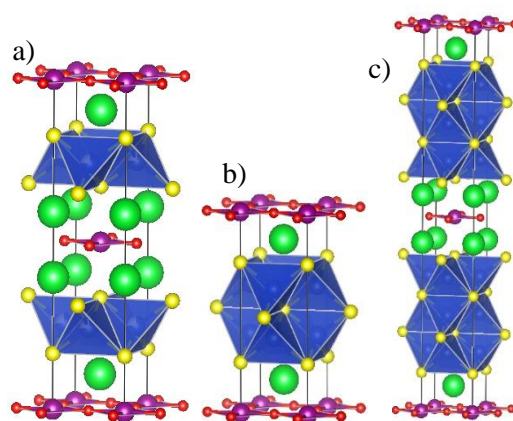


Figure 1-33 : Structure cristallographique du composé $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-\beta}\text{S}_{m+1}$ avec a) $m=1$: un feuillet de $\text{Cu}_2\text{S}_2^{2-}$, b) $m=2$: deux feuillets de $\text{Cu}_2\text{S}_2^{2-}$ et c) $m=3$: trois feuillets de $\text{Cu}_2\text{S}_2^{2-}$. Avec en rouge : O, en jaune : S, en vert Sr, en violet Mn et en bleu : Cu.

Au cours de ces processus réversibles d'insertion du lithium et d'extrusion du Cu, le cuivre tend à se réduire en Cu^0 et former des dendrites [113], comme pour les sulfures de cuivres Cu_2S et CuS . Les courbes de cyclage galvanostatique pour chacun des composés $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-\beta}\text{S}_{m+1}$ sont représentés Figure 1-34. Plusieurs observations peuvent être faites concernant ces courbes :

- le nombre de feuillets de $\text{Cu}_2\text{S}_2^{2-}$ a un impact direct sur le potentiel d'insertion du lithium lors de la décharge : plus m est important et plus le potentiel est élevé.
- L'allure des courbes galvanostatiques de ces matériaux est très similaire à celle de Cu_2S : les mécanismes à l'origine du cyclage sont en effet très proches.
- La présence de feuillets d'oxydes plans et rigides permet d'améliorer la cyclabilité du matériau : la rétention de capacité étant meilleure qu'avec Cu_2S . En effet, la structure 3D de Cu_2S est moins propice à l'insertion réversible de lithium, alors qu'une structure lamellaire facilite le passage du lithium, limitant la destruction de la structure au cours des cycles.

Ainsi, la structure du composé ainsi que la nature des différents feuillets qui le composent, permettent de contrôler et moduler les propriétés électrochimiques du matériau. Les feuillets

d'oxydes apportent la rigidité nécessaire à la structure ce qui limite la pulvérisation du matériau, tandis que les feuillets de sulfures apportent la capacité spécifique (importante pour une telle masse molaire). L'électrolyte utilisé au cours de cette étude est composé de carbonate (LP30). Il pourrait ici être intéressant de changer la nature de l'électrolyte par des éthers, et comparer les performances obtenues.

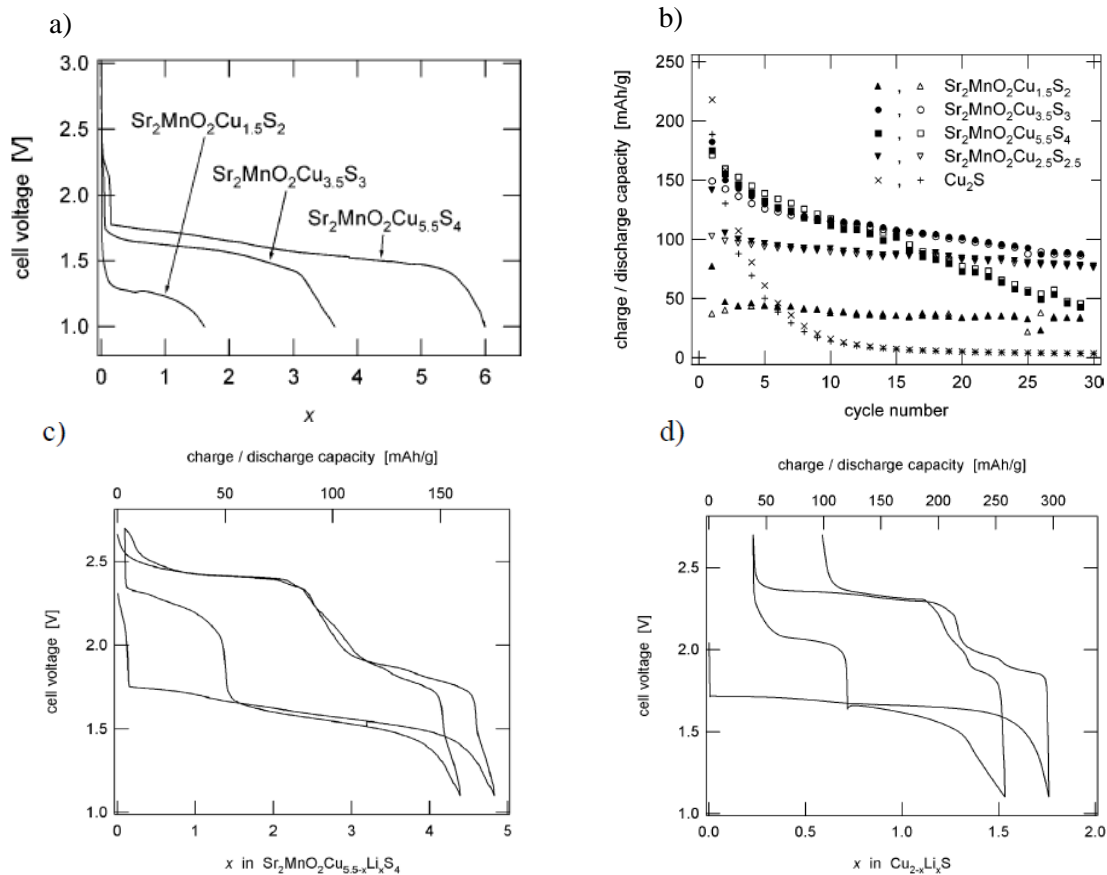
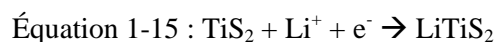


Figure 1-34 : (a) Courbes galvanostatiques des composés $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-\beta}\text{S}_{m+1}$ au cours de la première décharge, en fonction du nombre de lithium, (b) évolution de la capacité au cours des cycles, (c) courbes galvanostatiques du composé $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{5.5}\text{S}_4$ et (d) du composé Cu_2S , d'après Grey [111].

TiS_xO_y

Comme nous avons pu le voir, le composé TiS_2 est un sulfure lamellaire. Si son utilisation est limitée au mécanisme d'intercalation (équation suivante), un seul lithium peut être inséré, réduisant sa capacité.



Ce sulfure fut dans les années 80 l'un des premiers matériaux envisagés pour les microbatteries au lithium [114]. Obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par pulvérisation cathodique, ces couches minces amorphes présentaient systématiquement une pollution en oxygène : formant ainsi le composé : TiS_xO_y . L'incorporation d'oxygène provient de la contamination de la chambre de dépôt et de la cible (eau adsorbée) et de la forte affinité du titane – oxygène. La réaction $2\text{S}^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{S}_2)^{2-} + \text{O}^{2-}$ permet aux paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$ de participer au processus redox lors de l'insertion du lithium et ainsi d'augmenter la capacité spécifique des couches minces [115]. La Figure 1-35 représente les courbes galvanostatiques au cours des deux premiers cycles d'une cellule $\text{Li}/\text{TiS}_x\text{O}_y$. Plus d'un lithium par métal de transition est inséré.

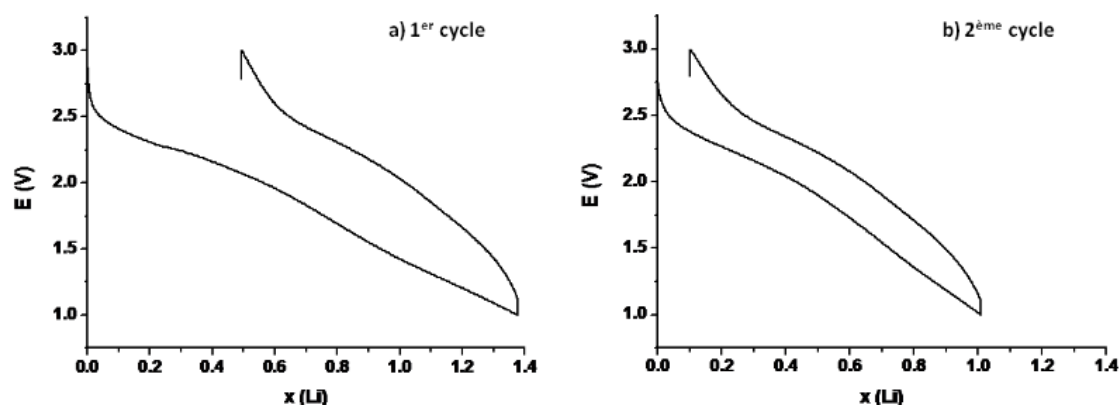


Figure 1-35 : Courbes galvanostatique au cours des deux premiers cycles d'une cellule $\text{Li}/\text{TiS}_x\text{O}_y$ sous une densité de courant de $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. TiS_xO_y est sous la forme de couche mince de 100 nm. D'après Fleutot [116].

Ainsi l'utilisation d'oxysulfures en tant que matériaux d'électrode est possible. Des mécanismes d'intercalation ont même lieu au cours de l'insertion de lithium au sein de ces composés.

Lorsque le métal de transition qui entre en jeu dans les processus redox est lié au soufre ($\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-\beta}\text{S}_{m+1}$) des capacités importantes sont obtenues. Mais la présence du soufre limite très certainement les potentiels atteignables, lorsque le métal de transition qui participe au processus redox y est lié. Le soufre est moins électronégatif que l'oxygène, ses orbitales sp sont plus hautes en énergie ce qui entraîne une meilleure hybridation des AO t_{2g}/e_g des métaux de transition. Ceci résulte en une diminution du potentiel redox. En contrepartie, le soufre est

plus polarisable que l'oxygène, les conductivités ioniques sont donc meilleures, facilitant le passage des ions lithiums au sein de la structure. La présence de l'oxygène permet de rigidifier la structure, limiter son expansion volumique, et peut également, dans le cas de TiS_xO_y , augmenter la capacité en oxydant une partie du soufre. Cette famille de composés mérite donc l'attention des chercheurs. L'exploration de nouvelles phases moins lourdes d'oxysulfures, composées d'un seul métal et à la synthèse moins contraignante reste cependant nécessaire.

4.4. Conclusions

En conclusion les sulfures présentent avant tout une importante capacité d'insertion, due à l'insertion d'au moins un lithium par métal de transition suivant un mécanisme de conversion. Leur potentiel, relativement haut en comparaison avec le graphite, leur permet tout de même d'être utilisés comme matériaux d'électrode négative. Leur force reste leurs importantes conductivités électroniques et ioniques qui en font de bons candidats pour des applications de puissance.

Le contrôle de leur morphologie et la réduction de leur taille permet de gagner en réversibilité. Cependant ces composés souffrent toujours de problèmes d'hystérésis en potentiel, et d'extra-capacité à la première décharge, ce qui limite fortement leur application à l'échelle industrielle.

La meilleure compréhension des mécanismes rédox des systèmes Li/S a permis de mieux appréhender le choix et le rôle de l'électrolyte dans les mécanismes de conversion. En particulier, l'utilisation d'électrolyte à base d'éthers permet d'améliorer fortement la réversibilité des sulfures.

Les sulfures amorphes présentent une vraie potentialité en ce que leur réduction n'entraîne pas la formation de polysulfures de lithium : la solubilité de l'électrode n'est donc pas à craindre.

La famille des oxysulfures, peu explorée pour des applications Li-ion, présente néanmoins un intérêt. La structure lamellaire des oxysulfures permet l'intercalation réversible du lithium. L'oxygène assure un rôle de stabilisant en rigidifiant la structure, tandis que le soufre apporte

une meilleure diffusion du lithium et la capacité au composé. L'exploration de nouvelles phases d'oxysulfures moins lourdes, et à la synthèse moins contraignante pourrait porter cette famille.

5. Objectifs de ces travaux de recherche

Ces travaux de recherche se sont présentés initialement comme une étude exploratoire de nouvelles phases de sulfures et d'oxysulfures pour systèmes au lithium. Le choix d'éléments peu chers tels que le fer et le cuivre s'est imposé ainsi que l'utilisation de méthodes de synthèse facilement industrialisables telles que la synthèse par broyage planétaire et hydrothermale.

Nous présentons ici l'étude de deux composés originaux : un sulfure 3D de cuivre et de fer : la bornite Cu_5FeS_4 et un hydroxysulfure lamellaire LiOHFeS . Ces composés, n'ont à notre connaissance jamais été étudiés en tant que matériaux d'électrode. Dans les chapitres suivants, nous mettrons en avant leur potentialité en tant que matériaux d'électrode négative. Couplés au *bon* électrolyte, ces composés présentent d'intéressantes capacités en charge rapide et de bonnes cyclabilités. Leurs synthèses seront présentées, ainsi que leurs propriétés électrochimiques. Aussi, l'étude des mécanismes redox à l'origine de l'insertion du lithium sera faite.

Chapitre 2 : Etude de Cu_5FeS_4 : synthèse, propriétés électrochimiques et mécanisme d'intercalation du lithium

1. Introduction.....	75
2. La bornite Cu_5FeS_4 : étude bibliographique	76
2.1. Structures cristallographiques et propriétés.....	76
2.2. Potentialités en tant que matériau d'électrode	78
3. Synthèse et propriétés électrochimiques	80
3.1. Mécanosynthèse et recuit	80
3.2. Signature électrochimique et impact de l'électrolyte	85
4. Mécanismes d'intercalation	89
4.1. Durant la première décharge	89
4.2. Durant la première charge	98
5. Conclusions.....	100

1. Introduction

Décrite pour la première fois par le minéralogiste allemand Wilhelm Karl Ritter von Haidinger en 1875, la bornite est un minéral appartenant à la famille des sulfures de fer et de cuivre [117]. Son nom est tiré du minéralogiste autrichien Ignaz von Born, à qui Ritter von Haidinger dédia sa découverte.

Les toutes premières recherches concernant ce composé ont d'abord porté sur la résolution de sa structure, thermo-dépendante, travaux principalement réalisés par Morimoto [118] au début des années 60. Ce polymorphisme confère à la bornite des propriétés intéressantes en terme de magnétisme [119] ou encore de conductivité électronique et ionique [120]. En particulier, la bornite peut présenter à la fois des propriétés de semi-conducteur de type p ou de type n, selon la température et donc selon sa structure [121]. Actuellement, la bornite a principalement été étudiée pour ses propriétés thermoélectriques (facteur de mérite adimensionnel compris entre 0,3 et 0,55 à 543 K) [122].

Il est cependant intéressant de noter que des travaux réalisés par Shemilt [120] en 1978 ont pu montrer la désinsertion réversible du cuivre au sein de la bornite. Mis face à du cuivre métallique, en milieu aqueux, la bornite peut cycliser réversiblement sur deux atomes de cuivre [123], [124]. Pourtant, ces travaux n'ont, à notre connaissance, pas été continués, et aucune application au système batterie au lithium n'a été proposée.

Ainsi, dans ce chapitre, nous proposons l'étude de la bornite en tant que matériau d'électrode pour batterie au lithium. Tout d'abord, nous présenterons ce sulfure, sa structure et les propriétés qui en font un matériau intéressant pour une telle application. La synthèse de ce composé sera décrite dans un second temps, ainsi que ses propriétés électrochimiques en tant que matériau d'électrode positive, face à du lithium métal. Nous verrons l'importance du choix de l'électrolyte sur les performances du matériau. Enfin, nous clôturerons ce chapitre par une étude des mécanismes d'insertion du lithium.

2. La bornite Cu_5FeS_4 : étude bibliographique

2.1. Structures cristallographiques et propriétés

Structures cristallographiques

La bornite de composition Cu_5FeS_4 cristallise selon trois structures thermodynamiques : une phase cubique haute température ($T > 543 \text{ K}$), cubique intermédiaire ($473 \text{ K} < T < 543 \text{ K}$) et une phase orthorhombique basse température ($T < 473 \text{ K}$) [118],[125],[126]. A haute température, la bornite présente un système cristallin cubique type antifuorine (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) qui peut être écrit avec la formule $\text{Cu}_5\text{Fe}\square_2\text{S}_4$ (avec \square représentant une lacune). Les atomes de soufre occupent les sites d'un empilement cubique faces centrées, tandis que l'atome de fer, les 5 atomes de cuivre et deux lacunes occupent de manière aléatoire les 8 sites tétraédriques. En dessous de 543 K , une mise en ordre des sites cationiques s'opère : des clusters de lacunes et des clusters métalliques se forment. Entre 473 K et 543 K elle cristallise en une superstructure cubique pouvant être décrite par deux sous cellules M1 (type antifuorine) et M2 (type blende). Dans la cellule M1, tous les sites tétraédriques sont aléatoirement occupés par le fer et le cuivre. Tandis que la cellule M2 présente la moitié de ses sites tétraédrique occupés par le cuivre. A température ambiante, l'alternance de quatre cellules (2M1 et 2M2) forme une phase orthorhombique (groupe d'espace Pbca). Ces structures sont représentées Figure 2-1 d'après les travaux de Qiu *et al.* [127]. La densité calculée de la bornite orthorhombique est de $5,09 \text{ g/cm}^3$.

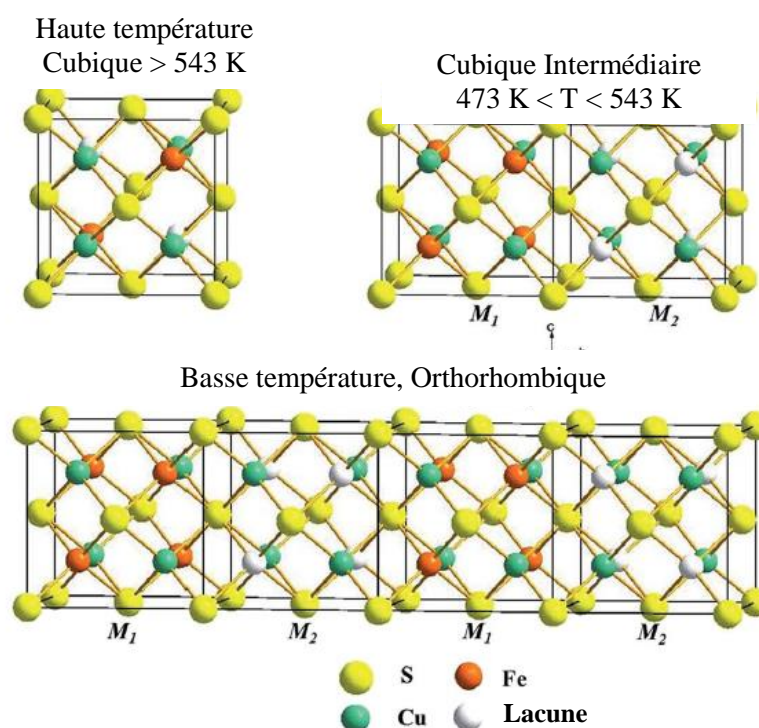


Figure 2-1 : Structures cristallographiques de la bornite en fonction de la température d'après Qiu *et al.* [127] : cubique haute température ($T > 543 \text{ K}$), cubique intermédiaire ($473 < T < 543 \text{ K}$) et orthorhombique basse température ($T < 473 \text{ K}$).

Propriétés intrinsèques

Au sein de $\text{Cu}_5\text{Fe}\square_2\text{S}_4$, le cuivre est monovalent (orbitales d pleines d^{10}) et le fer est trivalent (d^5 , en configuration électronique haut spin $e^2t_2^3$) [128].

La bornite présente des propriétés de semi-conducteur de type p (gap 0.86 eV) et n (gap 1 eV) selon sa structure, respectivement cubique haute température et orthorhombique basse température [121]. Sa conductivité électronique à 300 K est comprise entre $5 \cdot 10^{-2}$ et $15 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ selon les articles, avec un nombre de porteurs de charges de $1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [129], [123]. Ce nombre de porteurs de charge peut être augmenté d'un facteur 100 pour une composition sur-stœchiométrique en cuivre.

La présence simultanée de lacunes et d'ions monovalents (Cu^+) est un critère très favorable à une bonne mobilité ionique. Shemilt [123] montre en particulier que la conductivité ionique de la bornite dépend du nombre de cuivre en excès, et diminue à l'approche de la stœchiométrie. A la stœchiométrie, la conductivité ionique de la bornite

avoisine les $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ à 443 K, et peut être multipliée par 10 pour une composition en sur-stœchiométrie en cuivre de $\text{Cu}_{5,43}\text{Fe}_{1,09}\text{S}_4$. Cette conductivité ionique a été principalement attribuée à la mobilité des ions Cu^+ . Shemilt met également en avant la désinsertion électrochimique réversible de deux atomes de cuivre au sein de ce sulfure, menant à de l'idaïte : Cu_3FeS_4 . La Figure 2-2 représente la courbe galvanostatique correspondante, avec Cu_5FeS_4 mis face à du cuivre métallique en milieu aqueux.

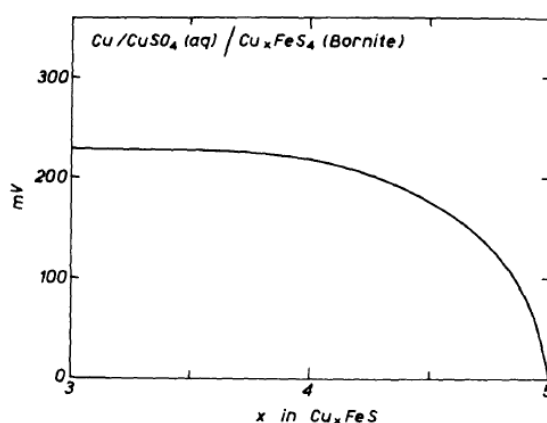
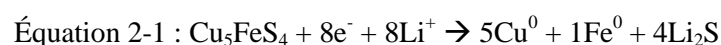


Figure 2-2 : Evolution du potentiel en fonction de la composition en Cu, au sein du composé Cu_5FeS_4 , d'après Steele [124].

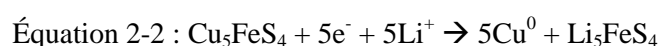
2.2. Potentialités en tant que matériau d'électrode

Aux vues des degrés d'oxydation du fer et du cuivre au sein de la bornite, une réduction électrochimique totale de $\text{Cu}_5^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_4$ face à du lithium métal peut impliquer a priori un nombre maximum de 8 électrons selon l'équation suivante :



La capacité spécifique théorique correspondante serait alors de 427 mAh/g, selon un mécanisme de conversion totale.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, certains composés au cuivre, présentant une forte mobilité des ions Cu^+ au sein de leur structure, peuvent se réduire selon un mécanisme de déplacement. Dans ce cas de figure, la bornite pourrait ainsi se réduire électro-chimiquement sur 5 lithiums selon l'équation suivante :



La capacité spécifique théorique correspondante serait alors de 267 mAh/g selon un mécanisme de déplacement total du cuivre.

Les potentiels redox attendus pour de telles réactions se placent entre 1,75 V et 1,5 V vs Li^+/Li , si on se base sur les potentiels des couples redox Cu^+/Cu et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$ de sulfures de cuivre et de fer référencés dans la littérature (cf Chapitre 1 Bibliographique Partie 3).

Nous avons répertorié au sein d'un tableau les différentes caractéristiques de la bornite mais également celles de composés d'intérêts tels que Cu_2S , FeS , CuS ou FeS_2 . La capacité, le potentiel redox, la conductivité ionique et électronique y sont entre autres rappelés.

Matériaux	FeS_2	FeS	Cu_2S	CuS	Cu_5FeS_4
Potentiel ^a (V vs Li^+/Li)	1,6	1,6	1,9	1,9	Possibilité : 1,5-1,75
Capacité (mAh/g) ^b	890	600	340	560	Théorique : 427 ; 267
Conductivité électronique (S/cm)	15	-	-	10^3	$5 - 15 \cdot 10^{-2}$
Solubilité	Li_2S	Li_2S	Li_2S	Li_2S	?
Densité cristallographique (g/cm^3)	5,0	4,7	5,6	4,6	5,1

Tableau 2-1 : Caractéristiques de différents composés sulfures de cuivre et de fer ainsi que du composé bornite. a. Potentiel d'intercalation du lithium, b. Capacité de première décharge.

Ainsi, la bornite présente plusieurs caractéristiques attractives qui pourraient en faire un matériau d'électrode négative intéressant à étudier :

- Malgré son importante masse molaire, sa capacité théorique d'insertion reste très importante : 427 mAh/g dans le cas d'un mécanisme de conversion, et 267 mAh/g dans le cas d'un mécanisme de déplacement.
- Sa densité cristallographique est également élevée : $5,1 \text{ g}/\text{cm}^3$ contre $3,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ pour le LTO, par exemple.
- Et enfin la bornite présente une bonne conductivité électronique et ionique. La grande mobilité du cuivre pourrait favoriser l'insertion de lithium.

3. Synthèse et propriétés électrochimiques

3.1. Mécanosynthèse et recuit

Méthodes de synthèse

De multiples méthodes de synthèse de la bornite ont été reportées dans la littérature, telles que la synthèse par reflux [121], [130], en ampoules scellées [127], [131] ou encore par broyage mécanique [122].

La méthode par reflux permet la synthèse nanométrique de Cu_5FeS_4 . Le ratio Fe/Cu/S établi lors de la synthèse permet un contrôle de la structure de la bornite (cubique ou orthorhombique) [121]. Cependant, cette méthode de synthèse serait difficilement extensible ou industrialisable car il fait entrer en jeux des solvants toxiques et inflammables (tétrahydrofurane, éthylène glycol ...) et le composé obtenu s'accompagne de diverses impuretés (chalcocite, chalcopyrite, digénite).

La méthode en ampoule scellée sous vide nécessite de hautes températures (températures supérieures ou égale à 1000 K imposées pendant plusieurs dizaines d'heures). La présence récurrente d'impuretés de Cu_2S force l'ajout d'étapes de recuit (de plusieurs jours) avant l'obtention de la phase pure de bornite orthorhombique.

La méthode par mécanosynthèse n'a été proposée, à notre connaissance, que par l'équipe de Vaqueiro *et al.* [122]. Elle présenterait l'avantage d'obtenir après broyage de plusieurs dizaines d'heures sous atmosphère inerte et recuit à 820 K une phase pure de bornite orthorhombique [132]. Aussi, cette voie de synthèse a été choisie pour la suite de ces travaux de recherche.

Définition et description de la mécanosynthèse

La mécanochimie se définit comme la transformation chimique et physico-chimique de substances (à tout état d'agrégation), par effet d'une énergie mécanique [133]. Aussi, la mécanosynthèse consiste en un broyage de poudres (à sec ou en suspension) placées dans un bol en présence de billes de broyage. Les billes et le bol sont composés d'un matériau dur et dense typiquement : de l'agate, de l'acier, ou de la zircone. La mise en rotation du système bol/billes/poudres (vitesse pouvant atteindre les 1000 tpm) peut s'effectuer selon un

mouvement dépendant du type de broyeur : vibrationnel, orbitalaire, planétaire etc (Figure 2-3). Lors du broyage, le mouvement perpétuel des billes apporte l'énergie nécessaire à la création d'un mélange intime des précurseurs et entraîne la formation de nouvelles phases selon des réactions chimiques et physico-chimiques [134].

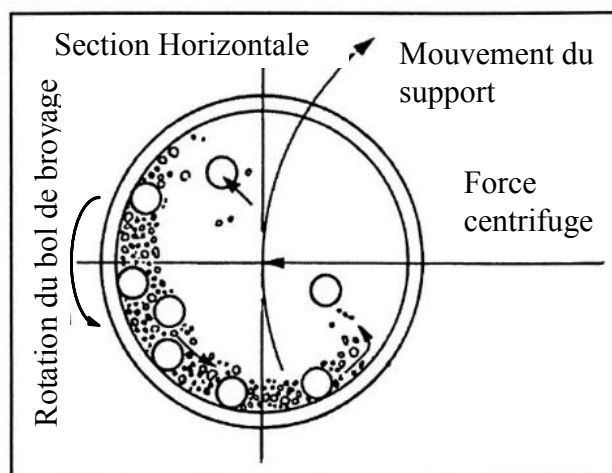


Figure 2-3 : Principe de la mécanosynthèse, d'après Suryanarayana *et al.* [134].

La mécanosynthèse permet d'augmenter la cinétique de réaction chimique : elle génère de nouvelles surfaces de contact et réduit la taille des particules des différents réactifs. Cette fracturation brutale et l'écrasement des grains engendrent cependant une augmentation de la densité de défauts structuraux (Figure 2-4), et la pollution des composés par les éléments constituant le bol et les billes.

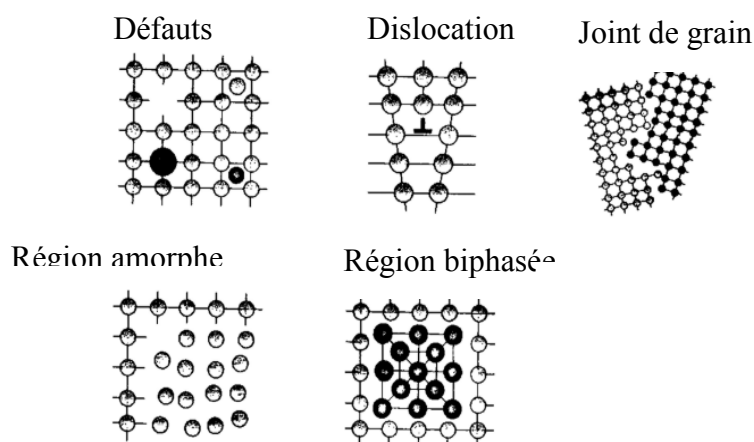


Figure 2-4 : Types de défauts créés par la mécanosynthèse, d'après Baláz *et al.* [133].

Cette voie de synthèse s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique, rendant son utilisation facile et adaptable à l'échelle industrielle. Historiquement utilisée pour l'élaboration de superalliages à dispersion d'oxyde, la mécanosynthèse permet de synthétiser de nombreuses sortes de matériaux : oxydes, sulfures, séléniures, carbures, nitrures et siliciures [134]. Aussi, la méthode semble tout à fait adaptée à la synthèse de sulfures de fer et de cuivre telle que la bornite, comme le montrent Vaqueiro *et al.* [122].

En particulier, ces derniers synthétisent la bornite avec l'aide de précurseurs métalliques Fe, S, Cu, introduits en quantité stœchiométrique dans un bol en inox, sous atmosphère inerte. Deux séquences de rotation planétaire sont effectuées à 500 tpm de 20h chacune. La poudre est ensuite pressée à chaud pendant 30 min à 550 °C, à une pression de 110MPa sous flux d'azote.

Durant cette étude nous nous sommes intéressés uniquement à l'influence de la durée de broyage et de la température de recuit sur la cristallinité et la pureté du composé obtenu. L'objectif étant de réduire le temps de broyage mais également la température de recuit. Le broyage a également été effectué sous air. Les paramètres tels que : la nature du bol, des billes, le nombre de billes employées et leur taille, la température, l'atmosphère, le ratio volumique billes/poudre ont été fixés comme décrit dans le protocole expérimental.

Protocole expérimental

Les précurseurs Fe, S et Cu sont introduits suivant la stœchiométrie molaire 1 : 4 : 5 respectivement au sein d'un bol en inox de 80 mL sous air. 20 billes en inox de 10 mm de diamètres sont y introduites. La poudre est broyée avec l'aide d'un Fritsch Pulvérisette 7 selon un mouvement type planétaire. La durée de broyage est optimisée pour une vitesse de rotation de 500 tpm et une quantité de poudre de 8g.

Le broyage est suivi d'un recuit en température sous gaz inerte (typiquement azote). Le temps de recuit est fixé à 2h suivant une rampe de montée en température de 5 K/min et une descente en température est effectuée selon l'inertie du four. La température de recuit est optimisée. Cette étape permet d'améliorer la cristallinité du composé obtenu et d'en limiter les défauts structuraux.

Influence des paramètres de synthèse

Dans ces conditions, Cu_5FeS_4 de structure cubique haute température apparaît à partir de 2 heures de broyage en présence de CuS et de Fe et il devient pratiquement pur à partir de 10h de broyage comme on le voit sur le diagramme de diffraction des rayons-X (Figure 2-5 a)). La mécanosynthèse se fait à température ambiante, ainsi la phase thermodynamiquement stable : la bornite orthorhombique basse température devrait être obtenue. Dans cette étude, et même après stockage long, la phase cubique reste stable (résultats similaires avec ceux de Vaqueiro *et al.* [122]). L'obtention de la structure haute température est sans doute liée au désordre cristallin important associé à des petits domaines de cohérence. En effet, les poudres obtenues sont mal cristallisées comme le montrent les pics de diffraction larges, rendant difficile la distinction d'impuretés éventuelles. Les chocs permanents lors du broyage réactif ne permettent pas l'obtention d'un composé bien cristallisé, aussi une étape de recuit à température élevée est nécessaire.

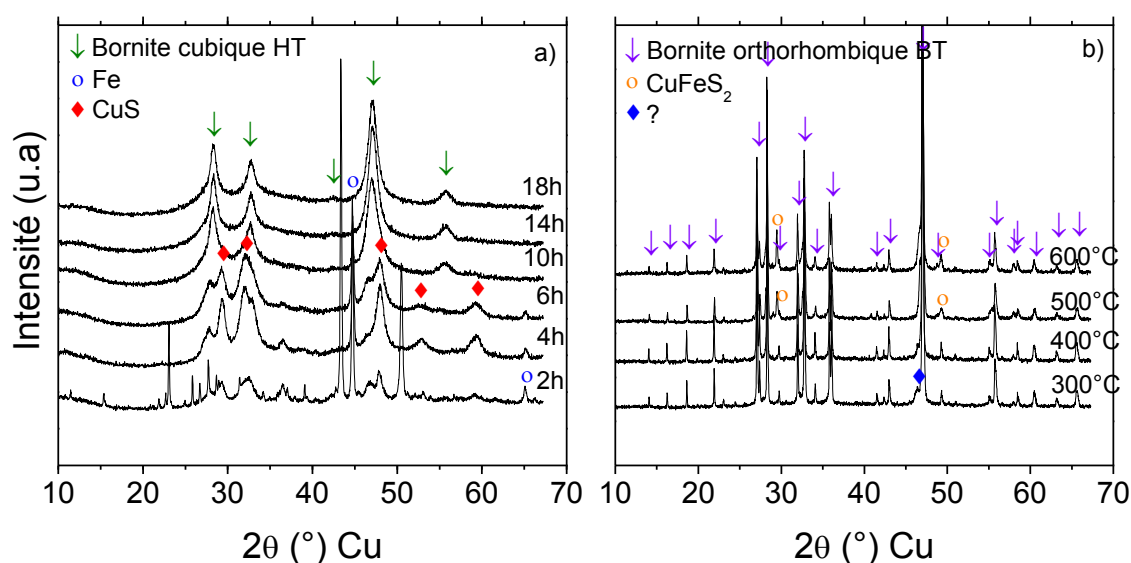
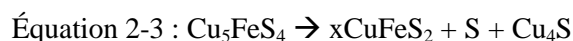


Figure 2-5 : Diffractogrammes de rayon-X : a) en fonction du temps de broyage d'un mélange de 8g de Fe, S et Cu dans un bol en inox à 500 rpm, b) en fonction de la température de recuit de Cu_5FeS_4 cubique HT pour un recuit de 2h sous argon et une rampe de 5 K/min.

Dans une seconde étape, la température de recuit a été optimisée (Figure 2-5 b)). Après recuit sous azote entre 300°C et 500°C, la phase orthorhombique basse température est obtenue. A partir de 500 °C des impuretés de chalcopysite CuFeS_2 apparaissent.

L'observation d'impureté de chalcopryrite CuFeS_2 a déjà été reportée dans la littérature lors de la synthèse à haute température de la bornite [135]. La perte de soufre à haute température entraîne la précipitation d'une phase de CuFeS_2 lors du refroidissement après synthèse. On peut proposer la réaction suivante :



Pour la suite de cette étude nous avons donc fixé les paramètres de synthèse à 14h de broyage mécanique sur 8g de poudre à 500 rpm suivi d'un recuit de 2h sous atmosphère inerte à 400°C , afin d'obtenir la phase la plus pure possible. Ainsi, la durée de broyage a été réduite par presque deux en comparaison avec la synthèse de Vaqueiro *et al.* [122].

Les paramètres de maille des composés ainsi obtenus ont été déterminés par affinement Le Bail avec l'aide du logiciel FullProf [136] : groupe d'espace Pbca. Les paramètres de maille sont $a = 10,9587 \text{ \AA}$, $b = 21,8712 \text{ \AA}$, et $c = 10,9498 \text{ \AA}$ (Figure 2-6). La composition du matériau obtenu a été vérifiée par dosage ICP (Induced Coupled Plasma) : $\text{Cu}_{4,95}\text{Fe}_{0,98}\text{S}_{3,95}$.

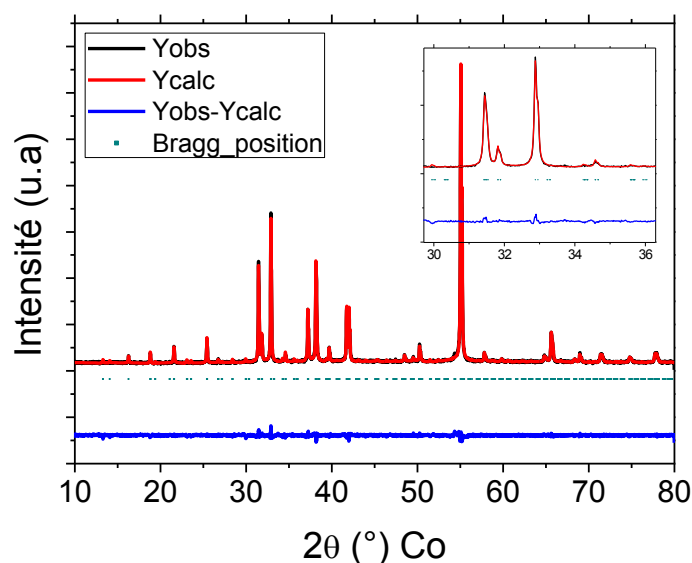


Figure 2-6 : Affinement LeBail de Cu_5FeS_4 après 14h de broyage et 2h de recuit sous atmosphère inerte à 400°C , effectué avec l'aide du logiciel Fullprof [136].

3.2. Signature électrochimique et impact de l'électrolyte

Le composé ainsi synthétisé a été caractérisé électro-chimiquement au sein d'une demi-cellule face à du lithium métal, afin de déterminer sa capacité de réaction avec le lithium.

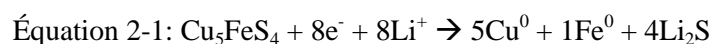
Protocol expérimental

Le composé bornite est broyé au mortier en agate avec du noir de carbone (C65 - Timcal) dans une proportion massique 80 : 20 (le matériau actif : noir de carbone). En boîte à gant, 15 - 18 mg de poudre ($10,6 - 12,7 \text{ mg/cm}^2$) est insérée dans une cellule Swagelok® en inox dont la partie interne a été isolée électriquement par une feuille de Mylar®. Deux feuilles de séparateur Whatman GF/D en fibre de verre borosilicaté sont introduites, 20 gouttes d'électrolyte sont versées pour imbiber le séparateur, et une feuille de lithium métal d'un diamètre de 8 mm aplatie sur un collecteur de courant en inox est placée dans la cellule. Un ressort est ajouté avant de fermer la cellule manuellement. Cette dernière est connectée à un potentiostat (Biologic S.A.) et des tests de charge/décharge en cyclage galvanostatique sont réalisés en C/5 (défini ici comme un régime de 0,2 lithium par heure) entre 1 V et 3 V vs Li^+/Li , en commençant dans le sens de la réduction. Ce montage est illustré en Annexe.

Cyclage galvanostatique et impact de l'électrolyte

En premier lieu, un électrolyte classique à base de carbonates a été utilisé : LP30 (LiPF_6 1 M dans un mélange équimolaire de EC : DMC).

La Figure 2-7 représente les courbes de potentiel en fonction de la capacité spécifique et du nombre d'ions lithiums échangés pour la demi-cellule $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$. Au cours du premier cycle de décharge/charge (représenté en rouge) une capacité de 380 mAh/g est atteinte, correspondant à un peu plus de 7 lithiums. Cette capacité est très proche de la capacité théorique estimée de 427 mAh/g correspondant à 8 lithiums. La réduction du fer et du cuivre au sein de la bornite semble s'effectuer quasi totalement, toujours selon l'équation globale suivante :



Trois principaux plateaux sont observés lors de la première décharge : à 1,8 V, 1,75 V et 1,5 V vs Li^+/Li correspondant respectivement à l'échange de 0,5 ; 3 et 3,5 lithiums. Ces

potentiels sont très proches des potentiels attendus et observés pour des sulfures de cuivre et de fer aux compositions et structures similaires.

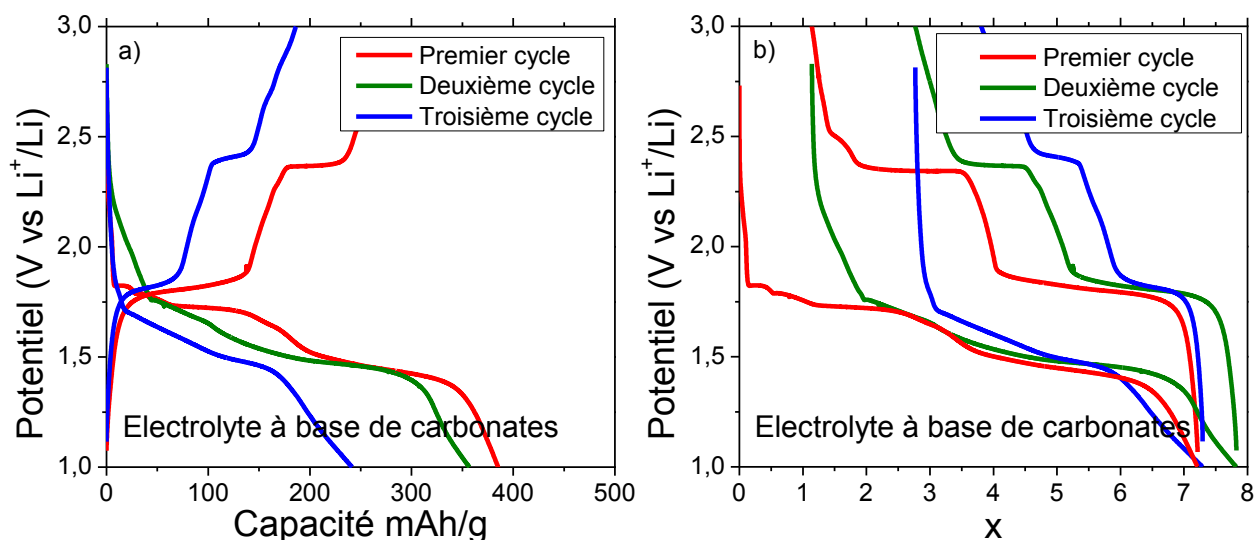


Figure 2-7 : Courbes galvanostatiques obtenues pour une cellule $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ a) en fonction de la capacité spécifique et b) du nombre de lithiums, en C/5 dans un électrolyte à base de carbonates.

On observe cependant au cours du cyclage une rapide perte de la réversibilité (traduit par une chute drastique de la capacité), et une augmentation de la polarisation. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, cette perte de cyclabilité et cette forte différence de potentiel entre la charge et la décharge sont régulièrement reportés pour les matériaux de conversion et les sulfures de métaux de transition. S'inspirant de la problématique Li/S concernant la formation de polysulfures, mais également des travaux réalisés par Jache *et al.* [137] sur l'impact des solvants éthers et carbonates sur la cyclabilité des sulfures de cuivre Cu_2S et CuS , nous avons changé la nature de l'électrolyte. En particulier, nous nous sommes tournés vers l'utilisation d'un électrolyte à base d'éthers : un mélange équimolaire DOL : DME. Le choix du sel de lithium s'est porté sur Bis(trifluorométhane) (LiTFSI). Sa dissociation importante dans les éthers permet d'offrir de bonnes conductivités ioniques, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 20°C [138]. LiPF_6 , plus couramment utilisé dans les systèmes Li-ion reste peu soluble dans les éthers [139], mais également moins stable thermiquement et face à l'hydrolyse. Il est cependant important de garder en tête la réactivité de tels sels vis-à-vis de l'aluminium et de l'acier inoxydable

(collecteurs de courants classiques). LiTFSI dissout l'aluminium à 3,55 V vs Li^+/Li [140]. Également, le potentiel d'oxydation du dioxolane (DOL) est autour de 3,5 V face à du lithium métal. Aussi, l'utilisation de LiTFSI et du DOL reste judicieuse uniquement à bas potentiel. Dans le cadre de notre étude en demi-cellule face à du lithium, nous nous plaçons dans cette fenêtre. Pour la suite de ces travaux nous nous tournerons vers l'utilisation d'un mélange d'éthers DOL : DME équivolumique et d'un sel LiTFSI à 1M.

La Figure 2-8 représente les courbes de cyclage galvanostatique de la cellule $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ dans un mélange LiTFSI 1M dans DOL : DME en fonction de la capacité spécifique et du nombre de lithiums intercalés. Au cours du premier cycle (représenté en rouge) une capacité de 425 mAh/g est atteinte, correspondant à très exactement 8 lithiums. On retrouve une parfaite réversibilité au cours du cyclage. Les plateaux au cours de la décharge se positionnent sensiblement aux mêmes potentiels quel que soit l'électrolyte employé. En charge cependant, le deuxième plateau à 2,45 V pour un électrolyte à base de carbonate se retrouve abaissé à 2,0 V vs Li^+/Li avec un électrolyte à base d'éthers. L'utilisation d'éthers permet d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire à cette dernière étape d'oxydation. Nous verrons dans la suite à quelle réaction d'oxydation correspond ce plateau, et nous émettrons des hypothèses quant à cette diminution de potentiel.

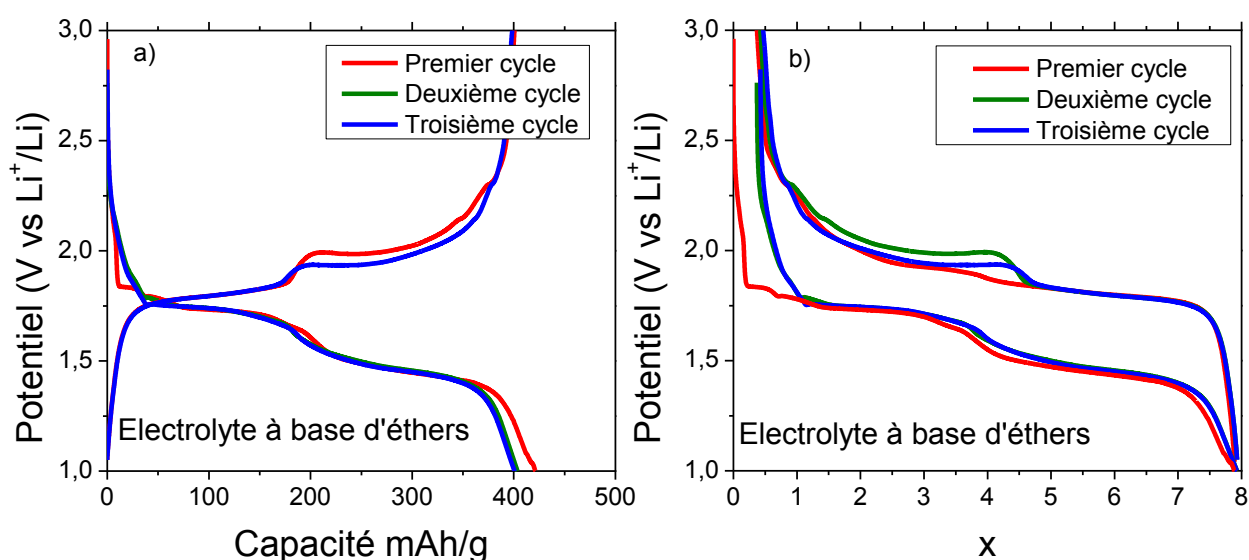


Figure 2-8 : Courbes galvanostatiques obtenues pour une cellule $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ a) en fonction de la capacité spécifique et b) du nombre de lithiums, en C/5 dans un électrolyte à base d'éthers.

La Figure 2-9 retrace l'évolution de la capacité (en charge/décharge) au cours du cyclage et en fonction de la densité de courant appliquée au système $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$. Avec un électrolyte à base de carbonates, une rapide diminution de la capacité est observée au bout de 10 cycles : une baisse drastique de plus de 90% par rapport à la capacité initiale. Ce phénomène n'est pas observé avec l'électrolyte à base d'éthers, une capacité constante de 400 mAh/g est obtenue après 40 cycles. En charge rapide, l'utilisation d'un électrolyte à base d'éthers se révèle très avantageuse. Une capacité de 200 mAh/g est obtenue pour une charge en 5C (1 lithium en 12 min), soit 50 % de la capacité obtenue pour une charge en C/5 (5h).

On peut noter aux régimes les plus lents C/2 et C, une capacité de charge plus importante qu'en décharge, Figure 2-9b), avec un électrolyte à base d'éthers. Ce phénomène est également observé dans le cas des batteries Li-S où il est associé au mécanisme de navette redox [141] (cf. Chapitre 1 Bibliographie des systèmes Li-S). La formation de polysulfures de lithium au cours des cycles de charge/décharge de la bornite pourrait ainsi expliquer ces différences de rendement coulombiques dans notre cas.

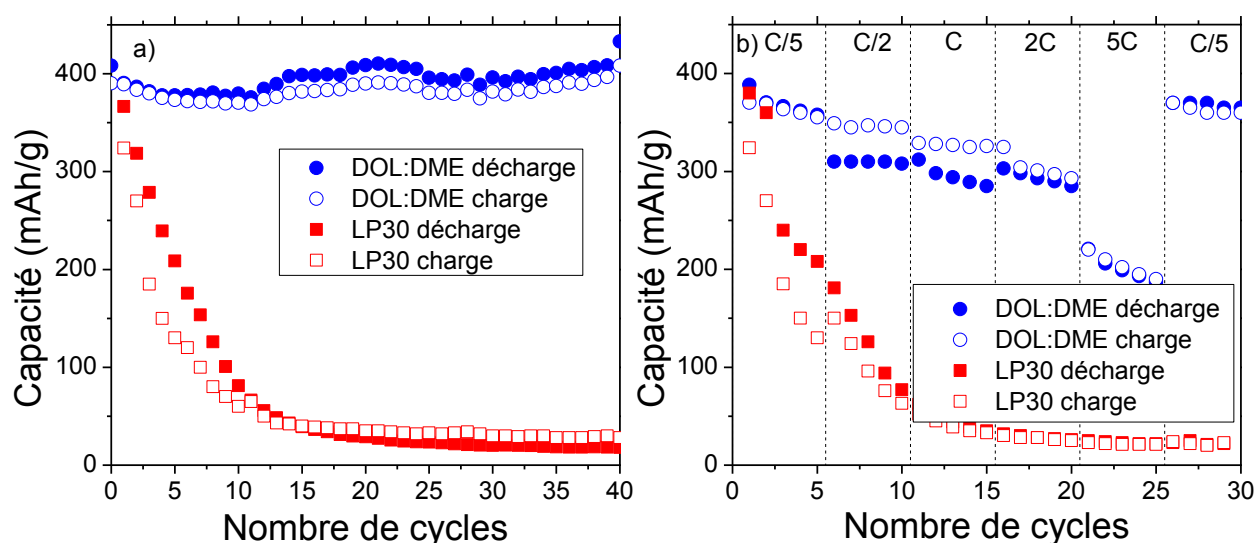
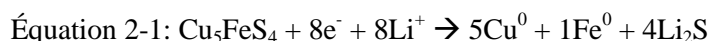


Figure 2-9 : Evolution de la capacité a) au cours du cyclage en C/10 et b) en fonction du régime de charge/décharge, pour un électrolyte à base de carbonates LP30 et d'éthers DOL : DME.

4. Mécanismes d'intercalation

Le nombre de lithium impliqués au cours du cyclage électrochimique de la bornite est très important : 8. Globalement, le mécanisme tendrait comme attendu vers une réduction totale du composé : réduction du Fe^{3+} en Fe^0 , et des 5 Cu^{1+} en 5 Cu^0 , toujours selon l'Équation 2-1.



Dans cette partie, les mécanismes d'intercalation du lithium au cours du premier cycle de décharge/charge ont été étudiés. Trois méthodes ont permis d'éclaircir ce mécanisme :

- de la diffraction des rayons-X *in operando* au cours du cyclage, réalisée au Collège de France en collaboration avec Jean-Marie Tarascon.
- - de la spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe *in operando* au cours du cyclage, réalisé à L'ICGM à l'université de Montpellier par Moulay Sougrati.
- et de la microscopie électronique à transmission *ex-situ*, réalisée après la première décharge, à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, avec l'aide d'Éric Leroy.

La diffraction de rayons-X permet de déterminer la nature des phases entrant en jeu tandis que la spectroscopie Mössbauer permet le suivi du degré d'oxydation du fer au cours du cyclage. La morphologie des phases formées en fin de décharge est donnée par la microscopie électronique à transmission. Ces mesures *in operando* et *ex situ* ont été réalisées sur une cellule $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ composée d'un électrolyte à base d'éthers DOL : DME – 1M LiTFSI, à des régimes de C/5 pour la diffraction et C/20 pour le Mössbauer, entre 1 et 3 V vs Li^+/Li . Les protocoles expérimentaux sont détaillés en Annexe.

4.1. Durant la première décharge

La Figure 2-10 représente les diffractogrammes de rayon-X *in operando* obtenus au cours de la première décharge ainsi que la courbe galvanostatique correspondante. Le nombre de lithium obtenus après réduction de la bornite à 1 V vs Li^+/Li ne correspond pas aux 8 lithiums attendus et observés précédemment. Par manque de temps, la mesure n'a malheureusement pas pu être reproduite. Cette non-reproductibilité peut être associée à une hétérogénéité dans la cellule (poudre non connectée au collecteur de courant). Plus

probablement, la quantité de poudre étant plus importante, un régime plus bas de charge/décharge aurait été préférable.

Au cours de la réduction, quatre phases sont observées par ordre d'apparition : Cu_2S , LiCuFeS_2 , du cuivre métallique et du sulfure de lithium Li_2S . Sur le premier plateau et jusqu'à 1 lithium intercalé, la bornite se décompose en deux phases LiCuFeS_2 (en --- et ◆) et Cu_2S (en --- et ▲). Cette réaction de réduction correspond au court plateau à 1,8 V vs Li^+/Li . Puis, les pics caractéristiques de Cu_2S dans un premier temps et de LiCuFeS_2 dans un second temps disparaissent progressivement, tandis qu'un pic de Bragg (111) caractéristique du cuivre métallique apparaît à $2\theta = 43,3^\circ$ (en --- et ■). Ces observations correspondent au deuxième plateau à 1,7 V et à 2 lithiums. Le troisième et dernier plateau à 1,4 V est associé à l'apparition de Li_2S (en --- et ○) et à une augmentation de l'intensité du pic de Bragg du cuivre métallique.

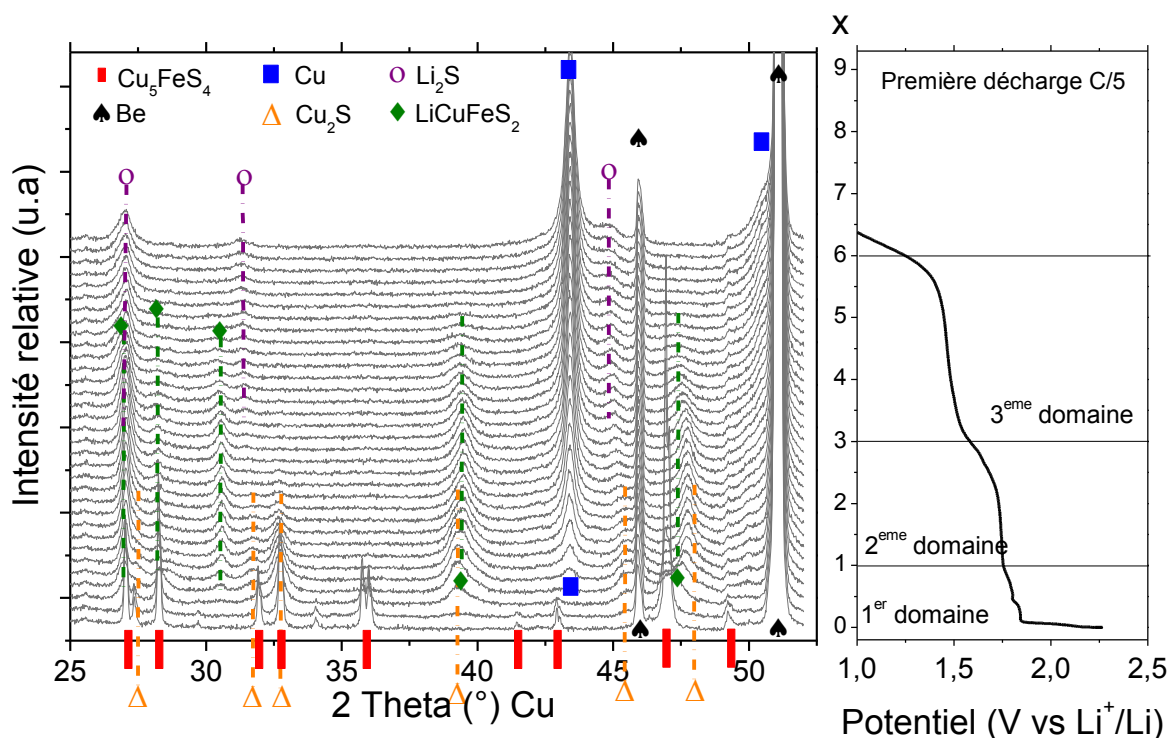


Figure 2-10 : Diffractogrammes de rayon-X *in operando* et courbe galvanostatique durant la première décharge du système $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ en C/5

Pour mieux comprendre l'évolution structurale de la bornite au cours de la première décharge, nous avons tracé l'aire relative de plusieurs pics caractéristiques de chacune des

phases en jeu en fonction du nombre de lithiums. Les intensités sont normalisées par l'aire du pic de beryllium à $2\theta = 45,9^\circ$.

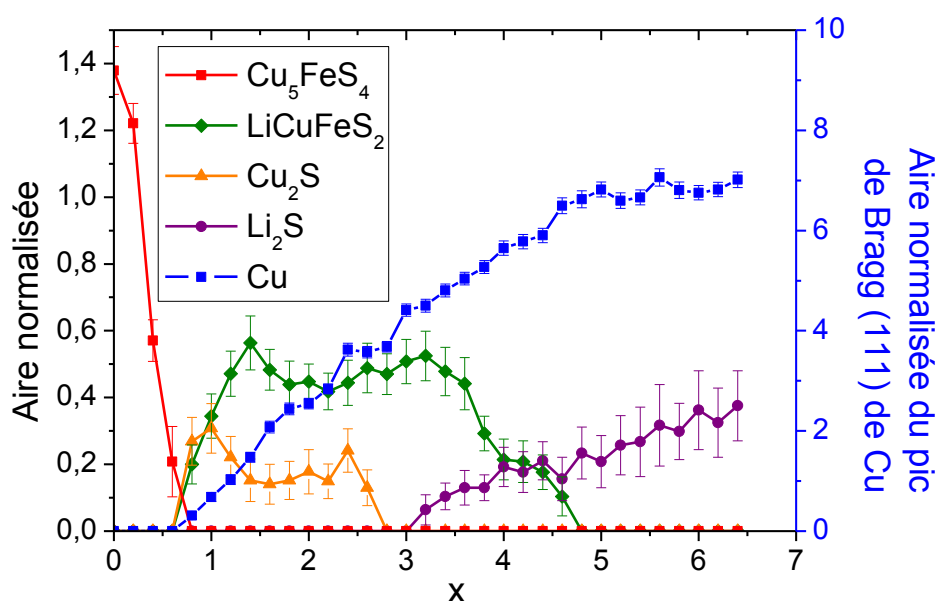


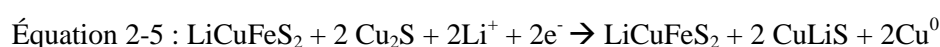
Figure 2-11 : Evolution de l'aire des pics de Bragg (normalisés par l'aire du pic de Be à $2\theta = 45,9^\circ$) de : (352) de la bornite (■), (220) de Cu_2S (▲), (011) de LiCuFeS_2 (◆), (200) de Li_2S (○) et (111) du Cu métallique (■).

En se basant uniquement sur les résultats de diffraction, on peut diviser la séquence des réactions électrochimiques au cours de la première décharge en trois étapes :

Premier domaine (plateau à 1,8 V) : au sein de ce premier domaine de lithiation $0 < x < 1$, la bornite est décomposée en Cu_2S et LiCuFeS_2 , avec la réduction du Fe^{III} en Fe^{II} selon l'Équation 2-4 :



Deuxième domaine (plateau à 1,7 V) : ce domaine correspond à un nombre total de lithium de 2 entre $1 < x < 3$. Cu_2S se décompose et du cuivre métallique se forme, tandis que le signal de la phase LiCuFeS_2 reste inchangé. Ce domaine peut être associé à la réduction de 2Cu^{I} en 2Cu^0 selon l'Équation 2-5 :



De nombreux articles [142], [143] proposent une réduction totale en une étape de Cu_2S menant directement à la formation de cuivre métallique et de sulfure de lithium Li_2S . Dans

notre cas, l'apparition de Li_2S ne s'opère qu'à $x = 3,5$ (pic de Bragg (200) à $2\theta = 31,5^\circ$, Figure 2-11). Il y a donc un « vide » autour de $x = 3$ entre la disparition totale du signal de Cu_2S et l'apparition de la phase de Li_2S . Ce vide pourrait correspondre à la formation d'une phase intermédiaire LiCuS . Cette phase n'est cependant pas observée sur les diffractogrammes : un désordre entre les sites cationiques du lithium et du cuivre pourrait être à l'origine de ce manque d'information structural. Comme nous avons pu le voir (Chapitre 1), l'insertion de lithium au sein du composé soufré Cu_2S , mène à l'extrusion du cuivre sous la forme de dendrite. La diffusion du lithium et du cuivre se fait alors sur les mêmes plans. Ce phénomène est observé à $2\theta = 45,5^\circ$ (Figure 2-12), le pic de diffraction du composé Cu_2S à cet angle correspond au plan réticulaire (220). Au cours de la réduction, ce pic se décale progressivement vers les bas angles : on a une augmentation du paramètre de maille (ceci est conforme avec les paramètres de maille de Cu_2S $a = b = c = 5,63 \text{ \AA}$ et ceux de Li_2S $a = b = c = 5,69 \text{ \AA}$).

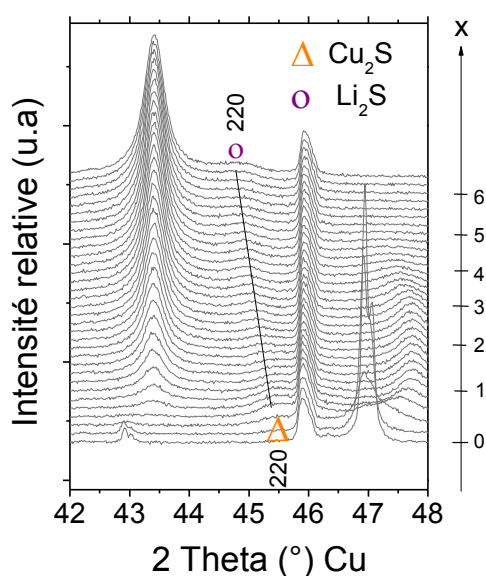
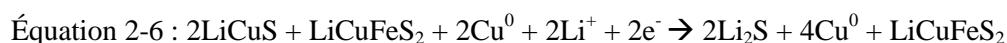
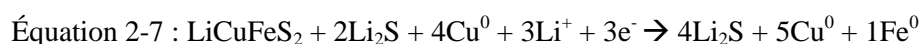


Figure 2-12 : Diffractogrammes de rayon-X *in operando* durant la première décharge de la bornite entre $42^\circ < 2\theta < 48^\circ$.

Troisième domaine (plateau à 1,4 V) : ce domaine entre $3 < x < 6$ est caractérisé par la décomposition de LiCuFeS_2 , la formation de Li_2S et l'augmentation du signal du cuivre métallique. Au cours de cette étape on peut considérer la réduction totale de la phase intermédiaire « LiCuS » selon l'Équation 2-6 :



Réduire totalement LiCuFeS_2 mettrait en jeux 3 électrons selon l'Équation 2-7 :



La Figure 2-13 représente un cliché de microscopie électronique obtenu sur les poudres récupérées à la fin de la première décharge, ainsi que l'analyse élémentaire correspondante. On peut noter la présence de larges dendrites de plusieurs microns mais également la présence de particules de cœur. L'analyse élémentaire par spectroscopie à rayon-X à dispersion d'énergie révèle un lien étroit entre les éléments soufre et cuivre, qui sont placés aux mêmes endroits que ce soit dendrite ou particules de cœur. Le fer cependant, semble se positionner principalement au niveau des particules. Il pourrait être intéressant d'effectuer des clichés de diffraction pour chacun de ces d'objets, afin de regarder localement la nature des phases en présence.

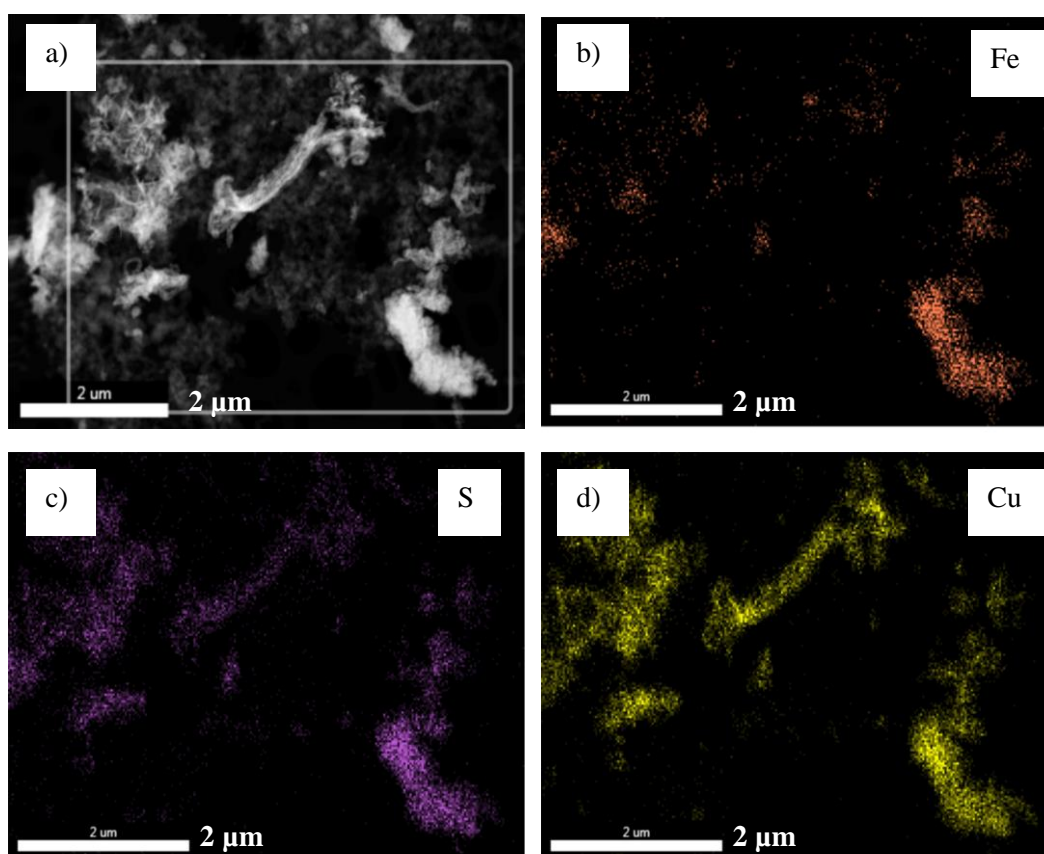


Figure 2-13 : Cliché de microscopie électronique à transmission et analyse élémentaire correspondantes, des poudres récupérées après la première décharge.

Les diffractogrammes ne permettent pas de conclure quant à la formation de fer métallique ou de sulfure de fer FeS . Aussi l'étude Mössbauer ^{57}Fe reste nécessaire.

La spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe est une technique d'étude nucléaire, basée sur l'émission et l'absorption d'un rayonnement gamma par les noyaux de fer d'un composé solide, sans effet de recul. Cette technique permet d'extraire des informations sur l'état d'oxydation et l'environnement local du fer entres autres. Un rappel théorique de la technique Mössbauer est fait en Annexe. A but comparatif, les déplacements isomériques à température ambiante de plusieurs sulfures de fer ont été reportés sur la Figure 2-14. Les sulfures de fer présentent des déplacements isomériques proches, entre 0,25 et 0,55, en particulier il est difficile de différencier les Fe^{2+} bas spin des Fe^{3+} haut spin. Aussi, l'affinement et l'interprétation des spectres doivent être réalisés avec précaution et l'indication seule du déplacement isomérique ne suffit pas à trancher quant à la nature du fer en présence. Cependant, la présence de fer métallique devrait être clairement visible, puisque le déplacement isomérique du Fe^0 se place bien plus bas dans l'échelle des déplacements hyperfins : à 0 mm/s à température ambiante.

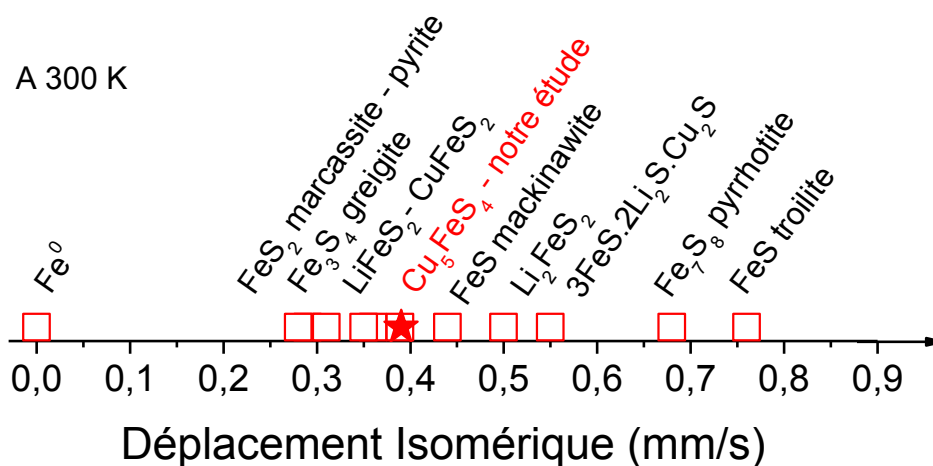


Figure 2-14 : Déplacements isomériques de ^{57}Fe pour différents sulfures de fer et de cuivre, d'après [32], [119], [144]–[148].

Pour cette étude Mössbauer, nous proposons une approche qualitative du mécanisme de réduction de la bornite. En effet, la présence du cuivre en large quantité au sein de la phase diminue la résolution des spectres (due à l'absorption du cuivre). La Figure 2-15 représente

les spectres Mössbauer obtenus *in operando* au cours de la première décharge, ainsi que la courbe galvanostatique associée, obtenu à un régime de C/20. A gauche de la Figure 2-15 est représenté un suivi en continu des spectres obtenus. Les couleurs traduisent l'intensité de la transmission relative, avec en rouge les intensités de transmission les plus élevées et en bleu les transmissions nulles suivant la vitesse.

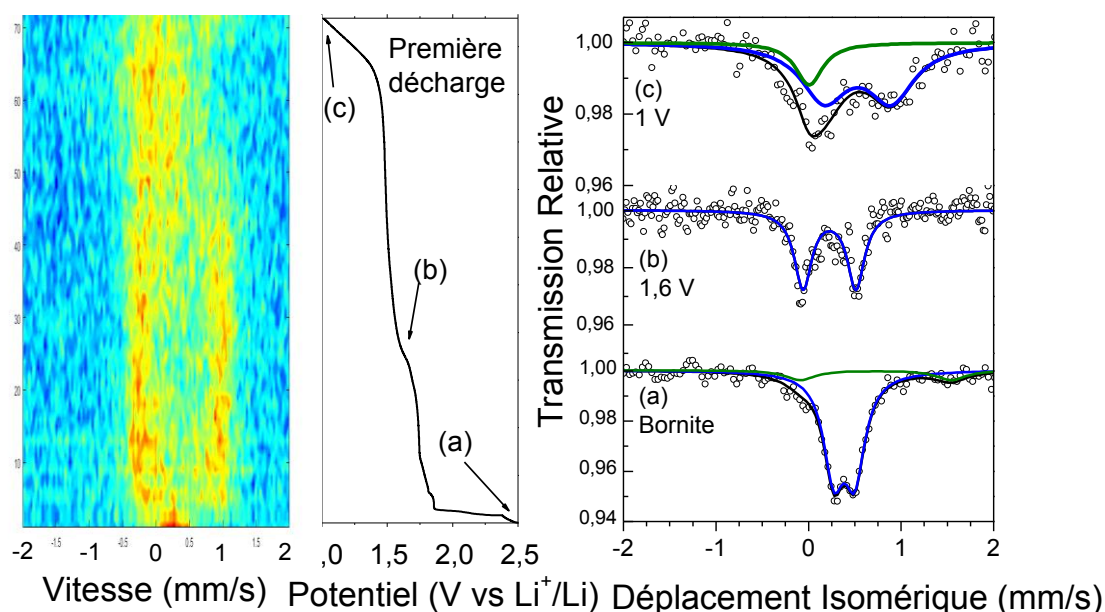


Figure 2-15 : Evolution des spectres Mössbauer ^{57}Fe au cours de la première décharge en C/20 du système $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$. Les couleurs chaudes (rouge et orange) correspondent à des valeurs élevées d'absorption des rayonnements γ , tandis que les couleurs froides (bleu) correspondent à de faible absorption.

En circuit ouvert, notre composé bornite se présente sous la forme d'un doublet large au déplacement isomérique de 0,39 mm/s, cohérent avec ce qui a déjà été recensé dans la littérature[149]. Dès le début de la décharge, ce doublet tend à s'élargir fortement tandis que son déplacement isomérique se déplace vers les hautes vitesses (0,46 mm/s). Ce large doublet, correspond très probablement au FeII de la phase LiCuFeS_2 ou d'une phase Li_2FeS_2 partiellement substituée avec le Cu, soit $(\text{Li};\text{Cu})\text{FeS}_2$ [148].

L'éclatement quadripolaire est étroitement lié à la géométrie autour du fer mais également à la nature des ligands, tandis que le déplacement isomérique est lié à l'environnement électronique du noyau de fer. Aussi, la réduction de Cu_5FeS_4 en LiCuFeS_2 se fait sur le couple

$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Le fer reste au centre de tétraèdres de soufre, mais ses voisins suivants changent au cours de cette réduction, puisque le lithium s'insère (Figure 2-16). Aussi, il ne paraît pas aberrant de voir une évolution du déplacement isomérique ainsi qu'une augmentation de l'éclatement quadripolaire.

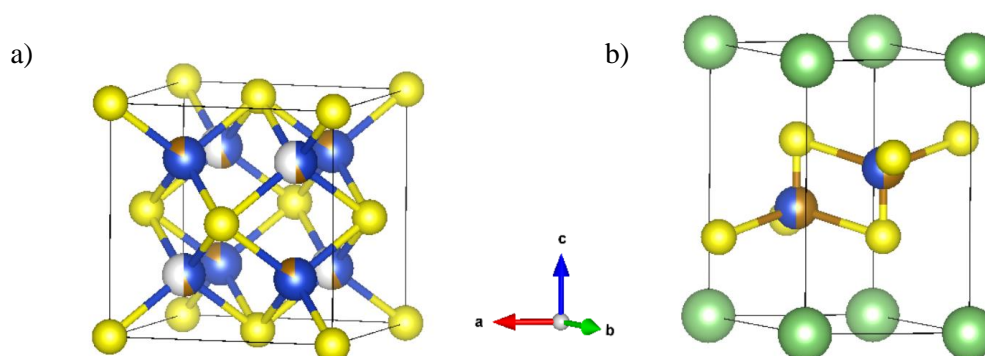


Figure 2-16 : Structures cristalllographiques de a) Cu_5FeS_5 (haute température, par soucis de visibilité) et b) LiCuFeS_2 , avec en jaune : S, en vert : Li, en bleu : Cu et en marron : Fe.

Le signal de la phase LiCuFeS_2 reste inchangé jusqu'au milieu du troisième plateau, à 1,5 V vs Li^+/Li . Ces observations sont similaires à celles faites en diffraction : la réduction de LiCuFeS_2 est la dernière étape du mécanisme de réduction de la bornite. Enfin, en fin de décharge, le signal s'intensifie vers des déplacements isomériques plus faibles avec la présence de deux composantes : un doublet autour de 0,21 mm/s et un singulet à 0,1 mm/s. Ces faibles déplacements isomériques peuvent être associés à deux états de Fe^0 : un fer métallique de cœur (le singulet) et un Fe^0 de surface (le doublet) entouré de soufre. Ces observations sont très similaires à celles faites pour les matériaux de conversion à base de fer [150], [151].

Pour confirmer la présence de fer métallique en fin de première décharge, un spectre a été collecté à 5 K (Figure 2-17 et Tableau 2-2). Ce spectre se présente sous la forme d'un sextuplet, témoin d'une mise en ordre magnétique à basse température, dont le déplacement isomérique est de 0,22 mm/s. La deuxième composante, présente sous la forme d'un large singulet, a été ajoutée dans le but de simuler une distribution continue d'environnements proches de fer s'ordonnant plus ou moins magnétiquement à basse température. Le champ hyperfin obtenu après affinement de la composante magnétique est de 37 T (plus haut que

celui trouvé classiquement pour des particules de fer métallique super-paramagnétiques). Il semblerait ainsi, que la réduction de la bornite ne mène pas à la formation de fer métallique pur. Une hypothèse pourrait être la formation d'un alliage, binaire avec du cuivre. Ces types d'alliages Fe-Cu ne sont pas stables thermodynamiquement, mais peuvent en électrochimie se former hors équilibre.

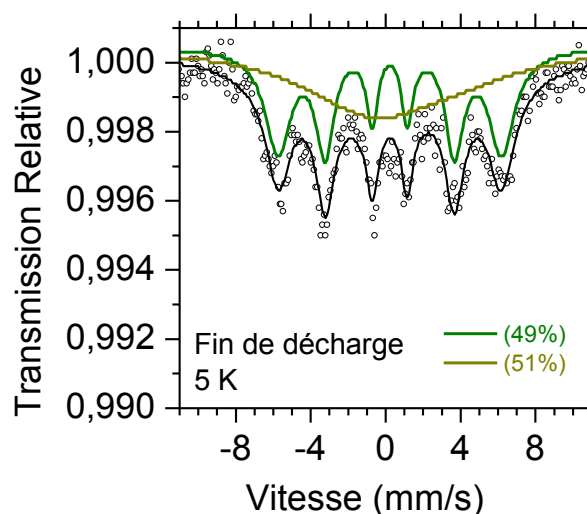


Figure 2-17 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe collecté à 5 K après la décharge complète de la bornite à 1 V vs Li^+/Li .

Cu_5FeS_4	δ (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H(T)	Γ (mm/s)	% atomique
A 1 V vs Li^+/Li en fin de décharge	0,28	-	13,4	8,17	51
	0,22	-	37	0,58	49

Tableau 2-2 : Paramètres Mössbauer ^{57}Fe à 5 K de la bornite en fin de décharge à 1V vs Li^+/Li . Avec δ le déplacement isomérique, ΔQ l'éclatement quadripolaire, H le champ hyperfin et Γ la largeur de raie à mi-hauteur.

Afin d'augmenter la résolution des spectres, la synthèse de la bornite avec du ^{57}Fe pourrait être sérieusement envisagée. La forte absorption du ^{57}Fe permettrait de pousser l'analyse Mössbauer, et affiner les mécanismes redox de la bornite.

4.2. Durant la première charge

La Figure 2-18 représente les diffractogrammes de rayon-X *in operando* obtenus au cours de la première charge ainsi que la courbe galvanostatique correspondante. Le nombre de lithiums obtenus après oxydation de la bornite à 3 V vs Li^+/Li est de quasiment 7 lithiums.

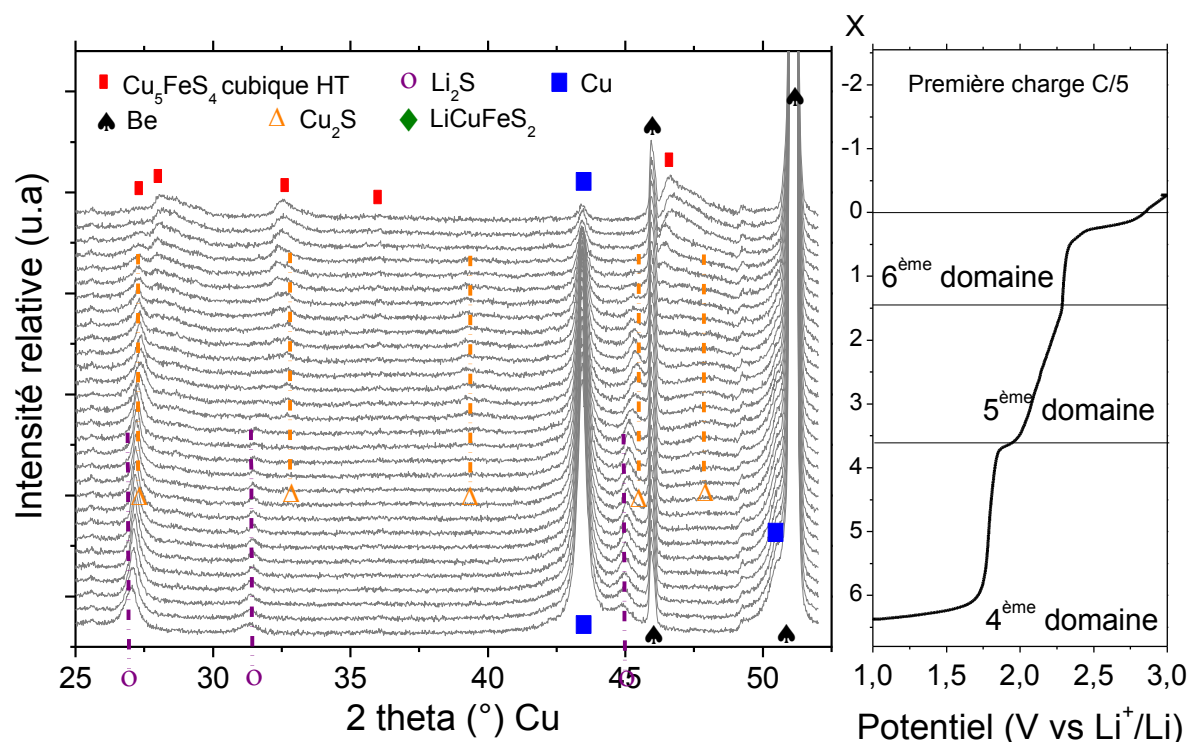
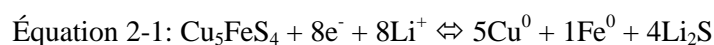


Figure 2-18 : Diffractogrammes de rayon-X obtenus *in operando* durant la première charge du système $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ en C/5 et la courbe galvanostatique associée.

Au cours de l'oxydation, quatre phases sont observées par ordre d'apparition : Li_2S , du cuivre métallique, Cu_2S , et une phase mal cristallisée analysée comme étant de la bornite cubique haute température. Sur le premier plateau et jusqu'à 3 lithiums intercalés, le signal de Li_2S (en --- et \circ) et du cuivre (en --- et \blacksquare) disparaissent : totalement pour le sulfure de lithium et progressivement pour le cuivre. Cette réaction d'oxydation correspond au plateau à 1,8 V vs Li^+/Li . Le pseudo plateau à 2,1 V est associé à l'apparition de la phase Cu_2S sur 2 lithiums et à la diminution du signal du cuivre métallique. Enfin, le cuivre métallique disparaît quasi complètement, ainsi que le sulfure de cuivre, et une phase mal cristallisée s'apparentant à de la bornite cubique haute température se forme sur un peu plus d'1 lithium. Cette oxydation est associée au dernier plateau à 2,25 V.

Ainsi, la formation en fin d'oxydation de la bornite met en avant la réversibilité des réactions électrochimiques au cours du cyclage :



Ce phénomène est étonnant. A partir du moment où l'on obtient du Fe et du Cu séparés, ainsi que des dendrites de l'ordre du microns, un retour en oxydation suivant des sulfures de fer et de cuivre séparés pourrait être en effet attendu. On peut par exemple penser à la réaction suivante, formant des sulfures séparés :



Cependant, les spectres Mössbauer obtenus en circuit ouvert avant cyclage et en fin de charge appuient la réversibilité du cyclage électrochimique (Figure 2-19). On retrouve en fin de charge un spectre très similaire au matériau initial, un doublet à 0,32 mm/s un peu plus large, témoignant d'un plus grand désordre. Ceci va dans le sens de la formation de bornite cubique observée par diffraction. La distribution aléatoire des atomes Fe/Cu au sein des sites tétraédriques de la bornite entraîne un désordre qui se traduit par un élargissement du signal spectral au Mössbauer. Les déplacements isomériques obtenus restent éloignés de ceux de FeS troilite, FeS_2 ou de la greigite (Figure 2-14). On peut ainsi avancer sans peine la réversibilité d'un tel système $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ dans un électrolyte à base d'éthers. On peut donc penser que la proximité de Cu et Fe dans l'échantillon force la reconstruction de la bornite au retour plutôt que les sulfures de fer et de cuivre séparément.

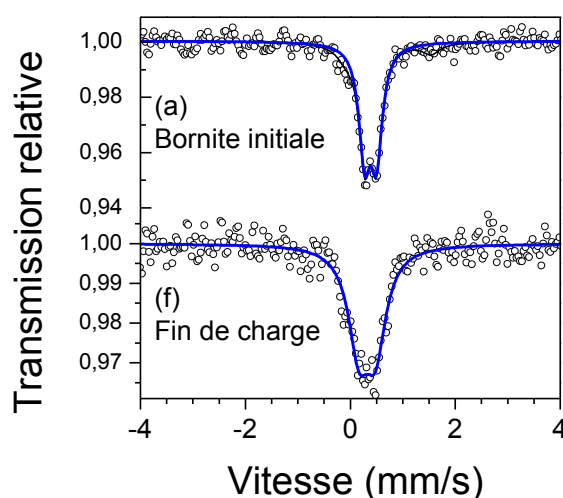
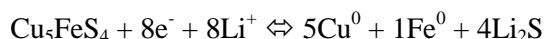


Figure 2-19 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe en circuit ouvert et en fin de charge du système $\text{Li}/\text{Cu}_5\text{FeS}_4$.

5. Conclusions

La mécanosynthèse s'est révélée un outil efficace et facile à mettre en œuvre pour synthétiser la bornite. Le broyage planétaire suivi d'un recuit en température nous a permis d'obtenir une bornite sans impureté.

Nous avons testé ce matériau en tant que matériau d'électrode pour une batterie lithium-ion en configuration demi cellule face à du lithium métal. Le choix de l'électrolyte a joué un rôle important sur les performances électrochimiques de la bornite. En particulier, l'utilisation d'électrolyte à base d'éthers (LiTFSI 1 M dans un mélange équimolaire DOL : DME) nous a permis d'atteindre une capacité spécifique réversible de 400 mAh/g en C/5 impliquant 8 lithiums comme on peut l'attendre de la réaction suivante :



Malgré son potentiel nominal de 1,6 V vs Li^+/Li , la bornite présente en charge rapide des capacités élevées autour de 200 mAh/g en 5C. Cependant, il faudrait évaluer le vieillissement de ce système

Enfin, nous avons déterminé le mécanisme d'intercalation du lithium au cours du cyclage. L'insertion de lithium, l'extrusion du cuivre ainsi que la conversion en fer métallique gouvernent les réactions électrochimiques réversibles de la bornite. Ces mécanismes sont réversibles et mènent à la formation de bornite en fin de charge. La proximité du cuivre et du fer métallique et la stabilité thermodynamique de la bornite vis-à-vis d'un mélange de sulfures simples pourraient expliquer cette réversibilité surprenante.

Pour la suite de ces travaux un travail de synthèse pourrait être fait afin d'augmenter la teneur en cuivre au sein du composé Cu_5FeS_4 . Comme montré par Shemilt [123], un excès en cuivre permet de multiplier par 10 la conductivité du matériau. Aussi, des tests électrochimiques sans ajout d'additif conducteur pourraient être réalisés sur un composé à stœchiométrie ou sur-stœchiométrie en cuivre.

De plus, une étude Mössbauer plus poussée et quantitative pourrait être réalisée en synthétisant de la bornite avec du ^{57}Fe . L'affinement des spectres, ainsi que l'interprétation chimique des différentes composantes spectrales permettrait de pousser la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les réactions électrochimiques.

Chapitre 3 : Etude de LiOHFeS : synthèse, propriétés électrochimiques et mécanisme d'intercalation du lithium

1. Introduction.....	105
2. La famille FeCh ($Ch = S, Se, Te$)	107
2.1. Structure cristallographique	107
2.2. Composition, propriétés et applications	108
2.3. Potentialités en tant que matériaux d'électrodes	111
2.4. Conclusions	112
3. Synthèse, stoechiométrie et mécanismes de formation	113
3.1. La synthèse de LiOHFeS.....	113
3.2. Impact de la concentration en LiOH sur la composition	115
3.3. Mécanismes de formation de LiOHFeS au cours de la synthèse	131
4. LiOHFeS : un nouveau matériau pour électrode négative de batteries lithium ion ?	139
4.1. Signatures électrochimiques.....	139
4.2. Comparaison avec FeS^{Td} et FeS^{Oh}	142
5. Intercalation électrochimique du lithium dans FeS	144
5.1. Mécanismes de décharge.....	144
5.2. Durant la première charge	151
6. Conclusions.....	154

1. Introduction

Un intérêt croissant a été porté aux chalcogénures de fer lamellaires FeCh ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ces 10 dernières années [152], en particulier pour leurs propriétés supraconductrices (FeSe présente par exemple une température de transition supraconductrice T_c pouvant atteindre 65 K [153], [154]). L'obtention de nombreux dérivés de FeCh par intercalation de métaux alcalins, molécules organiques et hydroxydes a d'autant plus alimenté cet intérêt. Les composés FeCh sont de bonnes structures hôtes où peuvent s'intercaler facilement des espèces chimiques. Ainsi des composés tels que $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ch}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) [155], LiOHFeCh [156], $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ [157] ou encore $\text{Li}_x(\text{NH}_2)_y(\text{NH}_3)_z\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [158] ont pu être synthétisés et ont été activement étudiés (Figure 3-1). Ils sont décrits comme des structures lamellaires avec alternance de couches de FeCh (composées de tétraèdres liés par les arêtes) et d'une autre espèce chimique.

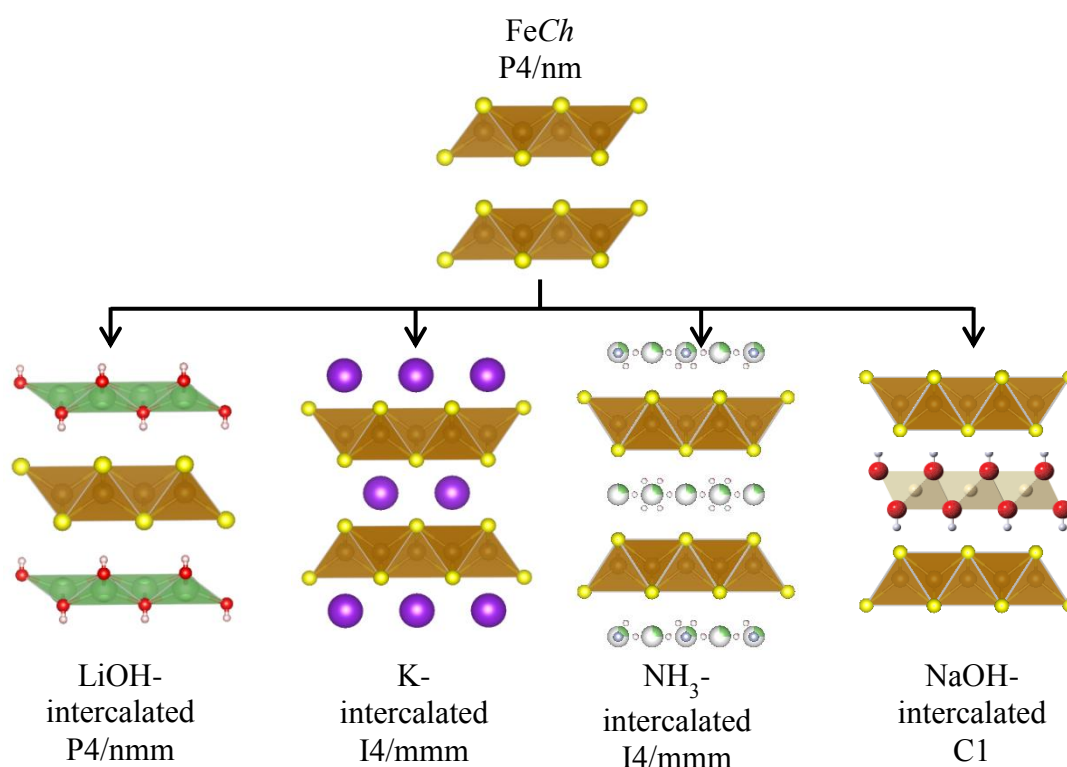


Figure 3-1 : Exemples de dérivés de FeCh obtenus par intercalation d'espèces chimiques entre les couches de Fe_2Ch_2 (Ch : jaune, Fe : marron, Li : vert, O : rouge, K : violet, H : blanc, Na : rouge).

Historiquement, les chalcogénures FeSe et FeTe, ont été les premiers à être étudiés pour leurs propriétés supraconductrices au sein de la famille des chalcogénures lamellaires FeCh. Ces études ont pu montrer qu'une augmentation du rayon ionique en passant de Se à Te entraînait une disparition de la supraconductivité au sein du matériau [159]. Un intérêt croissant a donc été porté sur les sulfures de la même famille : le rayon ionique du soufre étant plus faible que celui de Se et Te, la substitution par le soufre permettrait d'atteindre des températures de transition supraconductrices plus élevées. Ainsi, une attention particulière a été portée sur la mackinawite FeS^{Td} (Td : environnement tétraédrique, à mettre en opposition avec d'autres sulfures de fer à l'environnement octaédrique et non lamellaires) mais également tous les équivalents soufrés des dérivés de FeCh. C'est dans ce cadre que LiOHFeS a été synthétisé pour la première fois en 2015 par Zhang *et al.* [160], s'inspirant du sélénure LiOHFeSe synthétisé un an plus tôt par Lu *et al.* [161].

Ces matériaux LiOHFeCh présentent pour la plupart de bonnes conductivités électroniques (la mackinawite présente une conductivité électronique à 300 K de 0,5 S/cm [162]), et leur structure lamellaire semble faciliter la diffusion d'ions alcalins (synthèse de dérivés via une chimie d'intercalation). Si Se et Te, trop lourds et chers, ne sont pas les mieux adaptés à une application en batterie Lithium, les sulfures de cette famille pourraient être de bons candidats comme matériaux actifs d'électrode. La mackinawite, déjà étudiée pour l'application batterie [97], présente une capacité spécifique de 600 mAh/g, avec un potentiel moyen de 1,7 V vs Li^+/Li (cf. Chapitre bibliographique). Le composé LiOHFeS n'a à notre connaissance pas été encore utilisé et caractérisé pour ce type d'application. Pourtant il présente de nombreux atouts :

- Une structure lamellaire qui pourrait faciliter la diffusion des ions.
- Une capacité spécifique théorique raisonnable de 210 mAh/g par ion lithium inséré.
- Aussi, il présente au sein de sa structure un atome de lithium qui pourrait potentiellement être désintercalé au cours d'une première étape de charge, et un fer divalent qui pourrait s'oxyder en Fe III.

Dans ce chapitre nous limiterons notre étude structurale et électrochimique au composé LiOHFeS que nous comparerons à la mackinawite.

2. La famille FeCh ($Ch = S, Se, Te$)

2.1. Structure cristallographique

LiOHFeS et par extension FeCh ($Ch = S, Se$) cristallisent dans le groupe d'espace $P4/nmm$. Cette structure lamellaire se présente comme une succession de couches de $[Fe_2Ch_2]$ pour FeCh et de couches de $[Fe_2Ch_2]$ et $[Li_2(OH)_2]$ pour LiOHFeCh maintenues ensemble par des forces de Van der Waals. Le fer divalent, et le lithium sont en environnement tétraédrique et sont respectivement entourés de chalcogénures et d'hydroxy -OH (Figure 3-2).

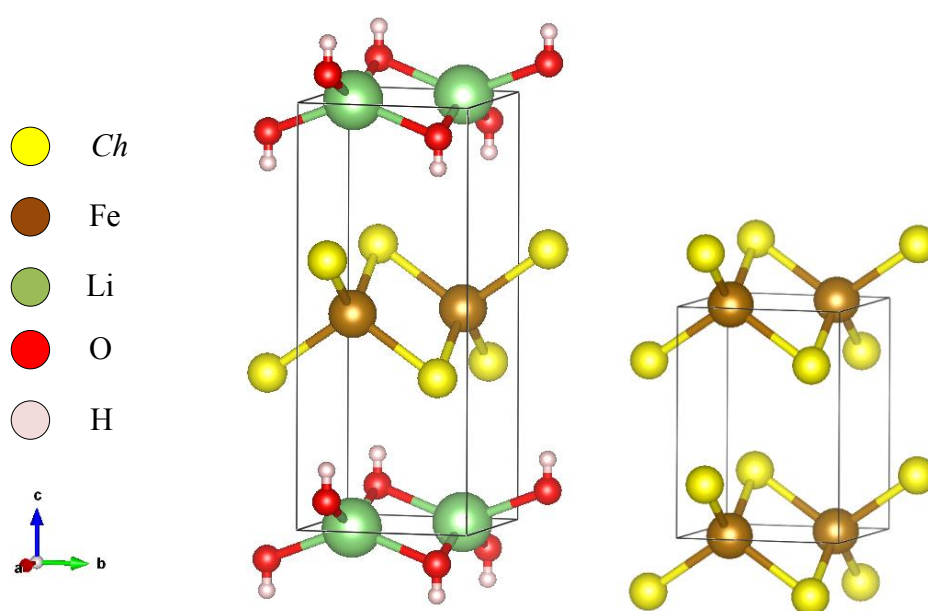


Figure 3-2 : Structures cristallographiques de FeCh et LiOHFeCh, système cristallin tétragonal et groupe d'espace $P4/nmm$.

Aussi la phase LiOHFeCh peut être vue comme l'intercalation de LiOH dans FeCh : les plans de FeCh et la structure étant conservées, avec juste une augmentation du paramètre c .

L'analyse Rietveld d'un diagramme DRX permet d'estimer la force des liaisons via la détermination des distances anions-cations d_{AC} [163], [160].

- La longueur de la liaison Fe-Ch au sein de FeCh et LiOHFeCh est inférieure à la somme des rayons ioniques des ions : $d_{Fe} + d_{Ch}$. Cela traduit le caractère mixte ionique et covalent de ces liaisons, qui sont fortes. Les tétraèdres $FeCh_4$ présentent des grands angles $Ch-Fe-Ch$ légèrement supérieurs à la valeur théorique ($110-112^\circ$ contre 109°) : ces tétraèdres sont donc légèrement écrasés selon l'axe c .

- La longueur de la liaison Li-OH dans LiOHFeCh est proche (tout de même légèrement supérieure) de la somme des rayons ioniques, cette liaison est donc plus faible que la liaison Fe-Ch. De plus, le grand angle O-Li-O des tétraèdres de LiO₄ montre une forte distorsion avec un écrasement significatif selon l'axe c (137,8° contre 109°).
- La longueur de liaison Li-Ch dans LiOHFeCh est plus élevée que $d_{\text{Fe}} + d_{\text{Ch}}$, traduisant le caractère bidimensionnel du matériau.

Les densités cristallographiques des composés FeS^{Td} et LiOHFeS sont respectivement de 4,28 et 3,26 g/cm³.

2.2. Composition, propriétés et applications

Compositions

Les composés FeCh sont souvent reportés dans la littérature comme des composés présentant un excès en fer, alors notés Fe_{1+x}Ch [164], [165], [166]. Dans le cas de la mackinawite, les atomes de fer en excès se situeraient en position inter-lamellaire (au niveau de « vides » tétraédriques situés entre les couches de FeS), comme proposé par Bröghel *et al.* [167] sur la base de calculs VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) (Figure 3-3).

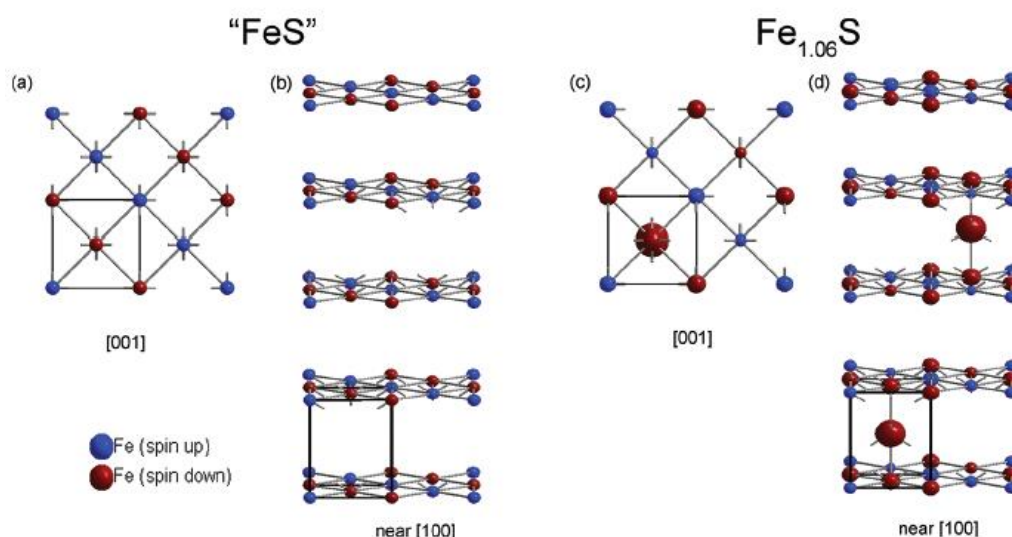


Figure 3-3 : Réarrangement magnétique de FeS^{Td} stoechiométrique et Fe_{1.06}S^{Td}, déterminé par calculs VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), d'après Bröghel *et al* [167].

La composition des intercalés LiOHFeCh fait l'objet de nombreuses publications et discussions. La substitution du lithium par le fer dans les couches de $[\text{Li}_2(\text{OH})_2]$, celle du fer par le lithium dans celles de $[\text{Fe}_2\text{Ch}_2]$, la variation du degré d'oxydation du Fer (autour de +2) sont largement discutées et mettent en avant la difficulté à contrôler la synthèse de ces matériaux et leur stœchiométrie (en particulier par voie hydrothermale). On peut cependant noter un large consensus au sein de la communauté scientifique concernant la substitution du lithium par le fer dans les couches de $[\text{Li}_2(\text{OH})_2]$. On pourra faire le parallèle entre cette substitution et la présence de fer inter-lamellaire dans le cas de FeS^{Td} en sur-stœchiométrie. Cette substitution n'a été discutée à notre connaissance que pour le sélénure LiOHFeSe, et seulement supposée par analogie pour le sulfure [160], [168]. Concernant le sélénure LiOHFeSe deux compositions sont proposées: $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OHFeSe}$ [169] et $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OHFe}_{1-y}\text{Li}_y\text{Se}$ [170], appuyées par Mössbauer [171], [170], RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du lithium [170] et diffraction de neutrons [169].

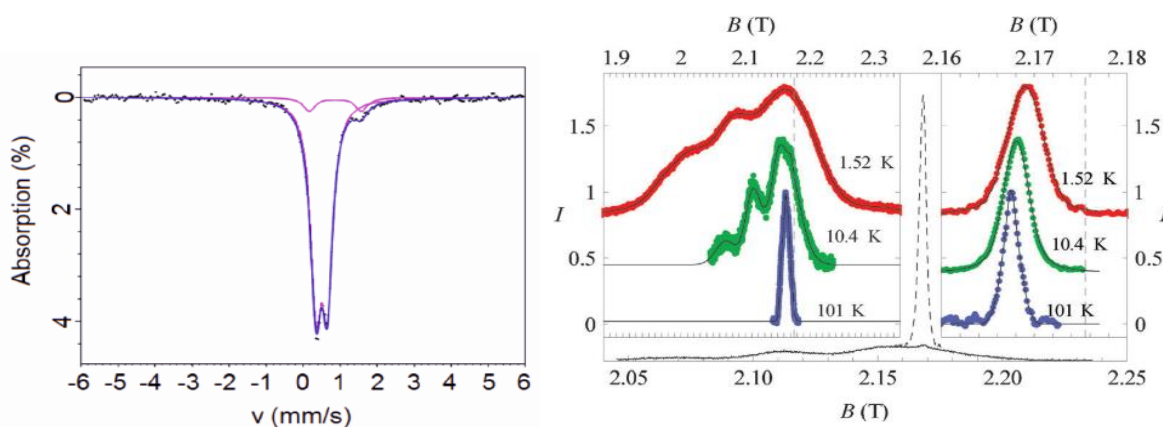


Figure 3-4 : A gauche : spectre Mössbauer ^{57}Fe à température ambiante de LiOHFeSe, d'après Cartenet *et al.* [171], à droite : spectres RMN ^7Li en fonction de la température du composé LiOHFeSe, d'après Pachmayr *et al.* [170].

La question de la substitution du Lithium par le Fer pose bien évidemment celle du degré d'oxydation du Fer qui reste peu abordée par les articles. Mais les auteurs s'accordent à dire que ce dernier oscille entre 1,8 et 2,15. En effet, les spectres Mössbauer de LiOHFeSe (Figure 3-4) présentent deux composantes (de rapport 90 :10) : un premier doublet associé au fer dans les couches de $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]$ et un deuxième doublet mineur correspondant à du Fe^{2+} haut spin localisé dans les couches de $[\text{Li}_2(\text{OH})_2]$. Ces études réalisées par Cartenet *et al.* [171] tendent vers une composition du type $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OHFeSe}$ avec $0,15 < x < 0,2$. Tandis que l'étude

réalisée sur le même composé par Pachmayr *et al.* [170] au moyen de la RMN du lithium tend vers une composition légèrement différente avec à la fois une substitution du Li par le fer et une substitution du fer par Li dans les deux couches menant à une composition du type: $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OHFe}_{1-y}\text{Li}_y\text{S}$ avec $x \sim 0,2$ et $0,2 < y < 0,15$. Les spectres RMN associés présentent deux signaux correspondants aux deux sites du lithium (Figure 3-4).

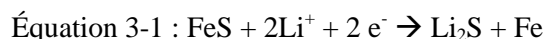
Concernant la composition du sulfure LiOHFeS, plusieurs auteurs tendent vers une substitution à hauteur de 15% du lithium par le fer tel que $\text{Li}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{OHFeS}$ [160], [168], déterminée par analyse chimique (ICP : Induced Coupled Plasma).

Par souci de simplicité les différents sulfures de fer lamellaires seront nommés FeS^{Td} et LiOHFeS dans la suite de cette étude. La composition/stœchiométrie réelle des composés obtenus lors de cette étude sera discutée dans la partie suivante.

Propriétés intrinsèques et applications

Selon sa composition (sur ou sous-stœchiométrie), la mackinawite présente un comportement de type semi-conducteur ou métallique [172], [162]. A la stœchiométrie, ce matériau possède une conductivité de 0,5 S/cm à température ambiante [173] et une température de transition supraconductrice de 5 K, alors qu'en sur-stœchiométrie en fer de tels états supraconducteurs ne peuvent être atteints, probablement parce que la phase est trop conductrice. Il existe encore de nombreuses controverses concernant l'explication de ces phénomènes (conduction et supraconductivité). En effet, les calculs de densité d'états tendent vers un caractère métallique de la mackinawite stœchiométrique [174]. La structure électronique de ce composé au voisinage du niveau de Fermi est principalement composée des orbitales 3d du fer et associée aux interactions fortes Fe-Fe dans les plans $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$. J. B. Goodenough [175], justifie le caractère semi-conducteur de la mackinawite par un dédoublement et un réarrangement des orbitales 3d permettant de stabiliser la structure du matériau et menant à un comportement semi-conducteur. L'excès ou non de fer dans les espaces inter-lamellaires semble également jouer un rôle important sur les propriétés supraconductrices : la présence de ces atomes inter-lamellaires pourrait entraîner une aimantation de la structure ou un changement des états électroniques au voisinage du niveau de Fermi [167].

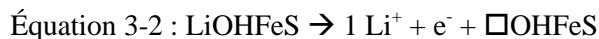
Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, la mackinawite a déjà été étudiée en tant que matériau d'électrode pour les systèmes Li-ion. Ce composé se réduit selon un mécanisme de conversion en fer métallique et sulfure de lithium sur deux électrons :



A notre connaissance, aucune application batterie Li-ion n'a été faite sur le composé LiOHFeS. Principalement étudié pour ses propriétés électroniques et magnétiques, celui-ci présente un comportement métallique à température ambiante et une transition paramagnétique-ferromagnétique à 50 K [160]. La stœchiométrie du composé joue également un rôle important sur les propriétés électroniques et les états supraconducteurs. Zhou *et al.* [168] ont pu constater que la supraconductivité n'était pas observable dans les composés LiOHFeS présentant une large non-stœchiométrie avec une forte quantité de fer dans les plans LiOH. Des études plus poussées ont été menées sur le composé sélénure équivalent LiOHFeSe [176]. Selon ces études, la présence de lacunes de fer dans les plans de FeSe entraîne également une dégradation des propriétés supraconductrices. Il se peut que des défauts magnétiques isolés ou trop de dopage tuent la supraconduction.

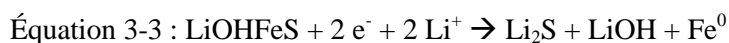
2.3. Potentialités en tant que matériaux d'électrodes

L'intercalé LiOHFeS présente une capacité spécifique théorique de 240 mAh/g par lithium échangé. Au vu du degré d'oxydation formel du fer (que l'on supposera égal à 2 dans la composition stœchiométrique), une oxydation du matériau mettant en jeu le couple $\text{Fe}^{+2/+3}$ pourrait impliquer 1 électron selon l'équation suivante :



La question de la stabilité structurale du matériau après oxydation peut bien évidemment se poser dans ce cadre-là, quand on voit que le lithium assure la connexion du sous réseau OH.

Une réduction électrochimique totale du fer dans LiOHFeS face à du lithium métal pourrait impliquer un nombre de 2 électrons selon un mécanisme de conversion :



Ces mécanismes électrochimiques seront discutés en partie 5.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, les potentiels rédox moyens des couples $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ et $\text{Fe}^{\text{II/0}}$ pour les sulfures de fer se placent autour de 1,5 – 2 V (ces potentiels ont été tirés des courbes de voltampérométrie cyclique des composés FeS^{Td} [177], troilite FeS , pyrite FeS_2 [178], et greigite (Fe_3S_4) [179]).

Nous avons répertorié au sein d'un tableau les différentes caractéristiques de LiOHFeS mais également celles de composés d'intérêts tels que FeS (troilite et mackinawite), FeS_2 , et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. La capacité, le potentiel redox, la conductivité ionique et électronique y sont entre autres rappelés.

Matériaux	FeS_2	FeS^{Td}	LiOHFeS
Potentiel ^a (V vs Li^+/Li)	1,6	1,6	Possibilité : 1,6-2
Capacité (mAh/g) ^b	890	610	Théorique : 240-480
Conductivité électronique (S/cm)	15	-	?
Solubilité	Li_2S	Li_2S	?
Densité cristallographique (g/cm^3)	5,0	4,7	3,26

Tableau 3-1 : Caractéristiques de différents composés sulfures de fer. a. Potentiel d'intercalation du lithium, b. Capacité de première décharge.

Le composé LiOHFeS pourrait se présenter comme candidat en tant qu'électrode négative pour des applications de puissance. Sa structure lamellaire pourrait permettre l'intercalation de lithium à haut régime de charge. Aussi, sa capacité théorique reste raisonnable en insertion et bonne en conversion. Il présente également une bonne conductivité électronique qui pourrait limiter l'ajout d'additif conducteur.

2.4. Conclusions

- Les composés LiOHFeCh présentent une structure lamellaire avec une alternance de feuillets de FeCh et de LiOH et cristallisent dans le système tétragonal P4/nmm. Le fer se présente sous un degré d'oxydation II.

- La composition et la stœchiométrie des composés LiOHFeCh et FeCh semblent difficiles à contrôler. Au sein des phases LiOHFeCh, des atomes de fer en position inter-lamellaire peuvent être présents
- Étudié principalement pour ses propriétés supraconductrices, le sulfure LiOHFeS n'a à notre connaissance, jamais été étudié comme matériau actif pour batterie au lithium. Il présente pourtant :
 - Une faible masse molaire et donc une capacité spécifique théorique par lithium intéressante (240 mAh/g).
 - Une bonne conductivité électronique.
 - Une structure lamellaire permettant la diffusion d'ions.

3. Synthèse, stœchiométrie et mécanismes de formation

3.1. La synthèse de LiOHFeS

Trois principales voies de synthèse ont été reportées dans la littérature concernant la synthèse de FeCh et de son intercalé lithié : la synthèse par voie solide, la synthèse solvothermale et les réactions hydrothermales [13]. La synthèse par voie solide permet d'obtenir des composés bien cristallisés et des monocristaux. Cependant ces réactions se font en ampoules scellées sous vide à des températures élevées (entre 700°C et 1000°C) pendant plusieurs jours, rendant la synthèse non seulement contraignante mais également énergivore. D'autre part il est difficile d'atteindre de telles températures en tube scellé car le soufre tend à s'évaporer, son point d'ébullition est de 445°C. Ces méthodes sont plus adaptées pour Se ($T_{eb} = 685^{\circ}\text{C}$) et Te ($T_{eb} = 988^{\circ}\text{C}$). De plus, cette méthode de synthèse ne permet d'obtenir, dans de nombreux cas, uniquement des phases thermodynamiquement stables. Or le composé FeCh et sa famille d'intercalés sont pour la plupart des phases métastables qui se décomposent thermiquement [14]. La synthèse de type solvothermale/hydrothermale permet non seulement de réduire les températures de synthèse (120 – 210 °C), d'obtenir des phases métastables mais également de faciliter la chimie d'intercalation. Aussi, de nombreux composés intercalés ont pu être obtenus par synthèse directe à partir de précurseurs de fer

mais également à partir de FeCh via une réaction d'intercalation. Dans les deux cas, la synthèse se fait en milieu basique. Afin de limiter l'utilisation de solvant toxique [13], nous nous tournerons lors de cette étude vers la synthèse par voie hydrothermale.

La synthèse hydrothermale est définie comme une réaction chimique en milieu aqueux au sein d'un système clos mis à une température supérieure à la température d'ébullition standard de l'eau [180]. Les différents précurseurs sont disposés au fond d'un autoclave, et une solution aqueuse est ajoutée à un certain taux de remplissage. Cet autoclave est ensuite fermé et inséré dans un chemisage (typiquement en inox), puis le tout est placé en étuve. Au sein de cette enceinte fermée et confinée des températures supérieures à la température d'ébullition de l'eau, et des pressions supérieures à 1 atm peuvent être atteintes. Le dispositif est ensuite ramené à l'ambiante soit par trempe soit par refroidissement à l'air. Ce sont ces conditions hydrothermales de haute pression – haute température qui permettent d'augmenter la réactivité des précurseurs. Des précurseurs qui seraient difficilement solubles à pression atmosphérique, se solubilisent et réagissent plus facilement [181]. Cette voie de synthèse permet l'obtention de phases bien cristallisées nano ou micrométriques.

Deux types de paramètres gouvernent la synthèse hydrothermale : les paramètres chimiques (nature des précurseurs, concentration, solubilité, solvant ...) et les paramètres thermodynamiques (température, pression, temps de réaction).

Les équipes de Zhang et *al.* [160] et Zhou et *al.* [182] ont en particulier synthétisé le composé LiOHFeS à partir de précurseurs de fer métallique et de thiourée ou de sulfure de lithium Li₂S. Ces précurseurs ont été mis en solution sursaturée en hydroxyde de lithium pendant 3 jours à des températures comprises entre 120 et 200 °C, au sein d'un autoclave. Les solutions ont été ensuite centrifugées et lavées à l'eau, avant de récupérer la poudre et de la sécher sous vide.

Durant cette étude nous fixerons les paramètres suivants :

- Le taux de remplissage fixé à 60% et les températures de 160°C : la synthèse ne se place ainsi donc pas dans le domaine supercritique.
- Le solvant : l'eau.
- L'agent de minéralisation: LiOH, H₂O.

- Le précurseur de soufre : le soufre métallique S^0 a été utilisé.

La concentration en agent minéralisant, la nature des précurseurs de fer ainsi que les temps de réactions seront changés et leur impact sur la composition du composé LiOHFeS sera étudié dans la partie suivante.

Protocole de synthèse type

Une solution aqueuse de 30mL de concentration variable en hydroxyde de lithium monohydraté est préparée. Du soufre, un précurseur de fer et du LiOH.H₂O sont mélangés en rapport stœchiométrique et en concentration équivalente à 0,7 M de fer au milieu aqueux. Ainsi, on peut considérer la concentration en LiOH.H₂O au sein du milieu constante, même après formation du composé. Cette suspension est placée dans un réacteur Parr® de 50 mL avec une gaine en téflon, le taux de remplissage étant ainsi fixée à 60%. Le réacteur est placé ensuite en étuve à 160 °C pendant une durée fixée pouvant aller de l'heure à la nuit. Après redescente à pression et température ambiantes, le système est filtré rapidement, la poudre est récupérée sans lavage et séchée à 80°C pendant 6h sous atmosphère inerte d'argon. (Nous expliquerons dans les parties suivantes pourquoi le lavage a été exclu).

3.2. Impact de la concentration en LiOH sur la composition

Les différentes synthèses hydrothermales de LiOHFeS reportées par Zhang et *al.* [160] et Zhou et *al.* [182] ont été réalisées en milieu sursaturé en hydroxyde de lithium monohydraté allant jusqu'à des quantités de LiOH supérieures à l'équivalent de 7 M (la limite de saturation de LiOH, H₂O étant de 5 M dans l'eau). Par abus de langage nous appellerons cette quantité de lithium rapportée au volume d'eau la *concentration* mais ce n'est pas exact. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés à l'impact de la quantité d'hydroxyde de lithium sur la synthèse de LiOHFeS. En effet plusieurs questions peuvent être posées : une sursaturation du milieu est-elle nécessaire à la synthèse du matériau, cette concentration joue-t-elle sur la composition du composé final ?

Protocole expérimental

Des *concentrations* comprises entre 2 et 7 M en hydroxyde de lithium monohydraté sont utilisées. Un précurseur de fer métallique est choisi et les temps et températures de synthèse sont fixés à une nuit en étuve à 160°C. Le reste du protocole reste identique à ce qui a été décrit précédemment.

a. Détermination de la composition élémentaire de LiOHFeS par analyse chimique et perte gravimétrique

La Figure 3-5 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des composés obtenus en fonction de la *concentration* en LiOH,H₂O employée lors de la synthèse. Quelle que soit la *concentration* du milieu, une phase bien cristallisée de LiOHFeS est obtenue. Dans la suite de ce chapitre, les composés obtenus selon la *concentration* en [LiOH,H₂O] seront notés **LiOHFeS xM** avec x compris entre [2 ; 7] M.

Les paramètres de maille de ces composés ont été déterminés par affinement Le Bail avec l'aide du logiciel FullProf [136] : groupe d'espace P4/nmm, et sont représentés Figure 3-5 a). On peut y noter qu'une augmentation de la *concentration* du milieu en hydroxyde de lithium entraîne une augmentation du paramètre de maille c, tandis que les paramètres a et b restent inchangés $a = b = 3,7083 \text{ \AA}$. A 7M, la valeur du paramètre de maille c obtenu est identique à celles reportées par Zhang et *al.* [160] et Zhou et *al.* [182].

Ainsi la concentration du milieu impacte directement la structure du composé LiOHFeS. Afin de mieux comprendre l'origine de ces phénomènes, une étude par analyse chimique et perte gravimétrique a été menée afin de déterminer les compositions élémentaires des composés **LiOHFeS xM**.

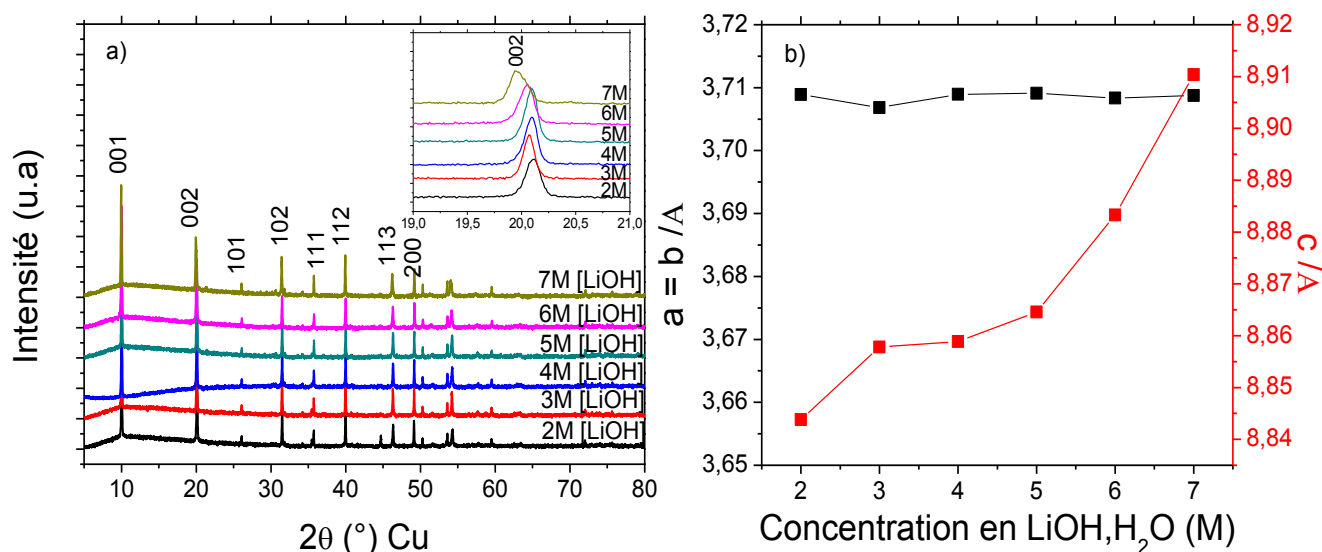


Figure 3-5 : a) Diffractogrammes de rayon-X, b) Evolution des paramètres de maille, en fonction de la concentration en hydroxyde de lithium monohydraté employée lors de la synthèse du composé LiOHFeS.

Les composés obtenus en fonction de la *concentration* en LiOH, H₂O ont été analysés par ATG (Analyse Thermo Gravimétrique) et ICP-AES (Induced Coupled Plasma). La méthode thermogravimétrique permet de remonter à la quantité de groupements hydroxy au sein de la phase **LiOHFeS xM** tandis que l'analyse chimique permet la détermination du ratio Li/Fe. Ainsi, en couplant ces deux méthodes, il est possible de déterminer de manière précise la composition élémentaire des matériaux étudiés. Les pertes gravimétriques obtenues par ATG sont présentées sur la Figure 3-6. On peut y noter deux pertes en masse à 350°C et 650°C :

- La première perte en masse augmente avec la quantité d'hydroxyde de lithium monohydraté utilisée pendant la synthèse. Cette perte varie de 5,5 % à 6,5 %.
- La deuxième perte à 650°C n'est observée que pour des *concentrations* en LiOH, H₂O supérieures à 6M.

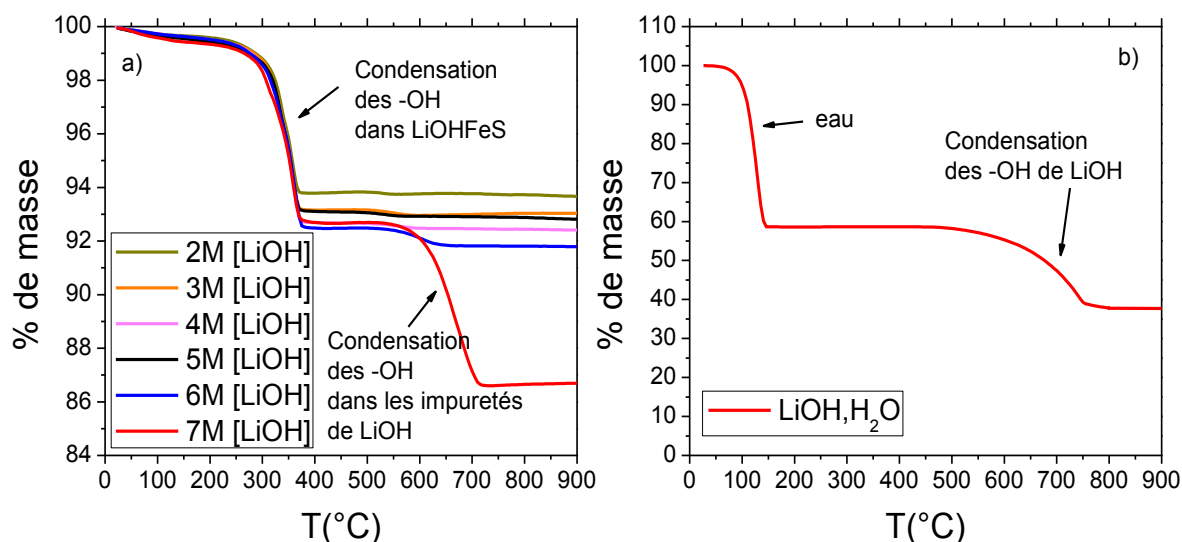


Figure 3-6 : Analyses thermogravimétriques des échantillons préparés a) **LiOHFeS xM** : b) du précurseur LiOH.H₂O.

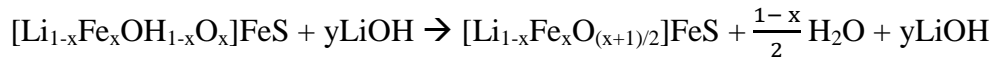
Des mesures similaires par ATG ont été réalisées sur le composé sélénure LiOHFeSe par Sun *et al.* [183]. LiOHFeSe présente une perte similaire autour de 350°C. Aussi, nous avons attribué notre première perte en masse à la condensation des groupements -OH de la phase LiOHFeS. LiOH.H₂O pur présente de la même manière une perte autour de 700°C correspondant à une perte en hydroxyde (Figure 3-6 b). Cette perte a été associée dans notre cas à la deuxième perte en masse à 650°C. Aussi pour des concentrations supérieures à 6M en LiOH.H₂O, notre composé n'est plus pur.

Dans un second temps, plusieurs hypothèses sur la composition de nos phases ont été posées en prenant en compte la neutralité du composé en termes d'équilibre des charges, en fixant le degré d'oxydation du fer à +2 et en considérant des couches stœchiométriques de [Fe₂S₂]. Les hypothèses ont été les suivantes :

- Une première hypothèse où le fer ne substitue pas le lithium au niveau des couches de Li₂(OH)₂. La quantité de lithium est uniquement compensée par les hydroxy : [Li_{1-x}OH_{1-x}]₂FeS.
- Une deuxième hypothèse où la présence de fer sur les sites du lithium est compensée par des atomes d'oxygènes tel que : [Li_{1-x}Fe_xOH_{1-x}O_x]₂FeS.

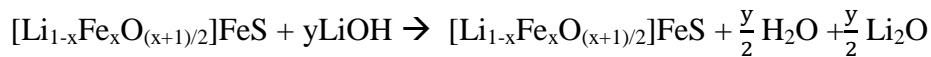
Pour chacune de ces hypothèses on peut alors écrire les réactions de condensation correspondantes à chaque perte en masse (les équations suivantes illustrent la deuxième hypothèse, avec x correspondant au déficit en lithium, et y à la quantité d'impuretés de LiOH dues à la sursaturation du lithium) :

Équation 3-4 : condensation des –OH de LiOHFeS à 350°C :



$$\text{Équation 3-5 : \% perte-350}^\circ\text{C} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) * \frac{1-x}{2}}{M([\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS} + yM(\text{LiOH}))}$$

Équation 3-6 : condensation des –OH des impuretés de LiOH à 650°C :



$$\text{Équation 3-7 : \% perte-650}^\circ\text{C} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) * \frac{y}{2}}{M([\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS} + yM(\text{LiOH}))}$$

Ainsi pour des concentrations comprises entre 2 et 6 M, la détermination de x se fait directement via la résolution de l'Équation 3-5, avec y = 0. Pour des concentrations supérieures, la résolution graphique d'un système de deux équations à deux inconnues a été nécessaire pour remonter aux valeurs de x et y. Pour résoudre ce système, des valeurs de y ont été proposées. Pour chacune de ces valeurs fixées de y, la résolution des Équation 3-5 et Équation 3-7 permet de générer une valeur de x. C'est le croisement de ces deux droites d'équation qui permet la détermination du couple de solution (x ; y). La Figure 3-7a) illustre le cas de l'hypothèse n°2, avec ici x = 0,05 pour y = 0,9.

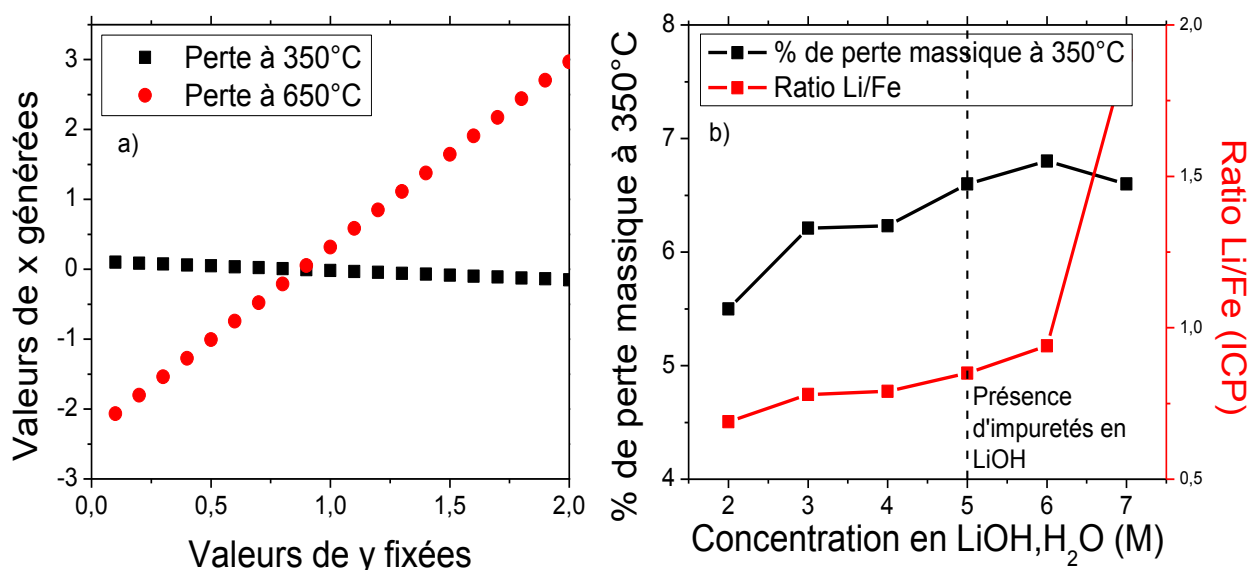


Figure 3-7 : a) Valeurs de x générées à partir des Équation 3-5 et Équation 3-7 pour différentes valeurs de y fixées. b) Evolution du ratio Li/Fe (obtenu par ICP) en fonction de la concentration en LiOH, H₂O utilisé au cours de la synthèse des composés **LiOHFeS xM**.

La Figure 3-7b) regroupe les valeurs des ratios Li/Fe obtenues par ICP. Entre [2 ; 6] M, le ratio Li/Fe reste inférieur à 1. A 7M, ce ratio dépasse 2, cette valeur s'explique par la présence d'impureté de LiOH (en effet la perte en masse associée à 350°C en ATG est de 6,5%, soit égale à celle des composés 5 M).

Le ratio Li/Fe peut s'exprimer selon l'équation suivante (hypothèse 2 illustrée) :

$$\text{Équation 3-8 : } \text{Li/Fe} = \frac{1-x+y}{1+x}$$

Aussi, la détermination de x ne peut se faire que pour des concentrations inférieures ou égales à 6M. Dans le cas de concentrations plus élevées (7M), la résolution de l'Équation 3-8 ne peut se faire qu'après détermination de la valeur de y par ATG.

Pour chacune de ces méthodes et pour chaque hypothèse il est ainsi possible de remonter aux valeurs de x et y (Tableau 3-2). La validation d'une hypothèse sur une autre est induite par la convergence des valeurs de x pour les deux méthodes d'analyse (ATG et ICP) : x_{ATG} et x_{ICP} .

	Hypothèse $[\text{Li}_{1-x}\text{OH}_{1-x}]\text{FeS}$			Hypothèse $[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS}$		
$[\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}]$	x (ATG)	x (ICP)	y (ATG)	x (ATG)	x (ICP)	y (ATG)
2M	0,33	0,18		0,21	0,18	
3M	0,23	0,12		0,14	0,12	
4M	0,23	0,12		0,14	0,12	
5M	0,18	0,08		0,10	0,08	
6M	0,09	0,03		0,05	0,03	
7M				0,08	-	0,9

Tableau 3-2 : Valeurs des couples (x ; y) pour chaque méthode d'analyse (ICP et ATG)

On obtient une très bonne convergence des valeurs x_{ATG} et x_{ICP} pour l'hypothèse 2 : $[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS}$ où le fer substitue partiellement les sites du lithium et où les hydroxydes OH^- sont remplacés par des ions oxydes. Une quasi stœchiométrie est obtenue pour une concentration en hydroxyde de lithium monohydraté de 6M : $[\text{Li}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{OH}_{0,95}\text{O}_{0,05}]\text{FeS}$.

b. Analyse structurale par diffraction de rayon-X

Afin de confirmer la présence ou non de fer dans les sites du lithium, mais également de confirmer les compositions trouvées par analyse chimique, une mesure de diffraction par rayonnement synchrotron sur le composé **LiOHFeS-4M** a été réalisée par Gilles Wallez à l'ESRF (ESRF-ID 22, The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France). L'échantillon, en capillaire de 500 μm , a été analysé en transmission à la longueur d'onde 0,354379 Å. L'affinement a été réalisé avec l'aide du logiciel Fullprof [136]. Les pics ont été modélisés à l'aide de la fonction de Thompson-Cox-Hastings avec élargissement anisotrope par harmoniques sphériques afin de tenir compte de la morphologie des cristallites

Taux d'occupation

Dans un premier temps, le diffractogramme a été affiné en ne considérant qu'un seul site du fer et du lithium et leurs taux d'occupation ont été fixés à 1. Du point de vue des facteurs de confiance, ces derniers sont loin d'être acceptables : $R_{\text{Bragg}} = 22,4$ et $\chi^2 = 4,47$ et la carte des densités électroniques obtenue met en avant un résidu positif ($\Delta\rho = 3 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) en position $2a$ du lithium.

Dans un second temps, les taux d'occupation ont été libérés un à un ; seul celui de l'atome de lithium présente un fort excès, la valeur du taux d'occupation étant 1,929(3). Les résultats de cet affinement Rietveld sont présentés dans le

Tableau 3-3. Une fois ce taux trouvé pour le lithium, celui-ci est fixé et celui des autres atomes est de nouveau testé. On obtient des taux compris entre 0,973(1) et 0,992(6) pour le Fe1, O et S, nous avons donc fixé leur occupation à 1. La présence de deux lithiums en position 2a n'est pas envisageable, et les facteurs de confiance sont mauvais. A la vue des résultats de l'analyse chimique : un ratio Li/Fe de 0,77 a été trouvé, nous avons décidé d'introduire un Fe2 en position 2a et les occupations des atomes Li2 et Fe2 ont été affinées.

Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation		
Fe	2b	0,75	0,25	0,5	1,0022(4)	Paramètres de maille (Å)	
S	2c	0,25	0,25	0,6437(7)	0,9879(2)	a = b	3,7061
O	2c	0,25	0,25	0,0838(5)	1,0194(4)	c	8,8680
Li	2a	0,25	0,75	0,0352(0)	1,9292(8)	V (Å ³)	121,8078

Tableau 3-3 : Résultats de la première analyse structurale par la méthode de Rietveld du diagramme synchrotron de LiOHFeS-4M, en ne considérant qu'un seul site du fer et du lithium.

Également, nous avons noté la présence de nombreux pics n'appartenant pas à la phase LiOHFeS. Ces impuretés ont été identifiées comme étant LiOH, Fe₃O₄ et Fe. Les pics de diffraction appartenant à la phase LiOHFeS présentent également une forte asymétrie, difficile à modéliser. Aussi, une deuxième maille, de paramètre très proche de la première, a été introduite et les trois impuretés ont été rajoutées à la simulation. Pour la suite de cette étude nous avons considéré identiques les positions des atomes, leur taux d'occupation et leurs agitations thermiques pour les deux mailles de LiOHFeS (seuls les paramètres de maille diffèrent).

Le résultat de l'ajustement par analyse Rietveld du diagramme Synchrotron en introduisant du fer dans les sites 2a du lithium ainsi que les impuretés est présenté sur la Figure 3-8 et les positions des atomes dans la structure sont répertoriées dans le Tableau 3-4.

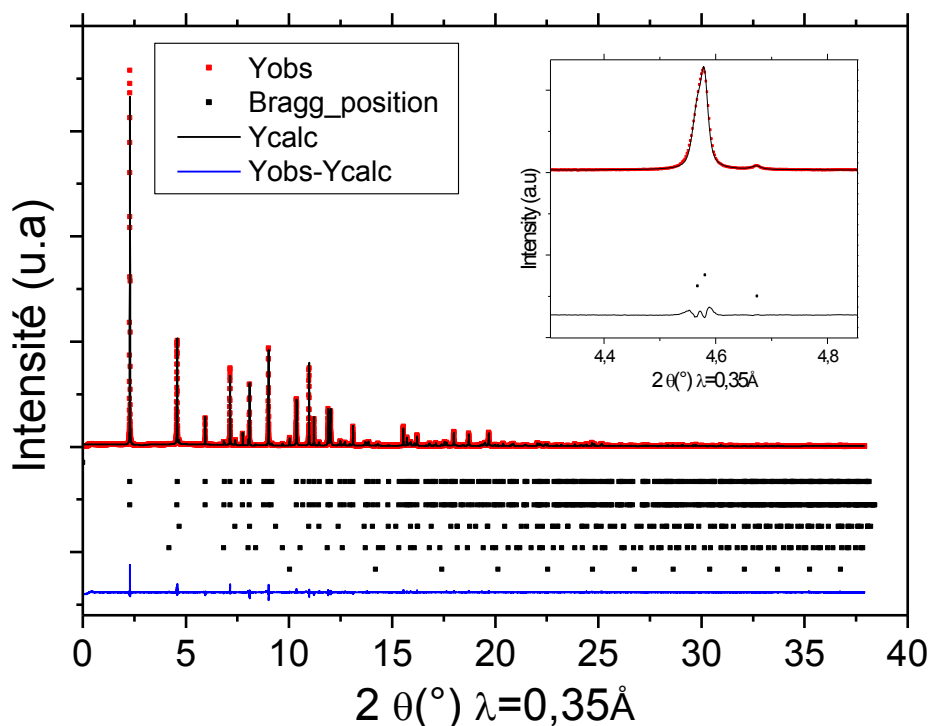


Figure 3-8 : Diagramme de rayon-X du composé LiOHFeS-4M et affinement Rietveld correspondant, en considérant deux mailles et deux sites pour le fer ainsi que les impuretés.

Paramètres de maille 1 (Å)		Paramètres de maille 2 (Å)	
a = b	3,7061(4)	a = b	3,7061(3)
c	8,8680(1)	c	8,8934(1)
V (Å ³)	121,8078	V (Å ³)	122,1591

Maille	Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation	Beq (*Biso)
1	Fe1	2b	0,75	0,25	0,5	1	
	S	2c	0,25	0,25	0,6437(4)	1	
	O	2c	0,25	0,25	0,0806(3)	1	
	Li2	2a	0,25	0,75	0,0348(7)	0,838	
	Fe2	2a	0,25	0,75	0,0348(7)	0,162	

Tableau 3-4 : Résultats de la deuxième analyse structurale par la méthode de Rietveld du diagramme synchrotron de LiOHFeS-4M, en considérant deux mailles et deux sites pour le fer.

On obtient des taux d'occupation de 0,838 pour le Li2 et 0,162 pour le Fe2. Le ratio Li/Fe correspondant est en accord avec ce qui a été trouvé précédemment en ICP : 0,72 contre 0,77. Du point de vue des facteurs de confiance, ils sont également plus satisfaisants : $R_{\text{Bragg}} = 4,08$ et $\chi^2 = 3,14$. Et la densité résiduelle maximale dans le plan des ions lithium est ramenée à une valeur acceptable.

Force de liaison et distances anions-cations

On définit la force d'une liaison entre deux atomes i et j comme étant la somme de toutes les forces de liaisons issues d'un atome i de valence V_i avec ses voisins j tel que :

$$\text{Équation 3-9 : } \sum_j F_{ij} = V_i$$

De manière empirique, on peut relier la force de liaison à la distance anion-cation [184] :

$$\text{Équation 3-10 : } F = \exp\left(\frac{a-d_{AC}}{0,37}\right)$$

Avec a : le paramètre de valence de liaison, tabulé dans la littérature pour un grand nombre de couples anions-cations [184]; d_{AC} la longueur de la liaison anion-cation et 0,37 la constante de rigidité des sphères.

Le Tableau 3-5 répertorie les distances d_{AC} calculées par affinement Rietveld, les forces de liaison calculées via Équation 3-10, les valences des cations déterminées via l'Équation 3-9 et la déviation par rapport à la valence théorique.

Liaison	Distance d_{AC} (Å)	Force de liaison	Valence	Déviations par rapport à la valence théorique
Li2-O x 4	1,8969(1)	0,3120	Li : 1,06	6,2 %
Fe2-O x 4	1,8969(1)	0,6438	O : 1,45	31,8%

Tableau 3-5 : Forces de liaison et valences dans **LiOHFeS-4M**.

On obtient pour le lithium une valence de 1, et pour l'oxygène une valence de 1,45. La valeur théorique attendue pour l'oxygène (en prenant en compte le ratio hydroxy/oxy) est de 1,11. Les 30% de déviation par rapport à cette valeur sont difficiles à expliquer, la force de liaison moyenne calculée tend vers la présence plus importante d'oxy, surtout à proximité du fer. Nous verrons que l'étude Mössbauer peut en partie expliquer ces résultats.

Agitation thermique

L'agitation thermique a pu être modélisée de manière anisotrope. Les atomes se positionnant sur des axes quaternaires, leurs volumes d'agitation thermique a été modélisé par des ellipsoïdes de révolution, de demi-axes B_{11} et B_{33} de révolution. Les facteurs d'agitation sont obtenus par la formule $B_{11} \propto \beta_{11}/a^{*2}$ et $B_{33} \propto \beta_{33}/c^{*2}$ où β_{11} et β_{33} sont les contributions au facteur d'agitation selon les directions a et c respectivement, donné par l'affinement Rietveld.

On a pour un système tétragonale : $a^* = 1/a$ et $c^*=1/c$, l'anisotropie de l'agitation thermique peut être ainsi estimée par le rapport des facteurs d'agitation selon les directions a et c selon :

$$\frac{B_{11}}{B_{33}} = \frac{\beta_{11} \times a^2}{\beta_{33} \times c^2}$$

Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant :

Atomes	Fe1	S	O	Li2/Fe2
$\frac{B_{11}}{B_{33}}$	1,71	1,31	1	10,9

Tableau 3-6 : Rapport des facteurs d'agitation thermique selon les directions a et c dans LiOHFeS (calculé par analyse Rietveld sur un diagramme synchrotron).

On noter ainsi que les atomes Li2 et Fe2 en position 2a bougent (ou se désordonnent) de façon extrêmement anisotrope dans le plan (ab) comparés au Fe1 de la même structure.

Impuretés

Le poids massique des impuretés est répertorié dans le Tableau 3-7. On peut noter la présence à hauteur de 10% de LiOH. Ces résultats sont surprenants, l'analyse ATG du composé LiOHFeS-4M ne présente pas de pertes liées à la présence de ces impuretés. On verra également par la suite que l'analyse par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe ne révèle aucune trace de fer métallique ni d'oxyde de fer. Des lots de poudre différents ont été utilisés entre l'analyse chimique et Mössbauer d'une part et celle par diffraction d'autre part. Nous attribuons la présence de ces impuretés à cette différence de lots.

Composés	LiOHFeS	LiOH	Fe	Fe ₃ O ₄
% massique	87,96	9,68	1,69	1,67

Tableau 3-7 : Pourcentages massiques des différentes phases en présence.

Conclusions

La résolution structurale du composé LiOHFeS 4M par affinement Rietveld semble tendre vers une substitution du Li par le Fer dans les plans LiOH. Ces atomes Li2 et Fe2 présentent une forte anisotropie de mouvement ou de désordre dans le plan (ab). Aussi, la forte asymétrie des pics de diffraction nous a poussés à introduire une deuxième maille aux paramètres très proches de la première. Les ratios Li/Fe obtenus par affinement sont proches de ceux obtenus par analyse chimique et les facteurs de confiance obtenus sont acceptables. Cependant, l'utilisation de la diffraction de rayon-X n'est sûrement pas la méthode la plus adaptée pour notre composé : la densité électronique du lithium étant particulièrement faible. Une analyse par diffraction de neutrons serait certainement plus appropriée.

c. Environnement du Fer : étude Mössbauer

Une analyse par spectroscopie Mössbauer ⁵⁷Fe du composé **LiOHFeS 4M** a été réalisée en collaboration avec Moulay Sougrati à l'ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier). Les spectres Mössbauer ont été collectés en transmission, avec une source ⁵⁷Fe présentant une activité de 925 MBq, sur une trentaine de milligramme de poudre à température ambiante et à 5 K. Les échelles de vitesse (± 2 à température ambiante et ± 12 mm/s à 5 K) ont été au préalable calibrées avec un feuillet de α -Fe. Les paramètres hyperfins ont été déterminés par affinement type Lorentzien avec l'aide du logiciel MOSFIT [185]. Les spectres ainsi obtenus sont représentés sur la Figure 3-9 et les paramètres hyperfins correspondants à l'affinement sont regroupés Tableau 3-8.

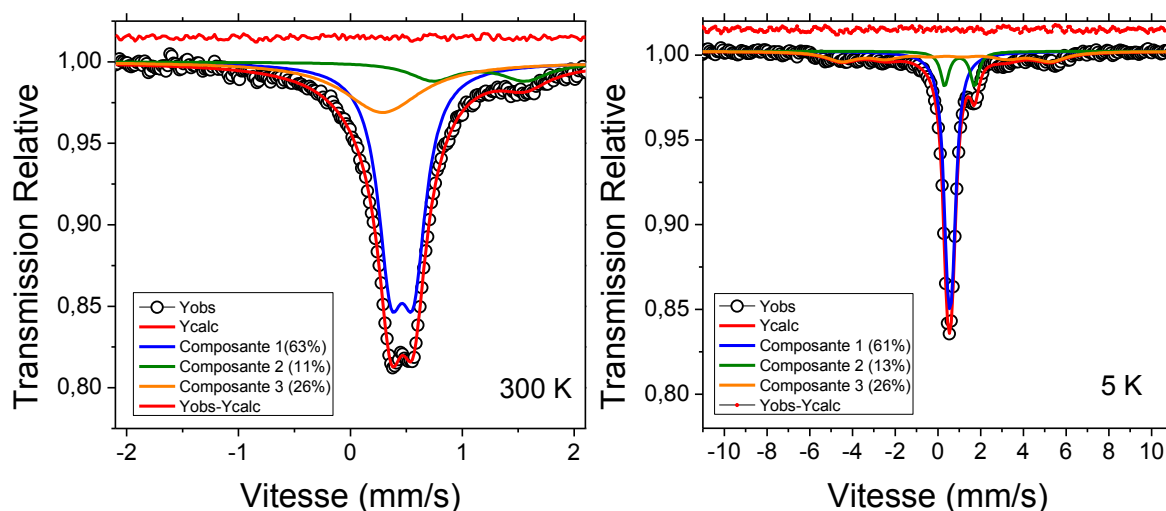


Figure 3-9 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer mesurés à température ambiante (à gauche) et à 5 K (à droite) de **LiOHFeS 4M**.

LiOHFeS 4M	δ (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H(T)	Γ (mm/s)	% atomique
Composante 1 à 300 K	0,46	0,20	-	0,27	63
Composante 2 à 300 K	1,15	0,82	-	0,51	11
Composante 3 à 300 K	0,28	-		0,84	26
Composante 1 à 5 K	0,57	0,21	-	0,50	61
Composante 2 à 5 K	1,02	1,39	-	0,48	13
Composante 3 à 5 K	0,39	-	30,4	1,76	26

Tableau 3-8 : Paramètres Mössbauer de ^{57}Fe à 300 K et 5 K de LiOHFeS avec δ le déplacement isomérique, ΔQ l'éclatement quadripolaire, H le champ hyperfin et Γ la largeur de raie à mi-hauteur.

A but comparatif, les déplacements isomériques à température ambiante et à 5 K de plusieurs sulfures de fer ont été reportés sur la Figure 3-10 : FeS troilite [186], FeS₂ pyrite [146], Fe₇S₈ pyrrhotite [145], Fe₃S₄ greigite [187], [188], mackinawite [144], [189], Li₂FeS₂ [32] et LiOHFeSe [190]) mais également de fer métallique et de magnétite [191]. La phase LiOHFeS n'a à notre connaissance jamais été étudiée par spectroscopie Mössbauer, les déplacements isomériques de composantes issues de l'affinement de ces spectres sont également regroupés sur la Figure 3-10.

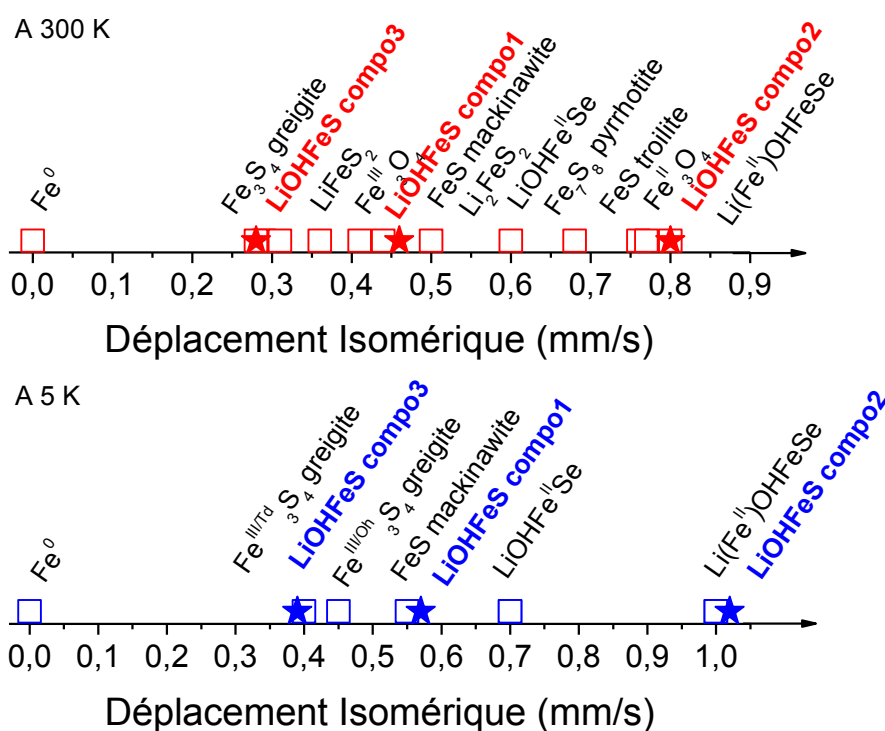


Figure 3-10 : Cartographie des déplacements isomériques (mm/s) de plusieurs sulfures de fer à température ambiante et à basse température 5 K.

Plusieurs remarques peuvent être faites concernant ces spectres. A 300 K comme à 5 K ces spectres se composent de trois composantes notées de **1** à **3**, dont les poids atomiques respectifs sont de 63%, 11%, et 26%. Aucune impureté de fer métallique n'est observée. Il est intéressant de noter que la **composante 1** (63%) se compose d'un doublet dont le déplacement isomérique est très proche de celui de la mackinawite : à 0,46 contre 0,5 mm/s à température ambiante et à 0,57 contre 0,55 mm/s à 5 K. Les environnements du fer au sein de ces composés sont donc proches. De même, la **composante 2** (11%) se compose d'un doublet dont le déplacement isomérique est très proche de celui du fer II qui substitue les sites du lithium dans la phase sélénure « Li(Fe^{II})OHFeSe ». On peut donc fortement supposer que le fer se place bien partiellement sur les sites du lithium. La **composante 3** traduit la présence d'un troisième environnement, dont le poids atomique reste conséquent (26%). Cette composante, se traduit par un singulet très large à 0,28 mm/s qui s'éclate en sextuplet à 5 K. Cet éclatement traduit une mise en ordre magnétique à basse température dû à l'effet Zeeman. Le déplacement isomérique correspondant semble proche de la greigite, un sulfure de fer en sous stœchiométrie Fe₃S₄. Cependant, cette phase est magnétique à 300 K, ce qui n'est pas le

cas de notre **composante 3**. Au vu de l'analyse par diffraction de rayon-X, cette composante pourrait correspondre, non pas à du fer au sein du composé LiOHFeS (son poids est trop important 26%), mais à une deuxième phase.

Supposons que cette deuxième phase soit un oxysulfure de fer III : $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$. Le composé global **LiOHFeS-4M** serait ainsi composé à la fois d'une phase $[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS}$ (correspondant aux **composantes 1 et 2** en Mössbauer) et d'une phase $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$ (correspondant à la composante **3**). D'après l'analyse chimique et gravimétrique, la teneur totale en lithium par mol de composé **LiOHFeS-4M**, est de 0,87 et 1,13 en fer, correspondant à un ratio Li/Fe de 0,77. En prenant en compte les poids atomiques de chaque composante (**1 et 2** ensemble = 74% et **3** = 26%), on peut calculer pour chaque phase $[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS}$ et $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$ leur composition respective (Tableau 3-9).

Exemple du lithium :

Teneur en Li dans la phase $[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS}$:

$$= \% \text{compos}(\mathbf{1} + \mathbf{2}) \times \text{quantité Li (ICP)} = 74\% \times 0,87 = 0,64$$

Teneur en Li dans la phase $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$:

$$= \% \text{compos}(\mathbf{3}) \times \text{quantité Li (ICP)} = 26\% \times 0,87 = 0,23$$

Un calcul similaire peut être fait pour le fer, on remonte alors aux compositions suivantes : $[\text{Li}_{0,64}\text{Fe}_{0,096}\text{OH}_{0,64}\text{O}_{0,096}]\text{Fe}_{0,74}\text{S}_{0,74}$ et 0,23 $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$, la composition en S, OH et O étant établie par équilibre des charges. Le calcul du ratio Li/Fe à partir de ces compositions mène à 0,82 contre 0,77 obtenu en ICP. Ces valeurs proches confirment notre hypothèse : la présence d'une deuxième phase $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$, traduite par la **composante 3**.

Composantes	Environnement	Poids atomiques	Compositions	Phases
1 et 2	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_4$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$	74%	$[\text{Li}_{0,64}\text{Fe}_{0,096}\text{OH}_{0,64}\text{O}_{0,096}]\text{Fe}_{0,74}\text{S}_{0,74}$	$[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS}$
3	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$	26%	$\text{Li}_{0,23}\text{O}_{0,23}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,23}\text{S}_{0,23}$	$\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$

Tableau 3-9 : Liens entre % atomiques des différentes composantes Mössbauer, et compositions des phases $[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}_{1-x}\text{O}_x]\text{FeS}$ et $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$.

Ainsi cette étude Mössbauer a permis non seulement de confirmer la substitution du lithium par le fer dans les feuillets de LiOH, mais nous a permis de mettre également en évidence la présence d'une phase oxysulfure de type $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$ magnétique à basse température. Cette seconde phase doit certainement présenter une structure très proche de celle de LiOHFeS et a été observée par diffraction des rayons-X.

d. Conclusions

- La concentration du milieu de synthèse en $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ impacte directement la composition du matériau et en particulier sa teneur en lithium. Augmenter cette concentration tend à augmenter la concentration en lithium au sein de la phase mais également le paramètre de maille c .
- Les analyses Rietveld, Mössbauer, chimique et gravimétrique convergent toutes vers une substitution partielle des sites du lithium par du fer dans les plans de $[\text{Li}_2(\text{OH})_2]$. Cette substitution est d'autant plus importante que la concentration en $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ en synthèse est faible.
- La non stœchiométrie $\text{Fe}^{2+}/\text{Li}^+$ est associée à une non stœchiométrie $\text{O}^{2-}/\text{OH}^+$. Ceci explique que l'on a bien un désordre Fe/Li mais que l'on garde du Fe^{2+} dans la structure.
- La présence d'une phase secondaire de type $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$ a été observée par analyse Mössbauer. Cette phase originale n'a, à notre connaissance jamais été répertoriée dans la littérature et présente un ordre magnétique à basse température.

Pour la suite de cette étude, le composé **LiOHFeS-6M** a été principalement utilisé. Notre raisonnement (fait avant l'analyse Mössbauer) était de travailler sur le composé le plus proche de la stœchiométrie. Pour des raisons de simplicité nous reviendrons que plus tard sur l'existence et l'impact de la phase secondaire LiOFeS et nous considérerons uniquement la phase LiOHFeS.

3.3. Mécanismes de formation de LiOHFeS au cours de la synthèse

Nous nous sommes concentrés dans un second temps sur la compréhension des mécanismes de formation de LiOHFeS au cours de la synthèse. Comprendre les mécanismes en jeu permettrait d'extrapoler la synthèse à d'autres métaux de transition (dans le but de jouer sur des couples redox différents), et également à d'autres hydroxydes alcalins tels que NaOH (pour une application batterie Na-ion par exemple). Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à l'effet de la nature de précurseur de fer sur la synthèse de LiOHFeS. Dans ce cadre trois précurseurs ont été utilisés : du fer métallique, du sulfure de fer troilite (noté FeS^{Oh}) et du sulfure de fer mackinawite (FeS^{Td}). Un suivi au cours du temps, par diffraction de rayons-X, des différentes phases formées lors de la synthèse a été réalisé pour chacun de ces précurseurs. Nous tacherons dans cette partie de répondre à plusieurs interrogations qui sont : l'utilisation et la formation au préalable d'une phase de FeS^{Td} est-elle nécessaire à la synthèse de LiOHFeS ? L'oxydation et la solubilisation de fer métallique au cours de la synthèse est-elle limitante ? Est-il possible de former LiOHFeS à partir d'un précurseur FeS^{Oh} ?

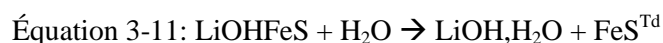
a. Préparation de la mackinawite

La mackinawite utilisée pour cette étude a été obtenue après mise en solution du composé LiOHFeS dans de l'eau. Cette mise en solution entraîne le relargage des feuillets de LiOH et mène à la formation de mackinawite « gonflée » donc la distance inter-lamellaire est plus importante que celle issue d'une synthèse directe par voie hydrothermale de FeS^{Td} .

Protocole

500 mg de poudre de LiOHFeS est introduit dans 500 mL d'eau préalablement dégazée à l'argon. Sous flux constant d'argon, cette solution est agitée plusieurs heures avec l'aide d'un barreau aimanté. Cette agitation est ponctuée de courtes sessions de 20 min de sonication alternant des impulsions et des pauses de 0,4 s à 50% d'amplitude. La suspension est alors centrifugée trois fois à une vitesse de 5000 tpm pendant 30 min. Le culot est alors récupéré, séché sous vide à 30 °C pendant plusieurs heures, et le surnageant est conservé.

La Figure 3-11 représente le diagramme de rayon-X des poudres ainsi récupérées après mise en solution de LiOHFeS et centrifugation. On obtient une phase mal cristallisée et particulièrement texturée assimilée à de la mackinawite. Ainsi, le composé LiOHFeS en milieu aqueux mène à la formation de mackinawite FeS^{Td} selon l'équation suivante :



La position de la raie (001) permet une estimation rapide du paramètre de maille c de la phase. Aussi, notre composé mackinawite présente un paramètre de maille c de 5,1716 Å contre 5,0307 Å pour une mackinawite obtenue par synthèse directe. Nous nous sommes basés sur des données fournies par l'équipe de Vaughan *et al.* [163], qui sont en accord avec de nombreuses autres équipes [192], [174]. Cette augmentation du paramètre c pourrait être liée à des défauts d'empilements lors de la récupération de la poudre et de son agrégation.

La formule de Scherrer permet d'estimer la taille des domaines de cohérence $\langle D \rangle$ cristallins par la mesure de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction : $\langle D \rangle = K\lambda/\cos\theta$, où K est le facteur d'échelle de Scherrer (habituellement égal à 0,9), λ la longueur d'onde et θ l'angle de Bragg [193]. Appliquée au plan (001) de notre diffractogramme, cette méthode permet de remonter à une taille de domaines de cohérence cristallins de 21 nm, soit une quarantaine de distances inter-lamellaires.

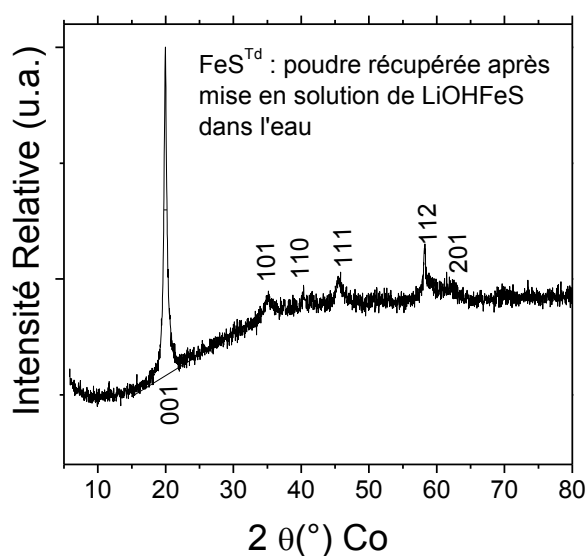


Figure 3-11 : Diagramme de rayon-X de la phase mackinawite obtenue après mise en solution.

Les morphologies des poudres récupérées ainsi que la suspension ont été étudiées par microscopie électronique à transmission (la Figure 3-12). En a) est représentée la poudre après centrifugation et séchage. On peut y observer deux types d'objets, des plaquettes micrométriques et des particules nanométriques, visible également en b). Les clichés de la suspension sont représentés en c) : des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres sont obtenues. En d), on peut noter la présence de plans cristallins et de domaines de cohérence de l'ordre de la dizaine de nanomètre également.

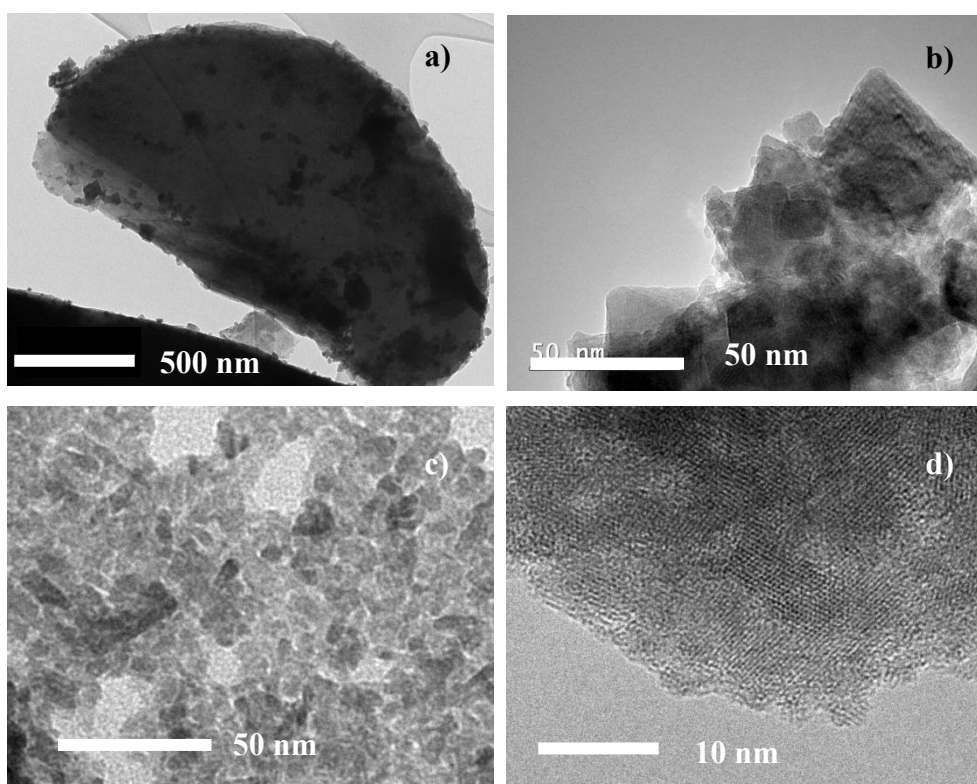


Figure 3-12 : Clichés de microscopie électronique à transmission de a) et b) la poudre récupérée après mise en solution de LiOHFeS et c) et d) de la suspension.

Ainsi, la mise en solution du composé LiOHFeS entraîne l'exfoliation des feuillets de LiOH et la formation de nanoparticules de mackinawite qui s'agrègent entre elles lorsque le composé est récupéré par centrifugation.

L'étude des mécanismes de synthèse du composé LiOHFeS a été faite à partir de cette mackinawite « gonflée ».

b. Impact du précurseur de fer sur la synthèse de LiOHFeS

Protocole expérimental

Pour cette étude, des *concentrations* de 6 M en hydroxyde de lithium monohydraté sont utilisées. Des précurseurs de fer métallique, FeS^{Td} (issu de la mise en solution de LiOHFeS) et FeS^{Oh} (Alfa Aesar) sont choisis. La température de synthèse est fixée à 160°C et des temps compris entre 1h et 6h sont fixés. Le reste du protocole reste identique à ce qui a été décrit précédemment.

Précurseur Fe + S

La Figure 3-13 a) représente les diagrammes de rayons-X en fonction du temps de réaction, des phases formées au cours de la synthèse pour un précurseur de fer métallique. On peut tout d'abord noter après 1 h de synthèse, la présence persistante des précurseurs Fe^0 et S^0 non réagis. A partir de 2 h de synthèse, les pics caractéristiques de la phase LiOHFeS apparaissent, tout d'abord mal définis, puis de plus en plus fins (avec le temps de synthèse), traduisant une augmentation de la cristallinité du composé. Les positions des raies (001) et (002) permettent une estimation rapide du paramètre de maille c de la phase LiOHFeS. L'évolution de ce paramètre en fonction du temps de réaction est tracée Figure 3-13 b). Aussi, le paramètre c , que l'on peut relier à la distance inter-lamellaire, de la phase LiOHFeS diminue légèrement avec le temps de synthèse, jusqu'à atteindre un palier à $c = 8,901(0) \text{ \AA}$. Cette phase ne peut être clairement définie comme étant du LiOHFeS, mais semble être liée à la formation de plaques de FeS^{Td} s'assemblant avec du LiOH. En effet, après 2h de synthèse, des pics mal définis de FeS^{Td} semblent être présents. La cinétique de formation du composé LiOHFeS est difficile à discuter. Les ions Fe^{2+} sont présents en solution, aussi, la diffraction des rayons-X ne permet pas de suivre sa consommation. Il serait intéressant de pouvoir réaliser un suivi par analyse chimique (ICP) de taux de fer en solution au cours du temps.

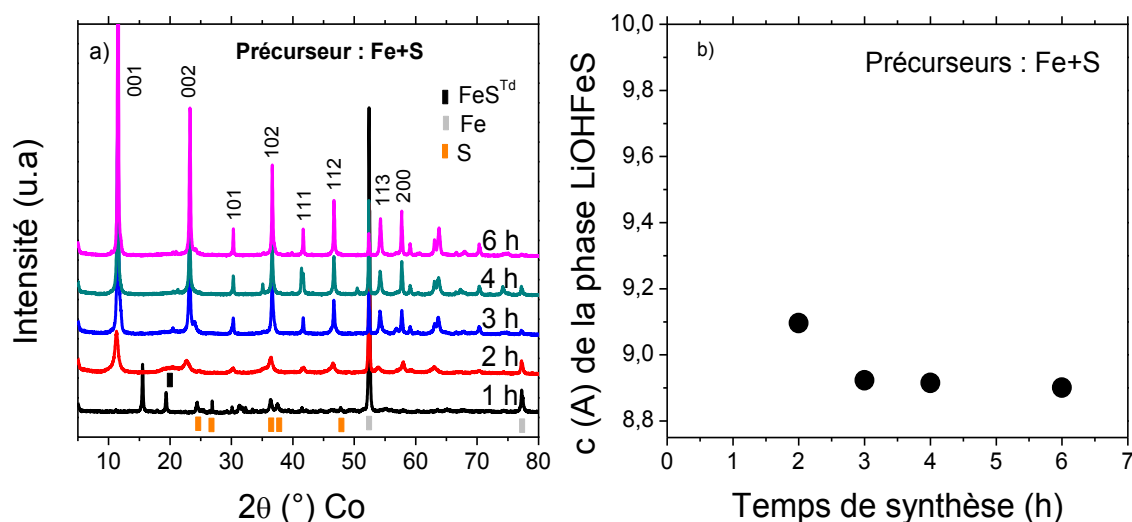


Figure 3-13 : a) Diagrammes des rayons-X des phases formées en fonction du temps de synthèse pour le précurseur de fer métallique, b) Evolution du paramètre de maille c de la phase LiOHFeS en fonction du temps de réaction.

Précurseur FeS^{Td}

La Figure 3-14 a) représente les diagrammes de rayons-X en fonction du temps de réaction, des phases formées au cours de la synthèse pour un précurseur mackinawite FeS^{Td} préparé comme décrit plus haut. On note au bout d'une heure de synthèse la présence de deux phases : le précurseur lamellaire FeS^{Td} et le composé LiOHFeS. Après 2 h, les pics du précurseur disparaissent progressivement, tandis que les pics de la phase LiOHFeS croissent et s'affinent. Aussi, le paramètre c de la phase LiOHFeS se stabilise (Figure 3-14 b)) après une forte diminution passant de 9,834 Å à 8,850 Å entre 1h et 2h de temps de synthèse. Ainsi, LiOHFeS semble tout d'abord passer par une structure très « gonflée » (variation de plus d'un Å entre 1h et 2h de synthèse). La distance inter-lamellaire du précurseur mackinawite ne varie pas continuellement vers celle de LiOHFeS. On a donc un système biphasé. Au bout de 4h de synthèse, le précurseur FeS^{Td} paraît totalement consommé.

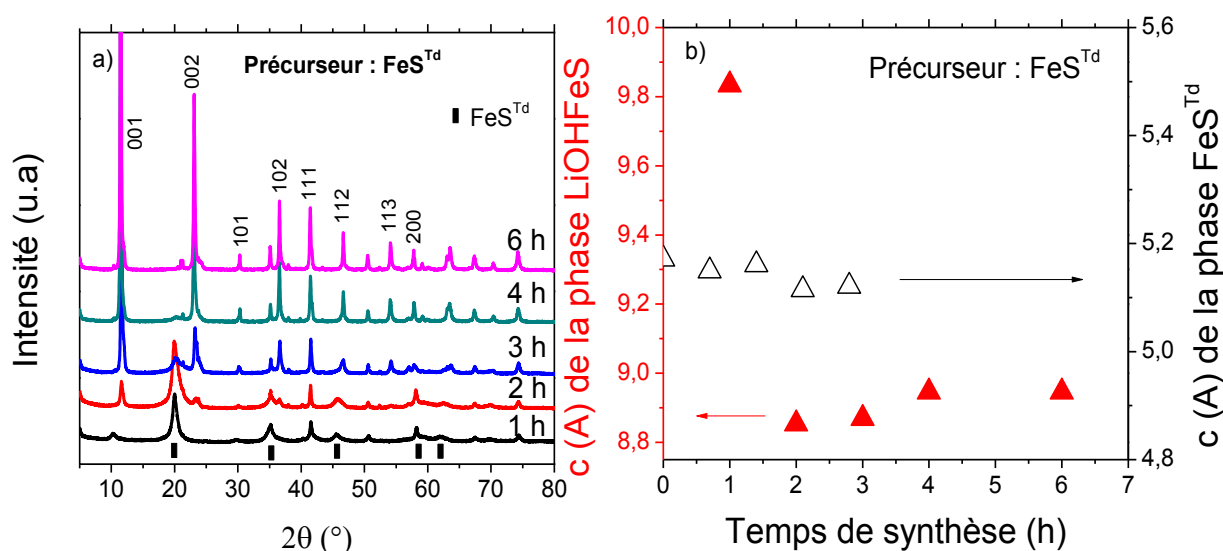


Figure 3-14 : a) Diagrammes des rayons-X des phases formées en fonction du temps de synthèse pour le précurseur de mackinawite, b) Evolution du paramètre de maille c de la phase LiOHFeS en fonction du temps de réaction.

Précurseur FeS^{Oh}

Dans le cas de l'utilisation du précurseur FeS^{Oh} , après 1 h de synthèse, trois phases coexistent : le précurseur FeS^{Oh} , FeS^{Td} et LiOHFeS (Figure 3-15). Aussi, la synthèse de la phase LiOHFeS semble passer dans ce cas de figure par la dégradation de FeS^{Oh} en FeS^{Td} . En effet, en milieu basique/réducteur, le sulfure de fer le plus stable est FeS^{Td} . Après 2 h de réaction, la phase quasiment pure de LiOHFeS est formée. Contrairement aux deux autres précurseurs, LiOHFeS ne passe pas par une forme « gonflée » où la distance inter-lamellaire est plus importante que celle du composé final. Par contre, la phase FeS^{Td} formée en solution présente un paramètre de maille c plus important que le précurseur FeS^{Td} : 5,420 au lieu de 5,172 Å. La formation d'une phase désordonnée de FeS^{Td} en solution semble participer au mécanisme de formation de LiOHFeS et favoriser sa synthèse.

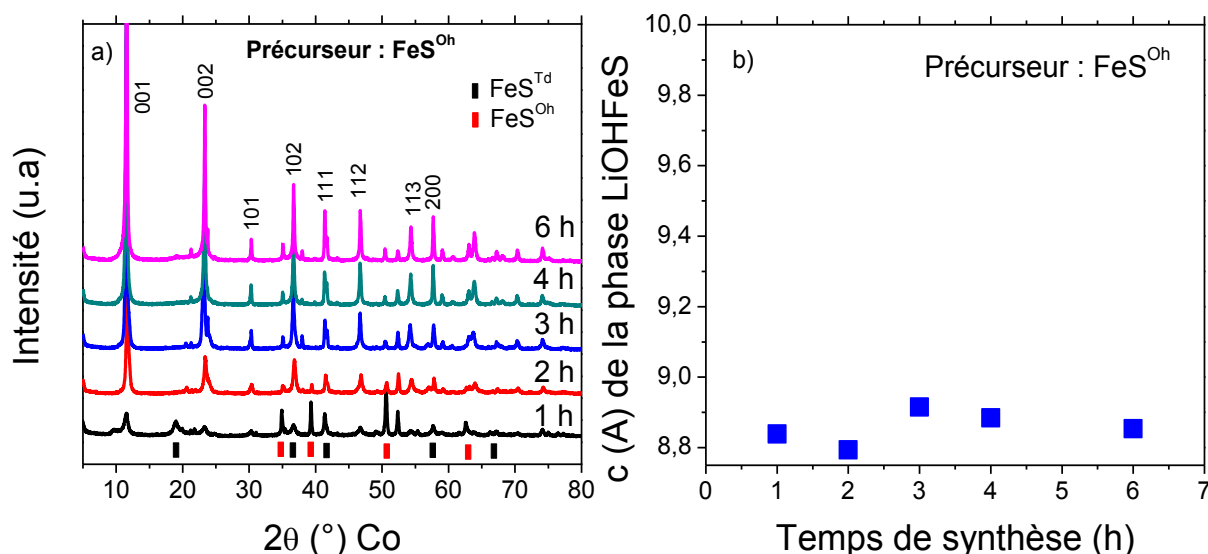


Figure 3-15 : a) Diagrammes des rayons-X des phases formées en fonction du temps de synthèse pour le précurseur de troilite, b) Evolution du paramètre de maille c de la phase LiOHFeS en fonction du temps de réaction.

Conclusion sur les mécanismes de formation de LiOHFeS en solution

La synthèse du composé LiOHFeS semble passer systématiquement par une forme intermédiaire mackinawite. Il est surprenant de noter que l'utilisation de précurseur FeS^{Oh} mène également rapidement à la formation de l'hydroxysulfure. Sa faible stabilité en milieu basique entraîne sa rapide décomposition et la formation intermédiaire d'une mackinawite « gonflée » à la distance inter-lamellaire plus importante que celle obtenue par synthèse directe ou par exfoliation. Ces écarts en termes de distance inter-lamellaires ne sont pas assez significatifs pour supposer l'intercalation d'eau entre les couches de FeS . Il s'agirait peut-être d'un désordre statistique avec des défauts ponctuels, peut-être de type substitution cationiques (Li-Fe) ou anioniques (S-OH) qui aboutissent à des répulsions supérieures entre les couches parce qu'elles deviennent chargées. Les mécanismes sont résumés Figure 3-16.

Il pourrait être intéressant pour compléter cette étude, de réaliser un suivi *in situ* des phases en présence, et de la concentration en éléments dissous. En particulier, l'étude des temps courts de synthèse devraient permettre une meilleure compréhension des phénomènes de décomposition, solubilisation des précurseurs et formation de mackinawite intermédiaire. D'autres sulfures lamellaires pourraient être étudiés, mais devront certainement présenter une certaine stabilité en milieu basique, afin de conserver la structure bidimensionnelle, et permettre l'intercalation des hydroxydes de lithium.

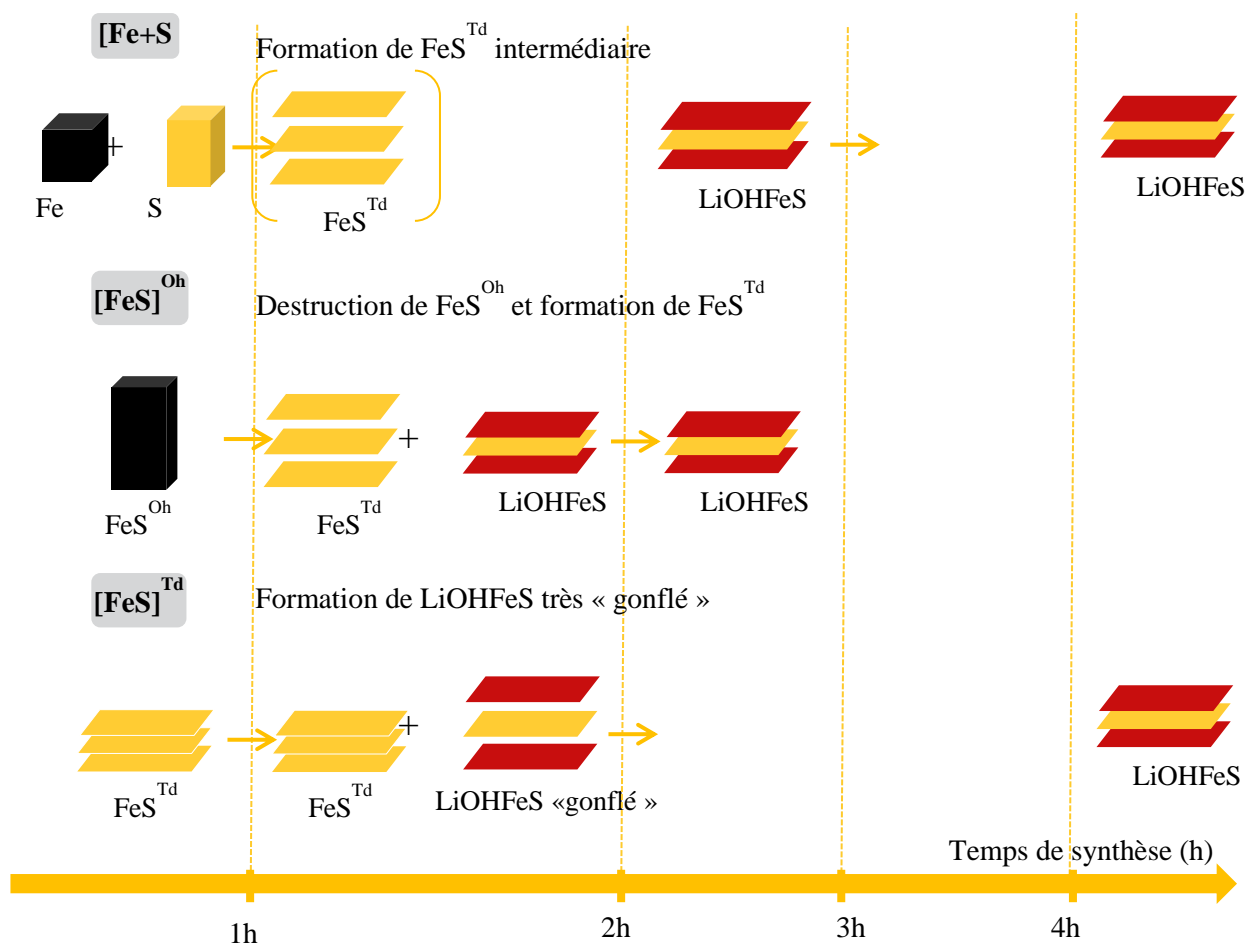


Figure 3-16 : Bilan des mécanismes de formation de LiOHFeS en fonction du temps de réaction et de la nature des précurseurs de fer employés.

4. LiOHFeS : un nouveau matériau pour électrode négative de batteries lithium ion ?

4.1. Signatures électrochimiques

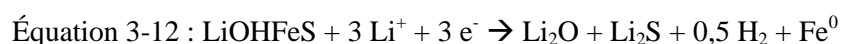
Les composés ainsi synthétisés **LiOHFeS 6M** ont été testés électrochimiquement face à du lithium métal. Dans un premier temps la fenêtre de stabilité en potentiel a été étudiée. Une fois cette fenêtre de potentiel fixée, les performances électrochimiques du matériau LiOHFeS ont été étudiées en détail.

Protocoles expérimentaux

Préparation des demi-cellules. Pour cette étude, 15 - 18 mg de poudre (10,6 – 12,7 mg/cm²) sont mis dans une cellule Swagelok®. L'électrolyte utilisé est le LP30 et des tests de charge/décharge en cyclage galvanostatique sont réalisés par défaut en C/10 (soit 0,1 lithium par heure) sauf indication contraire selon différentes plages de potentiels. Le reste du protocole reste identique à ce qui a été décrit au Chapitre 2.

Etude de la plage de potentiel

Dans un premier temps, le matériau LiOHFeS 6M cyclé avec du LP30 face à du lithium métal a été testé dans l'intervalle [4 V ; 0,1V] vs Li⁺/Li en partant d'abord en oxydation. Les courbes galvanostatiques correspondantes sont représentées Figure 3-17. Au cours de la première charge vers les hauts potentiels très peu de lithium (environ 0,4) peut être inséré et l'on n'observe pas de plateau. Une décharge jusqu'à 0,1 V vs Li⁺/Li entraîne également une rapide décomposition du matériau et une diminution rapide de la capacité au cours du cyclage (de 1100 mAh/g à 660 mAh/g en trois cycles). Au cours de la première décharge, trois/quatre lithiums entrent en jeu. On peut proposer le mécanisme de conversion suivant menant à la réduction totale du Fe²⁺ et du proton :



L'étude des mécanismes entrant en jeux lors de cette première réduction sera plus amplement détaillée dans la section suivante. Selon l'Équation 3-12, la réduction de LiOHFeS jusqu'à 0,1 V entrainerait la formation de sulfure de lithium et la conversion du fer. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la réactivité et la solubilité des polysulfures de lithium

dans un électrolyte à base de carbonate sont à l'origine d'une mauvaise cyclabilité [79]. Le choix d'un électrolyte plus adapté pourrait entraîner une nette amélioration des performances. Ici, nous nous sommes tournés vers une autre stratégie : la réduction de la fenêtre de potentiel. En se limitant à un potentiel de 1 V vs Li^+/Li en réduction, il est ainsi possible de limiter la perte en capacité au cours du cyclage, en s'affranchissant de la réaction de conversion du fer et donc de la formation de sulfure de lithium. L'oxydation du matériau ne semblant pas possible, pour la suite de cette étude la fenêtre de potentiel a été fixée à [1 V ; 3 V] vs Li^+/Li , avec un départ, cette fois ci, en réduction.

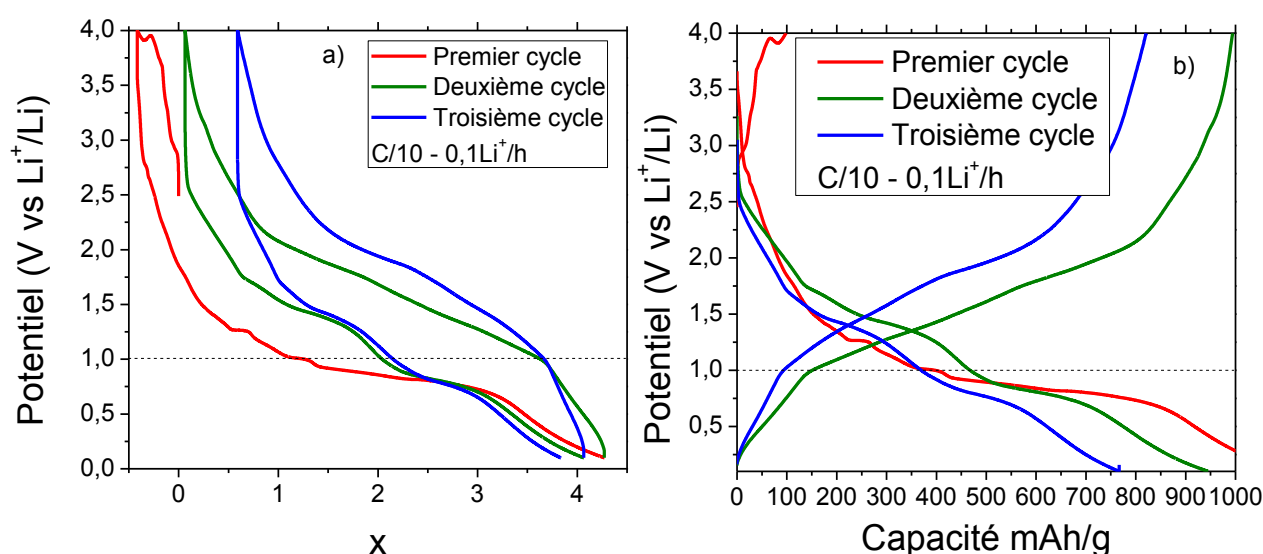


Figure 3-17 : Courbes galvanostatiques en fonction du nombre de lithium en C/10 du système Li/LiOHFeS 6M entre 4 - 0,1V vs Li^+/Li , avec du LP30.

Signatures électrochimiques

La Figure 3-18 représente les courbes galvanostatiques de LiOHFeS 6M cyclé avec du LP30 face au lithium métal, en fonction de la capacité spécifique et du nombre de lithiums intercalés pour une fenêtre de [1V ; 3V] vs Li^+/Li . Au cours du premier cycle (représenté en rouge) une capacité de 210 mAh/g est observée, correspondant à un peu moins d'1 lithium par formule chimique LiOHFeS. La première décharge est caractérisée par un plateau autour de 1,25 V vs Li^+/Li . Le mécanisme de réduction au cours de la première décharge semble irréversible car toutes les courbes de réductions suivantes seront différentes de cette première décharge. Puis le matériau cycle de manière réversible autour d'un potentiel moyen de 1,65 V vs Li^+/Li sur 1 lithium. En effet toutes les courbes de charge et décharge deviennent similaires.

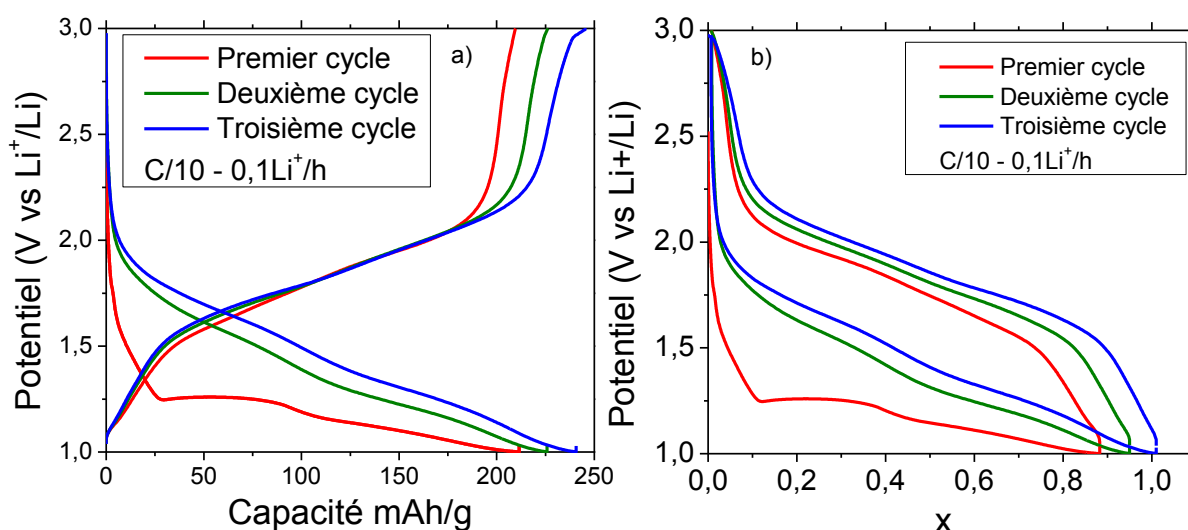


Figure 3-18 : Courbes galvanostatiques en fonction a) de la capacité spécifique et b) du nombre de lithium en C/10 du système Li/LiOHFeS-6M.

Nous avons également testé électrochimiquement les systèmes **Li/LiOHFeS-xM**. Il nous a été difficile de pouvoir dégager une tendance entre la composition du matériau (teneur en lithium) et sa capacité spécifique. Aussi nous ne discuterons pas des résultats ici, les courbes galvanostatiques sont représentées en Annexe.

4.2. Comparaison avec FeS^{Td} et FeS^{Oh}

Le composé FeS^{Td} obtenu après mise en solution dans de l'eau ainsi que de la troilite commerciale FeS^{Oh} (Alfa Aesar) ont été testés électrochimiquement en configuration demi cellule Li/FeS dans du LP30 avec une fenêtre de potentiel fixée à [1 ; 3] V vs Li^+/Li . Les figures suivantes (Figure 3-19 et Figure 3-20) représentent les trois premiers cycles galvanostatiques correspondant. Les signatures électrochimiques des composés FeS^{Td} et FeS^{Oh} sont très proches, avec respectivement la présence d'un plateau marqué à 1,25 et 1,35 V vs Li^+/Li en première décharge correspondant à 1,5 Li environ. Puis le matériau cycle de manière réversible sur moins d'1,5 lithiums. Les potentiels moyens sont également proches : autour de 1,6 V vs Li^+/Li . Le FeS^{Oh} présente tout de même des plateaux mieux définis. On peut associer ce phénomène à la méthode de préparation de la mackinawite, qui semble présenter des défauts d'empilements. Les courbes observées pour la mackinawite correspondent à ce qui a été reporté dans la littérature [177]. On notera tout de même la présence d'un cours plateau supplémentaire à 1,65 V au cours de la première décharge avec nos composés. Il serait intéressant d'étudier les mécanismes d'insertion du lithium au cours de cette décharge. La structure lamellaire pourrait potentiellement accommoder l'intercalation de lithium.

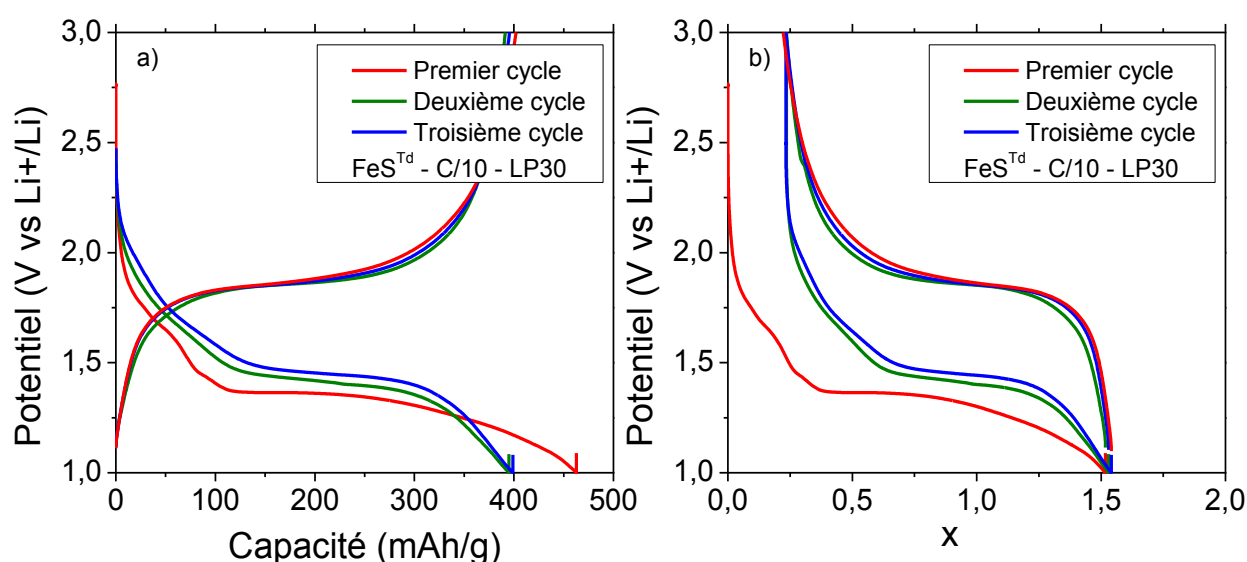


Figure 3-19 : Courbes galvanostatiques en fonction a) de la capacité spécifique et b) du nombre de lithium en C/10 du système Li/FeS^{Td}.

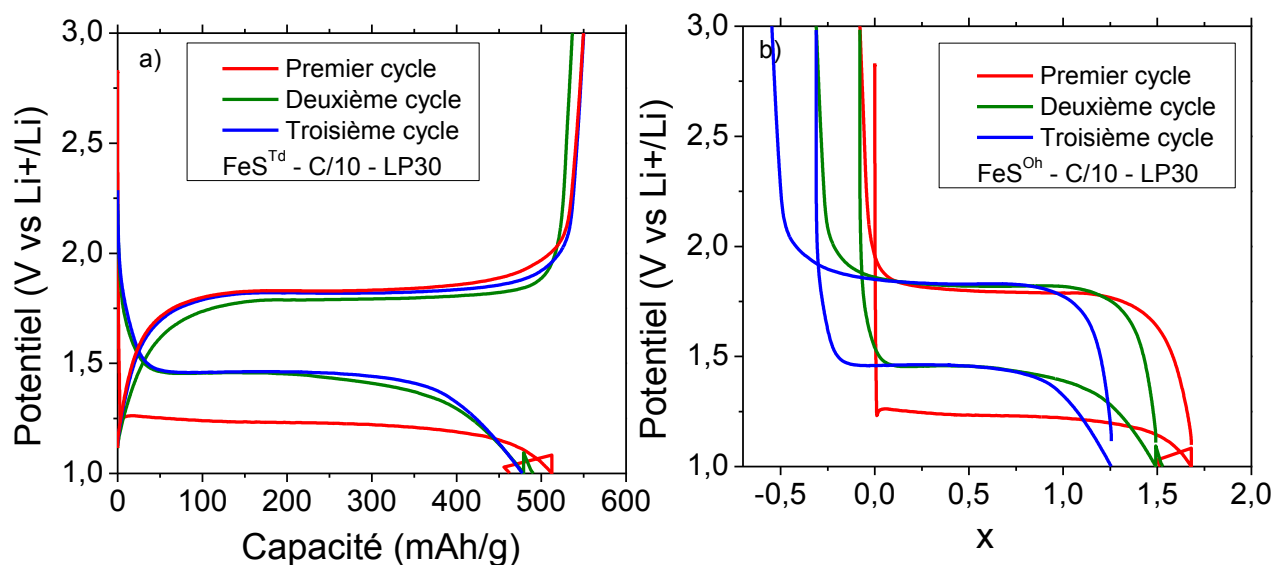
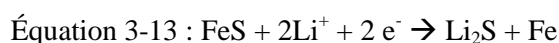


Figure 3-20 : Courbes galvanostatiques en fonction a) de la capacité spécifique et b) du nombre de lithium en C/10 du système Li/FeS^{Oh}.

La présence d'un premier plateau de décharge marqué, ainsi que la forte hystérésis en potentiel sont caractéristiques de matériau de conversion. En effet, comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, les sulfures de fer FeS se réduisent selon un mécanisme de conversion, impliquant 2 lithiums suivant une capacité théorique de 610 mAh/g.



Les capacités atteintes pour nos composés FeS^{Td} et FeS^{Oh} restent plus basses que les valeurs théoriques. Cette capacité limitée peut s'expliquer par la fenêtre de potentiel fixée au-dessus de 1 V vs Li+/Li, la première décharge n'est pas totale.

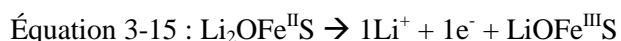
Les potentiels redox de la phase LiOHFeS sont très proches des potentiels attendus et observés pour les sulfures de fer FeS^{Oh} et FeS^{Td} qui donnent lieu à des réactions de conversion. La signature électrochimique également, est très similaire avec un plateau marqué au cours de la première décharge, suivi d'un cyclage avec une importante hystérésis en potentiel. Cependant, nous montrerons par la suite qu'il ne s'agit pas simplement de la réaction électrochimique de LiOHFeS par un mécanisme de conversion mettant en jeu le couple redox Fe^{II}/Fe⁰.

5. Intercalation électrochimique du lithium dans FeS

Un unique lithium est impliqué dans les mécanismes de charge/décharge de LiOHFeS entre [1V ; 3 V] vs Li⁺/Li. Par rapport à la littérature cet unique lithium ne permet pas de justifier une réduction du Fe^{II} en Fe⁰. Nous avons donc émis l'hypothèse que, au cours de la première décharge irréversible, la réaction d'un seul lithium tendrait vers une réduction non pas du Fe²⁺ en Fe⁰, mais vers celle du proton H⁺ en H₂, selon l'Équation 3-14 :



Ainsi, selon cette hypothèse, la réduction de l'hydroxysulfure mènerait à la formation d'un oxysulfure de fer lithié Li₂OFeS. Puis, cet oxysulfure cyclerait réversiblement sur le couple redox du Fe^{III/II} pour former LiOFe^{III}S (avec le fer en degré d'oxydation +3), selon l'Équation 3-15 :



Afin de confirmer ce mécanisme, trois méthodes ont été utilisées : de la diffraction des rayons-X *in operando* au cours d'un cycle électrochimique (réalisée en collaboration avec Mathieu Morcrette au LRCS (Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides)), de la spectroscopie de masse *ex situ* (réalisée également au LRCS en collaboration avec Matthieu Courty) et de la spectroscopie Mössbauer *in operando* (réalisée à L'ICGM à l'Université de Montpellier en collaboration avec Moulay Sougrati).

Ces mesures *in operando* et *ex situ* ont été réalisées sur une cellule Li/LiOHFeS-6M composée d'un électrolyte LP30, à des régimes de C/10 pour la diffraction et la spectrométrie de masse et de C/20 pour le Mössbauer, entre 1 et 3 V vs Li⁺/Li. Les protocoles expérimentaux sont détaillés en Annexe.

5.1. Mécanismes de décharge

La Figure 3-21 représente les diffractogrammes de rayon-X *in operando* obtenus au cours de la première décharge, ainsi que la courbe galvanostatique correspondante. On peut noter au cours de cette première décharge trois points clés :

- Entre $0 < x < 0,15$: un décalage des (00l) vers les bas angles (Figure 3-22), correspondant à la première chute en potentiel située avant le plateau à 1,25 V.
- Entre $0,15 < x < 0,6$: un dédoublement des raies (h00) correspondant au plateau à 1,25 V.
- Une perte de la cristallinité et de texturation en fin de décharge, avec une forte diminution de l'intensité des raies (00l), et un élargissement des autres pics.

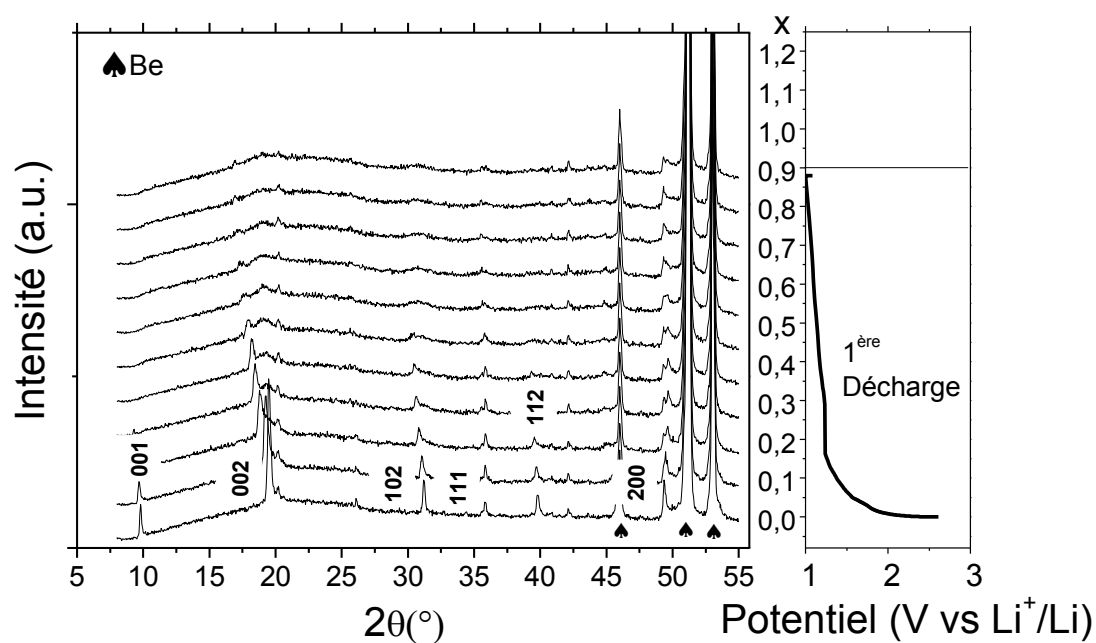


Figure 3-21 : Diffractogrammes de rayon-X *in operando* et courbe galvanostatique durant la première décharge de LiOHFeS 6M obtenus en C/10 en configuration demi cellule face à du lithium métal.

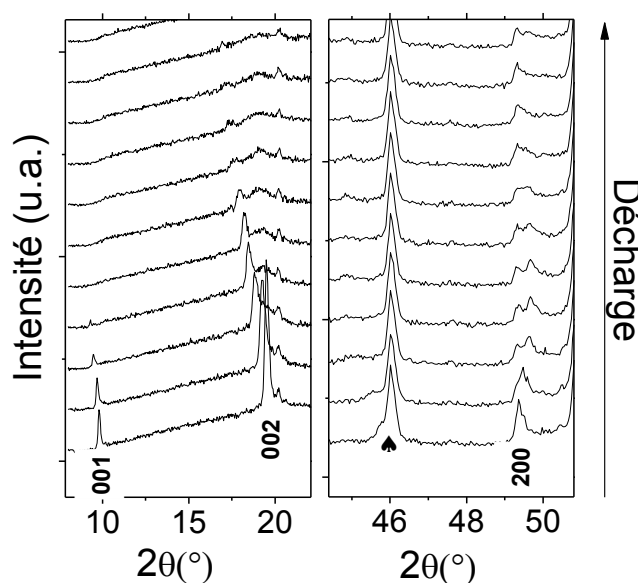


Figure 3-22 : Diffractogrammes de rayon-X *in operando* durant la première décharge pour les raies (001), (002) et (200).

L'analyse des diffractogrammes par affinement Le Bail a permis de remonter à l'évolution des paramètres de mailles a et c de la phase entre 0 et 0,15 Li. On peut noter une augmentation du paramètre c de 8,883 à 8,999 Å et une diminution du paramètre a de 3,689 à 3,678 Å. Ces analyses semblent mettre en avant une insertion limitée de lithium ($< 0,15$) dans un régime de type solution solide avec une variation brutale du potentiel qui décroît de 2,5 V à 1,25 V. Ceci est associé à une augmentation de la maille le long de l'axe c et une diminution du paramètre a .

Dans un second temps, est observée une amorphisation du composé, associée au plateau électrochimique à 1,25 V. Cette amorphisation est couplée à un décalage du pic de diffraction (002) vers les bas angles et une diminution de son intensité. A $19^\circ 2\theta$, on peut noter la croissance d'un pic large de diffraction, cette croissance est accompagnée d'un dédoublement du pic de diffraction (200). On peut interpréter ces phénomènes par une insertion continue de lithium dans la phase LiOHFeS (décalage du pic (002)) qui s'amorphise progressivement par dégagement d'hydrogène comme nous allons le voir par la suite.



Analyse des émissions par spectrométrie de masse

Afin de confirmer la production de H_2 au cours de la première décharge, une étude par spectroscopie de masse *ex situ* a été menée. Pour cette mesure, une cellule Swagelok © adaptée a été utilisée. Cette cellule est constituée d'un plongeur creux relié à un câble en inox, fermé par une vanne. Après assemblage de la cellule en boîte à gant d'argon (configuration Li/LiOHFeS dans du LP30), cette dernière est déchargée jusqu'à 1 V en C/10, puis connectée à un spectromètre de masse. Après stabilisation du signal, la vanne de la cellule est ouverte et une analyse de spectrométrie de masse en continu est effectuée pour des masses m/z allant de 1 à 50. La Figure 3-23 représente l'évolution au cours du temps de signaux m/z choisis. Pour cette étude 4 gaz ont été choisis et représentés à titre comparatif (la référence étant un signal $m/z = 1$) :

- De l'argon (de masse molaire 39,95 g/mol, $m/z = 40$) : la cellule étant montée en boîte à gant.
- Du diméthylcarbonate : présent dans l'électrolyte. De masse molaire 90,08 g/mol, il se décompose en CH_3O^{\bullet} de $m/z = 31$, mais également en dioxyde de carbone de $m/z = 44$.
- Et du dihydrogène de $m/z = 2$.

On note Figure 3-23, après l'ouverture de la vanne à $t = 250$ s, une augmentation du signal de masse pour les composés Ar, DMC, CO_2 . Ces augmentations sont observées à des temps différents d'analyse, ceci peut être mis en lien avec leur masse molaire respective. Ces signaux servent de témoin, tandis que le signal correspondant à une masse de 1 sert de référence : le signal associé reste constant tout le temps de la mesure. De même, on peut noter une augmentation nette du signal correspondant à la présence de H_2 . Cette étude n'est pas quantitative. Cependant elle permet de conclure quant à la réduction des protons H^+ en H_2 au cours de la première décharge du composé **LiOHFeS-6M**. Reste à comprendre la répartition des degrés d'oxydation de cette phase transitoire instable précédant le dégagement d'hydrogène.

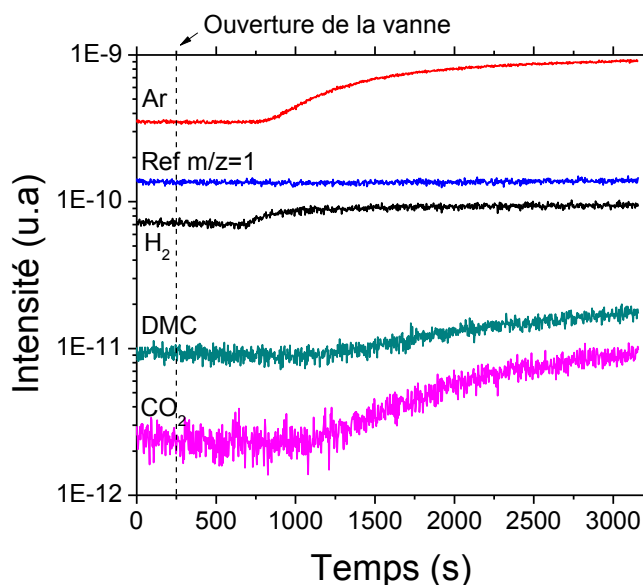


Figure 3-23 : Suivi par spectroscopie de masse *ex situ* de la production de gaz au cours du temps, après une première décharge jusqu'à 1V vs Li⁺/Li du composé LiOHFeS en configuration demi-cellule face à du lithium métal. Ar (m/z = 40), H₂ (m/z = 2), DMC (m/z = 31), CO₂ (m/z = 44)

Etude des degrés d'oxydation du fer par spectroscopie Mössbauer ⁵⁷Fe

Le suivi par spectroscopie Mössbauer du fer et de son environnement a été réalisé au cours d'un cycle et demi : un premier cycle de décharge et charge entre 1 et 3 V vs Li⁺/Li, suivi d'une décharge jusqu'à 0,1 V vs Li⁺/Li. La Figure 3-23 représente les spectres Mössbauer associés à ces cycles, avec au centre un suivi en continu des spectres obtenus. Les couleurs traduisent l'intensité de la transmission relative, avec en rouge les intensités de transmission les plus élevées et en bleu les transmissions nulles suivant la vitesse. Pour cette étude Mössbauer, nous proposons une approche qualitative du mécanisme redox du composé LiOHFeS-6M.

On peut noter très nettement sur le premier cycle de décharge/charge que les intensités de transmission les plus importantes se situent à des déplacements isomériques proches de 0,45 mm/s. Ces signaux correspondent (comme nous avons pu le voir plus haut) au fer situé dans les couches de Fe₂S₂. En fin de première et deuxième décharge jusqu'à 1V, les spectres obtenus sont proches. En comparaison avec le composé initial, on observe cependant un élargissement fort du spectre qui est à mettre en lien avec un phénomène d'amorphisation, également observé par diffraction de rayon-X.

Au cours du premier cycle, la présence de fer métallique est peu visible : les intensités de transmission correspondant au déplacement isomérique proche de 0 mm/s sont très faibles. Un affinement plus poussé des spectres en fin de première décharge serait nécessaire pour estimer le poids du fer métallique. La présence d'impureté de fer métallique est à mettre en lien avec la courbe galvanostatique correspondante. Au cours de la première décharge à 1 V vs Li^+/Li , le nombre de lithium impliqué est supérieur à 1, contrairement à ce qui est observé habituellement à ce potentiel ($x < 1$). Des effets de polarisation dus à l'utilisation de la cellule peuvent expliquer cette extra-capacité. A 1 V dans notre cas, on se place déjà dans le processus mécanistique suivant. Aussi on peut affirmer que la réduction de LiOHFeS jusqu'à 1V n'entraîne pas de conversion du Fe^{II} en Fe^0 . Cette conversion est, quant à elle, nettement observée au cours de la deuxième décharge jusqu'à 0,1 V. Les intensités de transmission les plus importantes se situent autour de 0 mm/s.

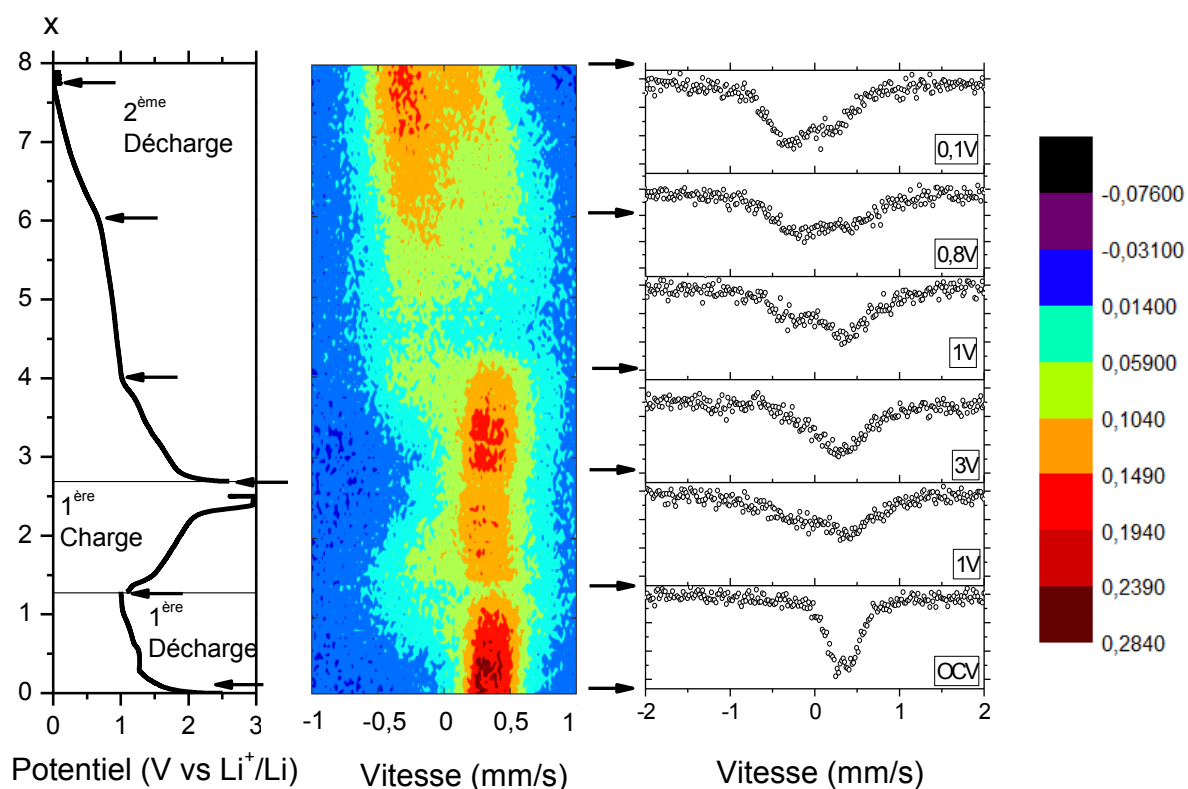


Figure 3-24 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe *in operando* et courbes galvanostatiques obtenus sur un cycle entre 1-3V suivi d'une décharge jusqu'à 0,1 V, pour le système Li/LiOHFeS-6M en C/20 dans du LP30.

Le composé réduit jusqu'à 0,1 V a été étudié par spectroscopie Mössbauer à 5 K. La Figure 3-25 représente le spectre Mössbauer associé, tandis que les paramètres hyperfins associés sont répertoriés dans le Tableau 3-10.

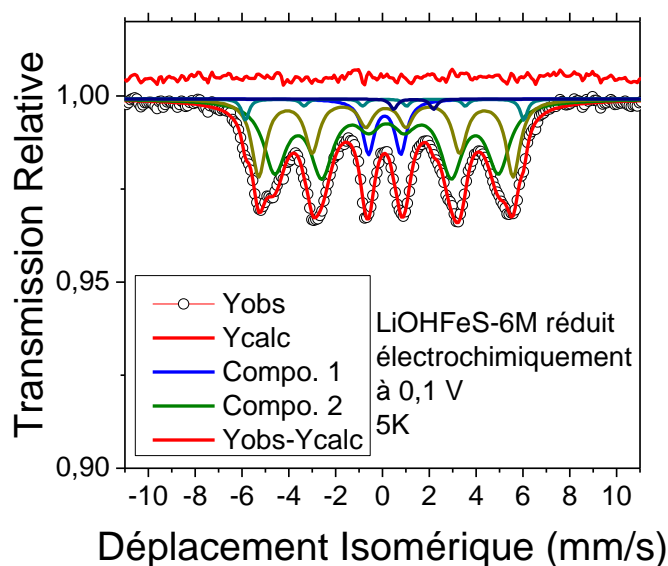


Figure 3-25 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe à 5K du composé LiOHFeS-6M en fin de décharge à 0,1 V vs Li^+/Li , dans du LP30.

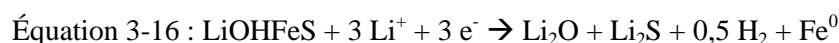
LiOHFeS 6M	δ (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H(T)	Γ (mm/s)	% atomique
Composante 1 à 5 K	0,09	1,38	-	0,6	24
Composante 2a à 5 K	0,17	-	29,6	1,15	54
Composante 2b à 5 K	0,15	-	33,7	0,72	10
Composante 2c à 5 K	0,09	-	36,9	0,35	4

Tableau 3-10 : Paramètres Mössbauer de ^{57}Fe à 5 K de LiOHFeS-6M réduit à 0,1 V vs Li^+/Li , avec δ le déplacement isomérique, ΔQ l'éclatement quadripolaire, H le champ hyperfin et Γ la largeur de raie à mi-hauteur.

On observe la présence claire d'une contribution magnétique dont les paramètres de champ hyperfin et de déplacement isomérique correspondent à ceux du fer métallique. En particulier, on peut affiner le spectre en 2 composantes : un doublet à 0,09 mm/s et une distribution continue de sextuplets d'environnement de fer métallique proches, dont les

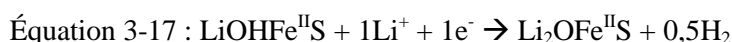
paramètres de champs hyperfins sont compris entre 30 et 37T. La présence du doublet est très certainement due à une absence d'ordre magnétique de fer 0.

Ainsi, la réduction du Fe^{II} au sein de la phase LiOHFeS se fait à partir d'un potentiel inférieur à 1 V vs Li^+/Li , contrairement à la mackinawite ou à la bornite dont les potentiels rédox du couple $\text{Fe}^{\text{II/0}}$ oscillent autour de 1,7 V vs Li^+/Li . La réaction de réduction totale du composé s'écrit alors :



Aussi, on peut dégager plusieurs conclusions importantes au cours de cette première décharge irréversible du matériau LiOHFeS :

- La réduction de LiOHFeS se fait sur un lithium (étude galvanostatique). Le degré d'oxydation du fer reste constant (étude Mössbauer) et égale à 2, tandis que le proton se réduit en H_2 (étude de spectroscopie de masse) selon l'Équation 3-14 :

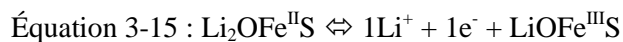


- On ne joue donc pas sur le couple redox du fer, mais sur celui de l'hydrogène. Il semblerait qu'un phénomène d'extrusion du proton et d'intercalation du lithium ait lieu. Cette intercalation désorganise fortement la structure du composé réduit $\text{Li}_2\text{OFe}^{\text{II}}\text{S}$ (d'après les diagrammes de rayon-X en fin de décharge Figure 3-21).

5.2. Durant la première charge

Les diagrammes de rayon-X *in operando* ainsi que les courbes galvanostatiques associées au premier cycle sont représentés Figure 3-26. Plusieurs remarques peuvent être faites. Tout d'abord, on peut noter au cours de la charge la croissance d'une phase cristalline présentant une structure très proche de celle de la structure de départ LiOHFeS. Ses pics de diffraction en fin de charge présentent des positions quasi identiques à celles de LiOHFeS (Figure 3-27b). En particulier, les pics de diffractions compris entre 8 et 22° 2θ se décalent continuellement vers les bas angles. Ce décalage s'effectue tout le long de la charge. On note également, un dédoublement du pic à 25,9 et 49,5° 2θ, lié au semi-plateau d'oxydation à 2 V vs Li^+/Li (Figure 3-27 a). Ainsi on observe la formation de la phase oxydée en désinsertion du lithium. Cette phase présente des paramètres de maille

proches de la phase initiale LiOHFeS-6M : $c = 9,024 \text{ \AA}$ et $a = 3,679 \text{ \AA}$, calculés par affinement Le Bail. Ainsi le mécanisme réversible de charge/décharge de LiOHFeS à partir du second cycle s'articule autour du couple rédox du fer selon Équation 3-15 :



Contrairement à Li_2OFeS , LiOFeS présente une structure ordonnée proche de celle de la pristine LiOHFeS. Cette phase oxydée LiOFeS peut être directement mise en lien avec la troisième composante observée au Mössbauer à hauteur de 26%. Il pourrait être intéressant d'obtenir directement ce composé LiOFeS, qui lui cycle de manière réversible.

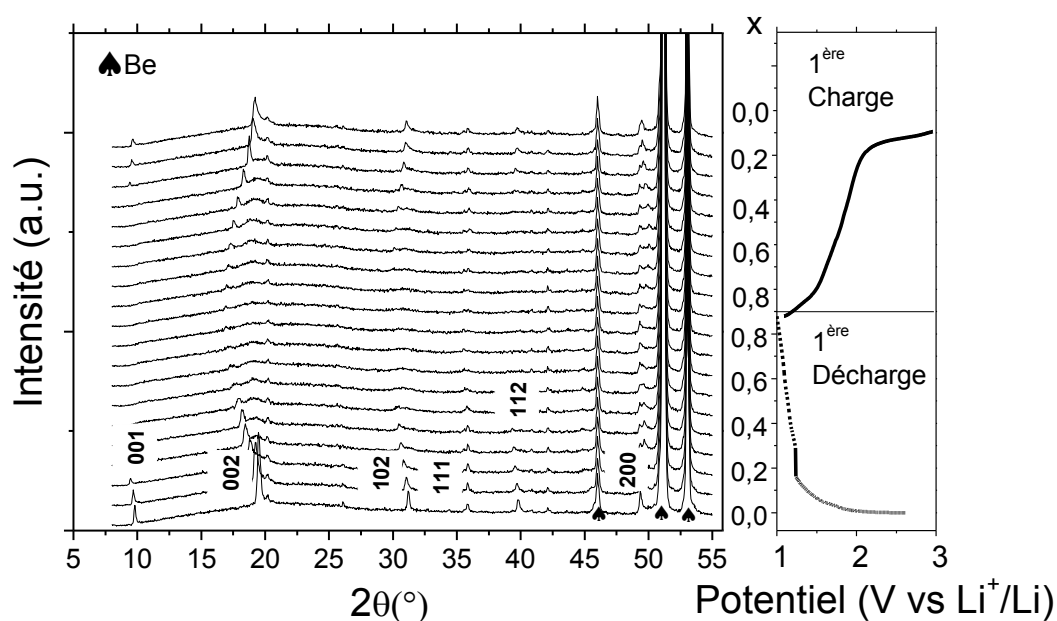


Figure 3-26 : Diffractogrammes de rayon-X *in operando* et courbe galvanostatique durant le premier cycle du système Li/LiOHFeS-6M dans du LP30.

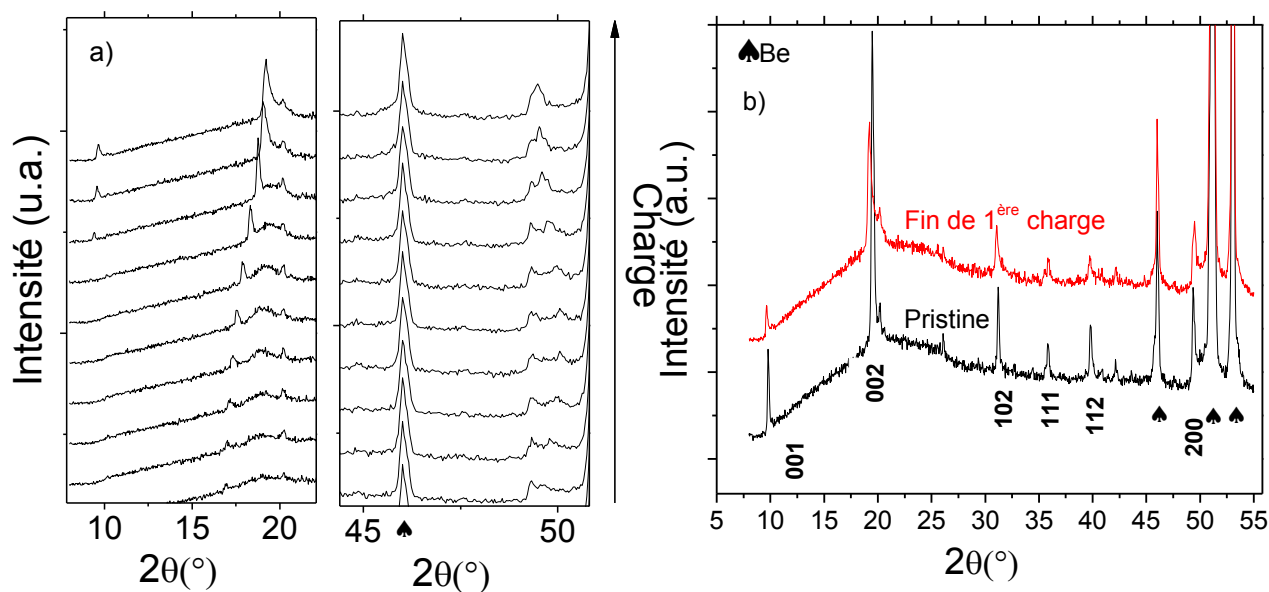


Figure 3-27 : a) Diffractogrammes de rayon-X *in operando* durant la première charge à [10 ; 20] et [45 ; 50]° 2θ , b) Diffractogramme du composé LiOHFeS-6M avant cyclage et après un cycle complet de décharge/charge.

6. Conclusions

La synthèse par voie hydrothermale s'est révélée un outil efficace et facile à mettre en œuvre pour synthétiser LiOHFeS. Le contrôle de la concentration en agent minéralisant LiOH, H₂O nous a permis de moduler et contrôler la composition du composé et en particulier sa teneur en lithium. Ce composé présente en particulier une partie de ses sites de lithium substitués par des atomes de fer. Cette teneur en fer dans les couches de [Li₂(OH)₂] diminue avec la concentration en hydroxyde de lithium et un composé quasi-stœchiométrique LiOHFeS est obtenu pour une concentration de 6M.

Nous avons testé ce matériau en tant que matériau d'électrode pour batterie lithium-ion face à du lithium métal. Cyclé entre [1 ; 3] V vs Li⁺/Li, des capacités spécifiques de 210 mAh/g en C/10 sont atteintes, impliquant 1 lithium par formule chimique.

Nous avons déterminé le mécanisme d'intercalation du lithium au cours du cyclage. Au cours de la première décharge irréversible, nous avons pu mettre en avant un mécanisme de réduction du proton de la phase LiOHFeS en H₂. Cette réduction mène à la formation d'un oxysulfure original Li₂OFeS, tandis que le fer reste dans son degré d'oxydation +2. Les cycles réversibles d'oxydation/réduction suivants mettent en jeu deux oxysulfures originaux : Li₂OFe^{II}S et LiOFe^{III}S, sur le couple rédox du Fe^{II}/Fe^{III}. Ces mécanismes sont à mettre en opposition avec la conversion en fer métallique des sulfures de fer troilite et mackinawite, à des potentiels similaires [1 ; 3] V vs Li⁺/Li. Lorsque la réduction est poussée à plus bas potentiel, le composé LiOHFeS suit alors un mécanisme de conversion.

La mise en solution du composé LiOHFeS dans de l'eau entraîne la dissolution des feuillets de LiOH et mène à la formation de mackinawite sous forme colloïdale nanométrique. Aussi des tests électrochimiques sur ces nanoparticules pourraient être réalisés. L'augmentation de la surface spécifique pourrait améliorer les performances de ce composé.

Chapitre 4 De l'hydroxysulfure vers l'Oxysulfure : Réduction Chimique de LiOHFeS

1. Introduction.....	159
2. Réduction chimique de LiOHFeS	160
2.1. Synthèse : stratégie et choix du réducteur	160
2.2. Impact de la concentration en n-butyllithium.....	162
3. Propriétés électrochimiques du composé Li_2OFeS	174
4. Conclusions.....	178

1. Introduction

Nous avons découvert dans le chapitre précédent les propriétés électrochimiques de LiOHFeS . En particulier, nous avons observé un mécanisme irréversible de réduction de LiOHFeS au cours de sa première décharge face à du lithium métal. Cette réduction correspond à la réaction de un Lithium par Fer: l'intercalation du lithium entraînant l'élimination et la réduction du proton selon l'Équation 4-1. Ensuite, les processus électrochimiques semblent devenir réversibles. Les courbes de charge et décharge galvanostatiques des trois premiers cycles sont rappelées Figure 4-1.

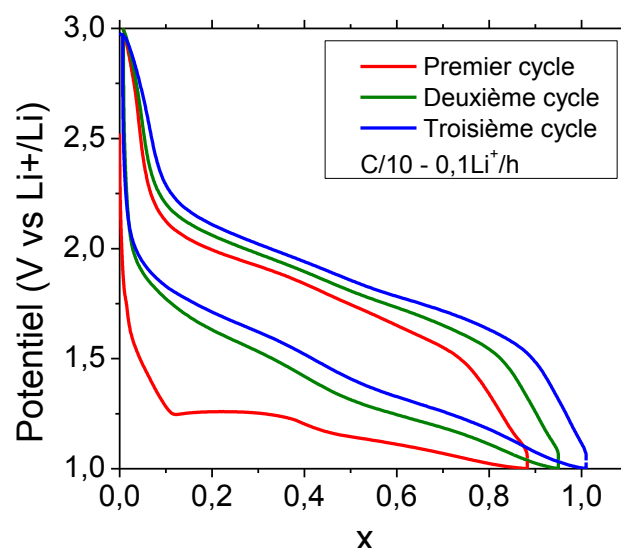


Figure 4-1 : Courbes galvanostatiques en fonction du nombre de lithium en C/10 de **LiOHFeS 6M** en configuration demi-cellule face à du lithium métal.

Parce que cette production d'hydrogène n'est bien évidemment pas envisageable pour une application batterie nous souhaiterions réaliser une réduction chimique préalable de LiOHFeS qui permettrait de partir directement d'un matériau aux propriétés électrochimiques réversibles. Si le produit Li_2OFeS n'a encore jamais été répertorié dans la littérature, des réductions chimiques ont été réalisées sur LiOHFeSe par Cartenet *et al.* [176]. La réduction chimique du sélénure LiOHFeSe post synthèse permet de réduire le nombre de lacunes dans les sites du fer (au sein des feuillets de sulfures) et de diminuer le nombre de fer dans les sites du lithium (au sein des feuillets d'hydroxyde). Cette réduction, dans ce cas précis, a été

réalisée en solution d'ammoniac liquide par du lithium métal. Les matériaux ainsi obtenus présentent alors des propriétés supraconductrices, contrairement aux matériaux initiaux.

Dans cette partie, nous proposons une approche un peu différente de celle de Cartenet *et al.* : la réduction chimique du proton de la phase LiOHFeS et sa substitution par un ion lithium.

Ce travail a été réalisé avec l'aide de Mathilde Brunelle (stagiaire Master 2 de l'Université Pierre et Marie Curie).

2. Réduction chimique de LiOHFeS

2.1. Synthèse : stratégie et choix du réducteur

Le choix du réducteur

Pour réaliser la réduction chimique de LiOHFeS en Li₂OFeS, le choix du réducteur a été dirigé par la valeur de son potentiel redox. L'utilisation d'un réducteur au potentiel redox proche de 1 V vs Li⁺/Li est en effet nécessaire : descendre en dessous de 1 V vs Li⁺/Li pourrait induire la réduction du Fe^{II} en Fe⁰, tandis qu'un potentiel redox trop élevé n'aurait pas d'effet ou mènerait à une réduction incomplète des protons et donc à un mélange de phases LiOHFeS et Li₂OFeS. Murphy *et al.* [194] ont recensé les potentiels redox de plusieurs couples de réducteurs et de matériaux d'électrode dans le but de modéliser la réactivité de ces derniers au sein d'une cellule électrochimique. Les réducteurs de ces couples redox et leur potentiel moyen par rapport au couple Li⁺/Li sont représentés Figure 4-2.

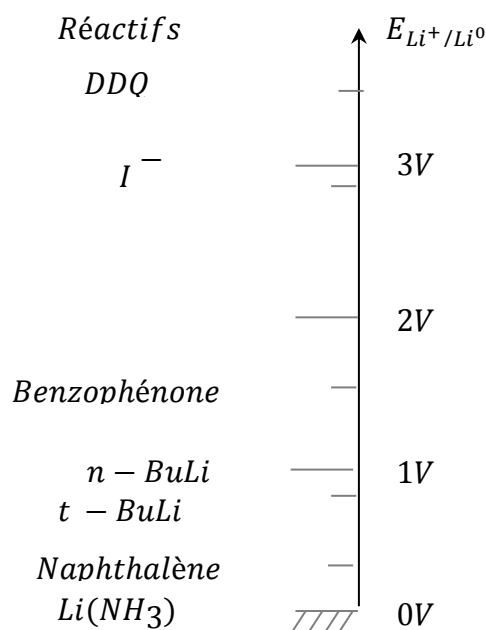
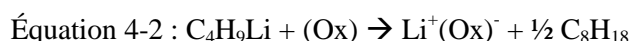


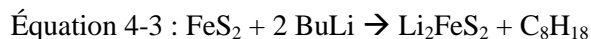
Figure 4-2 : Potentiels redox de différents couples de réactifs (seule la forme réduite est représentée) par rapport au couple Li^+/Li , adapté d'après Murphy *et al.* [194]. Avec DDQ : 2,3-dichloro-4,5-dicyanobenquinone. Ces potentiels peuvent varier légèrement suivant le solvant et la concentration.

Le n-butyllithium semble particulièrement bien adapté à notre étude : son potentiel redox étant de 1 V vs Li^+/Li . Dès les années 70, l'utilisation du butyllithium comme réducteur a été reportée sur de nombreux dichalcogénures lamellaires [195], [13], [196] de type MX_2 (avec M comme métal de transition et $\text{X} = \text{Se}, \text{S}$). Cette réduction mène à l'intercalation d'un lithium au sein de la structure hôte du matériau et à la formation d'octane, selon l'Équation 4-2:



Par ce procédé, de nombreuses phases lithiées de dichalcogénures de métaux de transition ont pu être obtenues telles que : LiTiS_2 , LiVS_2 , LiCrS_2 [13] ... avec le lithium en position interlamellaire dans les sites vacants. Contrairement à l'utilisation de lithium métal dans une solution d'ammoniaque, la réaction du butyllithium est irréversible (irréversibilité induite par la formation d'octane), et permet d'éviter la réduction totale du métal de transition (potentiel d'oxydo-réduction plus haut que le lithium métal) [195]. A notre connaissance, la réduction de sulfures de fer par le n-BuLi n'a été que très peu répertoriée dans la littérature. Blandeau *et al.* [197] ainsi que Jones *et al.* [198] ont cependant étudié cette réduction chimique sur la pyrite FeS_2 . Au cours de ces études, la réaction d'un nombre approprié d'équivalent de n-BuLi permet d'obtenir l'intercalé Li_xFeS_2 (avec x compris entre [0,2 ; 1,8]). Dans ce cas

précis, ce sont les paires disulfures (S_2)²⁻ qui se réduisent et non pas le fer (Équation 4-3). Dépasser le nombre d'équivalent approprié mène à la réduction du fer II en fer 0.



Dans le cadre de cette étude, la réaction de réduction de LiOHFeS est différente : ce n'est ni le fer ni le soufre qui se réduisent mais l'hydrogène. Nous verrons par la suite que cette différence majeure rend l'étude réactionnelle de BuLi avec LiOHFeS plus complexe que celle décrite dans le cas de sulfures de métaux de transition.

2.2. Impact de la concentration en n-butyllithium

Protocole expérimental

Le composé pristine **LiOHFeS-4M** est préparé par synthèse hydrothermale (cf. Chapitre 3). 500 mg de **LiOHFeS-4M** sont placés dans 50 mL d'hexane (pureté supérieure à 99%) au sein d'un ballon en verre, fermé par un bouchon à jupe. Le montage est conditionné sous atmosphère inerte avec un flux constant d'argon. N équivalents molaires (N variant de 1 à 3) de n-butyllithium à 2,5 M sont ensuite ajoutés goutte à goutte à la seringue. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2h. La solution obtenue est transférée en boîte à gant dans un flacon de centrifugation, et centrifugée pendant 15 min à 5000 tpm. L'excès d'hexane est ensuite retiré, et la poudre est laissée à sécher en boîte à gant. A titre comparatif, un blanc a été réalisé en plaçant **LiOHFeS-4M** dans une solution d'hexane selon le même protocole mais sans introduction de réducteur n-BuLi. Ceci permet de vérifier qu'il n'y a pas d'effet du transfert en boîte à gants et du trempage dans l'hexane seul.

Le choix du composé pristine **LiOHFeS 4M** permet de s'affranchir d'éventuels résidus d'impureté en LiOH, que l'on retrouve à partir d'une concentration en solution lors de la synthèse de 6 M en LiOH, H₂O.

Pour la suite de cette étude, les composés obtenus selon le nombre d'équivalents molaires en n-BuLi seront notés **LiOHFeS-neq.BuLi** avec n compris entre [1 ; 3].

a. Analyse par diffraction des rayons-X des composés réduits

La Figure 4-3 a) représente les diagrammes de rayons-X des composés obtenus suivant le nombre d'équivalents en n-BuLi employés lors de la réduction chimique (mesures réalisées sous kapton). On peut tout d'abord noter que le composé initial et le blanc présentent des diagrammes identiques : la mise en solution dans l'hexane n'altère donc pas le matériau initial LiOHFeS. A un équivalent en n-BuLi, un dédoublement et une perte d'intensité des raies (001) et (002) est visible, tandis qu'un élargissement des raies (hkl) s'opère. La raie (002) à $2\theta = 23,42^\circ$ de la phase précurseur est encore présente : la réaction de réduction ne semble pas totale. A partir de 2 équivalents, les raies de diffraction du composé initial ne sont plus observées. On note à partir de 3 équivalents, la disparition totale des raies (001). La Figure 4-3 b) compare le composé obtenu par réduction chimique et par voie électrochimique en déchargeant LiOHFeS à 1 V vs Li^+/Li en configuration demi-cellule face à du lithium métal. Le diagramme correspondant au composé LiOHFeS 1V est tiré de l'analyse *in operando* décrite au Chapitre 3, et a donc été réalisé via l'utilisation d'une cellule à fenêtre de Beryllium. On observe bien pour les composés réduits électro-chimiquement et chimiquement une amorphisation de la phase. Les pics de diffraction à $50,1$ et $52,3^\circ$ 2θ du composé **LiOHFeS-3eq. BuLi** restent tout de même mieux définis et plus intenses.

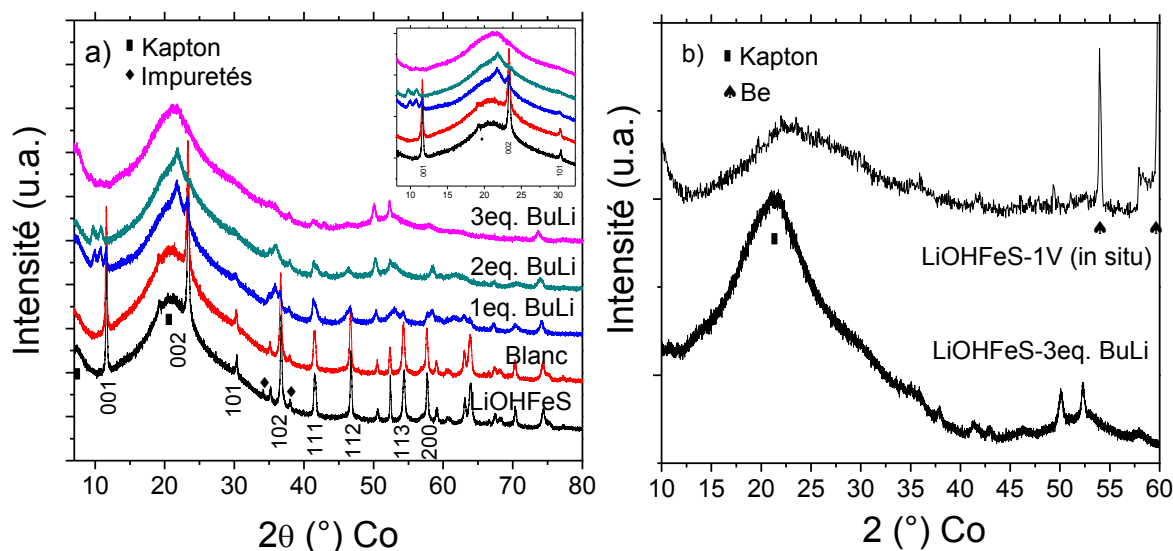


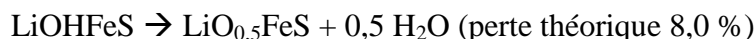
Figure 4-3 : a) Diagrammes de rayons-X des phases formées lors de la réduction de LiOHFeS en fonction du nombre d'équivalents molaires de n-BuLi ; b) diagrammes des rayons-X du composé LiOHFeS-3eq. BuLi et du composé LiOHFeS réduit électro-chimiquement en configuration demi-cellule à 1 V face à du lithium métal.

b. Mise en évidence de la réduction chimique. Analyses thermogravimétriques et chimiques

Les composés **LiOHFeS-neq. BuLi** ainsi obtenus ont été analysés par ATG, spectroscopie infra-rouge (ATR-IR : Attenuated Total Reflexion - InfraRed) et ICP. Ces trois méthodes permettent de vérifier si la substitution et la perte en hydrogène a bien eu lieu lors de la réduction chimique. En particulier, l'ATG et l'ATR-IR permettent de rendre compte de la présence ou non de groupements hydroxyles. Dans le cas de l'ATG, la perte en masse correspondant aux groupements hydroxy devrait diminuer voir disparaître au cours de la réduction chimique si l'on réduit bien LiOHFeS en Li₂OFeS. De la même manière, dans le cas de l'ATR-IR les bandes de vibrations correspondant aux hydroxy devraient également disparaître.

Les résultats des mesures ATG effectuées sous argon (vitesse de chauffe 5°C/mn) sont présentés sur la Figure 4-4. Nous avons pu voir (Chapitre 3) que la perte correspondant au hydroxy du composé LiOHFeS se faisait à 350°C. A cette température, on peut noter Figure 4-4 deux points importants :

- On observe entre 300°C et 350°C une perte de masse de 6,2% dans le composé de départ correspondant à la déshydratation du composé selon la réaction :



Nous avons discuté au chapitre précédent que la différence entre la valeur expérimentale (6,4%) et la valeur théorique (8%) était liée à une non-stœchiométrie OH / O et Li/Fe.

- Le blanc présente une perte un peu supérieure mais qui est aussi observée dès 100 °C : Cette perte peut être assimilée à l'eau adsorbée ou un séchage hexane incomplet.
- Concernant les produits traités, la perte à 350°C diminue fortement avec le nombre d'équivalents en BuLi : variant de 8 % à 1,4 % entre 1 et 3 équivalents BuLi respectivement. Cependant elle reste présente. Néanmoins on peut considérer qu'une grande partie des OH ont disparu.

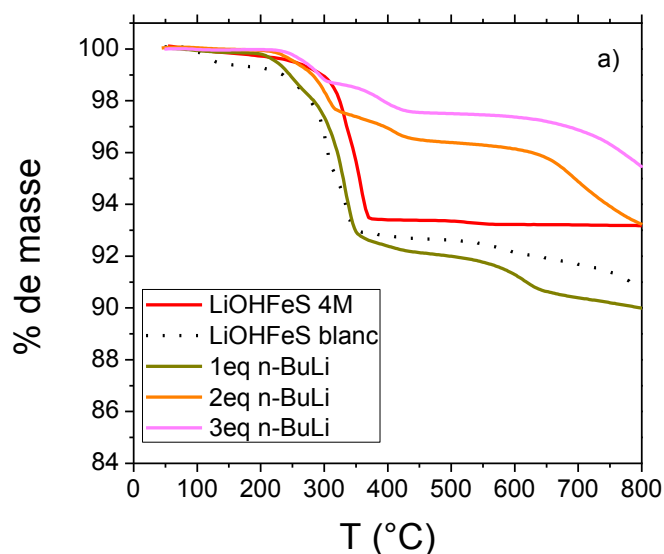


Figure 4-4 : Evolution du % de masse en fonction de la température et en fonction du nombre d'équivalents en n-BuLi utilisés au cours de la réduction chimique de LiOHFeS lors de l'analyse thermogravimétrique sous argon.

Les composés réduits présentent des pertes supplémentaires à 400°C, 600°C et au-delà de 700°C variant selon les échantillons. Celle à 600°C obtenue pour 1 équivalent de Butyllithium pourrait être associée à la présence d'impureté en LiOH. Pour les autres pertes, l'étude ATG seule ne permet pas de conclure quant à leur nature mais nous pensons que ce sont des produits de réaction insolubles dans l'hexane et nous discuterons ceci en conclusion.

La Figure 4-5 représente les spectres ATR-IR des différents composés traités au BuLi, ainsi que les spectres de LiOHFeS, de son blanc et de deux références : LiOH, H₂O et Li₂CO₃. Figure 4-5a) les spectres sont bruts, seul le signal du milieu (l'air) a été soustrait. Figure 4-5b) et c), un traitement supplémentaire a été effectué : celui de la ligne de base. Ce traitement permet une meilleure comparaison des spectres et de leur évolution. Il faut bien prendre garde que les spectres ATR sont enregistrés sur des échantillons manipulés à l'air. Il peut y avoir une réaction avec l'humidité de l'air.

On peut tout d'abord noter Figure 4-5a) que les composés LiOHFeS initiaux et réduits présentent une ligne de base non nulle, contrairement aux références LiOH, H₂O et Li₂CO₃. Ceci traduit un phénomène d'absorbance du composé probablement lié à sa conductivité et sa couleur noire. L'absorbance d'un conducteur varie en σ/ω et elle diminue donc lorsque le nombre d'onde augmente.

On peut répertorier ensuite trois principales zones présentant des bandes de vibration : autour de 3600 cm^{-1} , de $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ et de 900 cm^{-1} . Les bandes présentes autour de 2100 cm^{-1} correspondent au signal du cristal ATR.

Les bandes de vibrations autour de 3600 cm^{-1} correspondent classiquement aux modes d'élongation des groupements O-H.

Le composé LiOHFeS et le blanc présentent une raie large et asymétrique avec un maximum à 3575 cm^{-1} et une raie d'intensité plus faible vers 3620 cm^{-1} . Nous attribuons donc ces vibrations aux OH de la structure, vraisemblablement les élongations symétriques et asymétriques des entités $\text{Li}(\text{OH})_4$.

L'intensité de ces signaux à 3575 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} diminue fortement avec le nombre d'équivalents en BuLi utilisé. Par contre il apparaît un pic de vibration fin à 3675 cm^{-1} . Nous les attribuons à du LiOH anhydre. En effet, Jones *et al.* [199] reportent une bande de vibration à 3678 cm^{-1} pour les groupements O-H de LiOH anhydre. Ils reportent aussi une bande à 3575 cm^{-1} pour $\text{LiOH},\text{H}_2\text{O}$ comme nous l'observons nous aussi sur le spectre de $\text{LiOH},\text{H}_2\text{O}$ (Figure 4-5 b)). Il est possible qu'un peu d'hydratation entache le spectre de vibration de nos produits et explique les aspects complexes de la vibration à 3575 cm^{-1} .

Dans la zone de $1350\text{ à }1750\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4-5 c)) une tendance est ici plus difficile à dégager. A titre comparatif, les groupements CO_3^{2-} du carbonate de lithium sont visibles à 1410 et 1470 cm^{-1} tandis que l'hydroxyde de lithium hydraté présente une bande de vibration à 1575 cm^{-1} correspondant aux modes de déformation des groupements H-O-H de l'eau. Il présente aussi des épaulements vers 1500 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} qui pourraient être des débuts de carbonatation. Nos échantillons présentent ces pics à des degrés divers et on peut penser que c'est respectivement une pollution par adsorption d'humidité ou de carbonatation du LiOH résiduel en surface du matériau.

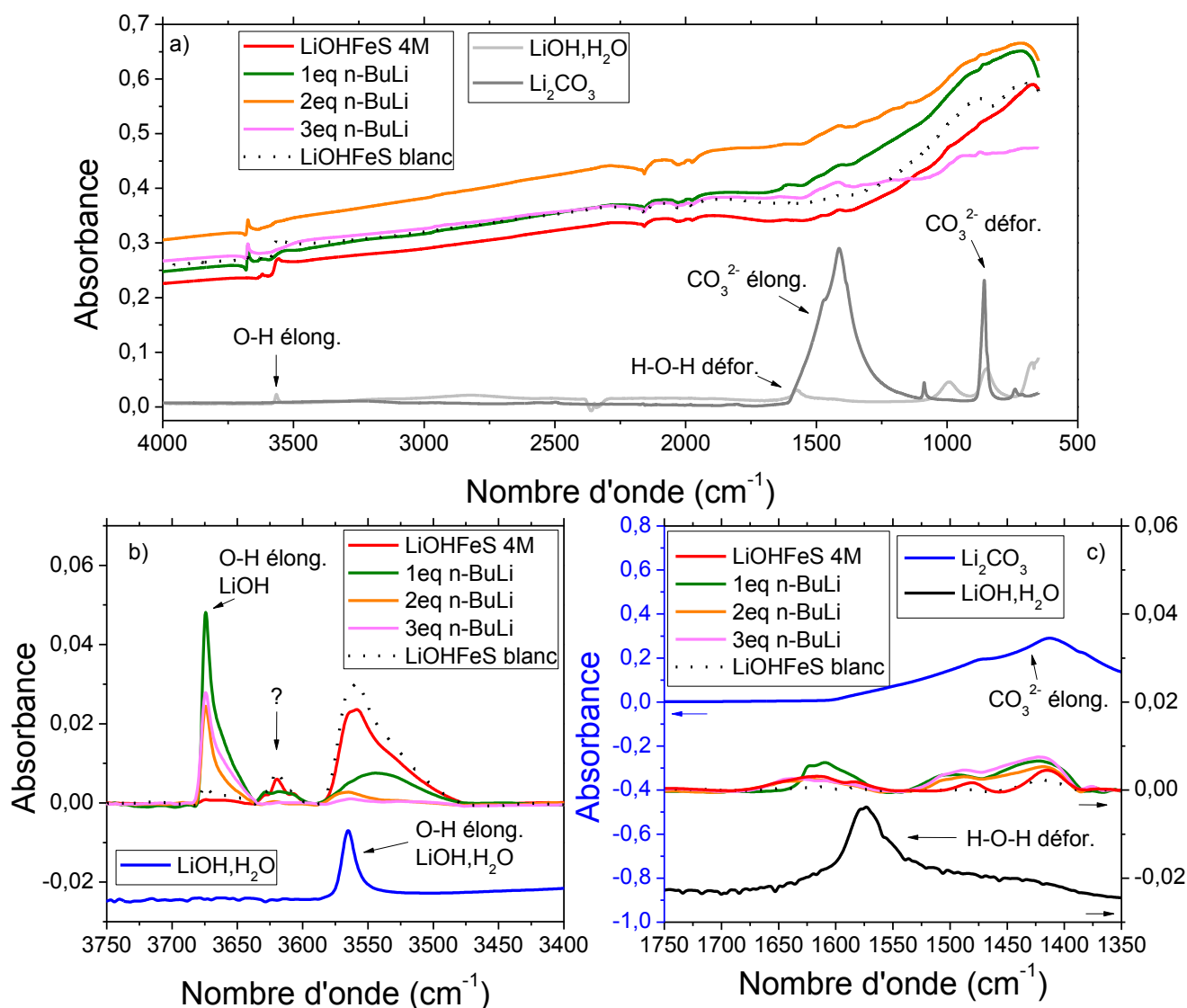


Figure 4-5 : Spectres IR-ATR des composés $\text{LiOHFeS} \cdot x\text{eq-BuLi}$ avec x compris entre [0 ; 3] dans les gammes de nombre d'onde a) [4000 ; 800] cm^{-1} b) [3750 ; 3400] cm^{-1} et c) [1750 ; 1350] cm^{-1} .

L'évolution du ratio Li/Fe en fonction de la quantité de réducteur a été étudiée par ICP. Ces ratios sont représentés sur la Figure 4-6. On peut observer une augmentation graduelle du rapport Li/Fe avec le nombre d'équivalent en BuLi, variant de 1 (composé initial) à 2,8 c'est à dire presque 3 (3eq-BuLi). On notera les importantes barres d'erreurs obtenues au cours de ces mesures. Par manque de temps nous n'avons pas pu les reproduire.

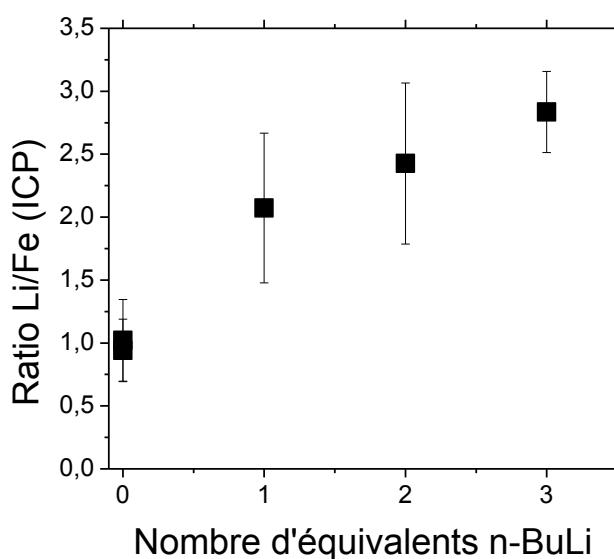


Figure 4-6 : Evolution du ratio Li/Fe au sein des composés traités BuLi, en fonction du nombre d'équivalents de réducteur.

Ces trois méthodes d'analyse permettent de remonter à plusieurs informations importantes :

- L'ajout d'au moins deux équivalents en réducteur mène à la disparition quasi-totale des signaux des groupements hydroxyles des phases étudiées. Cette observation est appuyée non seulement par la diminution de la perte en masse à 350 °C en ATG mais également par la diminution du signal à 3575 et 3620 cm⁻¹ des groupements O-H des composés pristine LiOHFeS et réduits. Ces bandes ne peuvent correspondre à des impuretés de LiOH, H₂O, puisque le signal des groupements H-O-H des molécules d'eau à 1570 cm⁻¹ ne sont pas observés (Figure 4-5 c).
- Le mécanisme de réaction du n-BuLi proposé par Whittingham *et al.* [13] (selon l'Équation 4-2), ne semble pas s'appliquer dans notre cas, puisque que le proton et non pas le métal de transition semble subir la réduction. Aussi plusieurs hypothèses de réactions peuvent être proposées.



L'Équation 4-4 fait appel au caractère basique du butyllithium qui arracherait un proton acide à la structure. Cela paraît l'hypothèse la plus logique au départ mais cela

n'explique pas le fait qu'on dose 3 Li par Fer et non pas 2 dans le solide en fin de réaction. D'autre part, nous n'avons pas observé de dégagement gazeux lié au butane.

L'Équation 4-5 invoque plus une réaction analogue à celle proposée par Whittingham avec une réduction du proton en hydrogène. Elle mènerait également à un rapport final Li/Fe = 2 et à la formation de gaz : butane et hydrogène, non observée au cours de la synthèse.

L'Équation 4-4 et l'Équation 4-5 n'expliquent donc pas pourquoi l'on obtient un rapport Li/Fe = 3 dans le produit final. C'est pourquoi nous proposons une autre possibilité de mécanisme selon l'Équation 4-6.



Le proton H^+ ne serait pas réduit en Hydrogène H° mais en hydrure H^- . Ceci explique qu'il faut en fait au moins 2 butyl-lithium par atome de Fer pour obtenir la phase déprotonée. C'est une interprétation limite en terme d'oxydo-réduction car le potentiel redox standard du couple H_2/H^- est placé à -2,25 V vs H^+/H_2 (0,85 V vs Li^+/Li). Il est donc très proche et même plus bas que celui du butyllithium. Ce qui expliquerait le mauvais rendement et la nécessité d'avoir un excès de BuLi pour obtenir un degré d'avancement correct.

Malheureusement, nous n'avons pas pu mettre en évidence cet hydrure de lithium, car nous pensons qu'il s'oxygène spontanément en LiOH par réaction avec l'oxygène ou l'humidité de l'air. En effet, on peut proposer les réactions suivantes :



Ainsi, d'après les analyses ATG et IR, la réduction chimique de LiOHFeS semble bien mener à la perte partielle ou totale des signaux correspondants aux hydroxy. A elles seules, ces analyses chimiques ne permettent pas de confirmer la réduction unique des protons.

Enfin le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^\circ$ est - 0,44 V (en solution aqueuse standard). On peut donc aussi s'étonner de ne pas réduire le Fer et former du Fe° en détruisant la phase LiFeOHS. Afin de mesurer le degré d'oxydation du Fer dans cette phase nous avons donc effectué des mesures de spectroscopie Mössbauer.

c. Environnement du fer : convergence entre les réductions chimiques et électrochimiques

L'analyse par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe à température ambiante et basse température du composé **LiOHFeS-3eq.BuLi** a été réalisée en collaboration avec Moulay Sougrati à l'ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier). A but comparatif, une analyse similaire *ex situ* a été réalisée sur le matériau pristine LiOHFeS réduit électro-chimiquement face à du lithium métal à 1 V vs Li^+/Li . L'objet de cette étude est non seulement de confirmer la convergence des états d'oxydation du Fer dans les deux composés : réduit chimiquement **LiOHFeS-3eq.BuLi** et réduit électro-chimiquement : **LiOHFeS-1V**, mais également de déterminer la présence ou non de fer métallique.

L'échantillon **LiOHFeS-1V** a été analysé *ex situ* après réduction du système Li/LiOHFeS en C/10 à 1 V vs Li^+/Li dans du LP30. Les protocoles expérimentaux sont détaillés en Annexe, cependant il est important de souligner que les échantillons n'ont pas vu l'air.

Les spectres Mössbauer obtenus à température ambiante sont représentés Figure 4-7 et les paramètres hyperfins correspondant à l'affinement sont regroupés dans le Tableau 4-1. Les spectres des composés **LiOHFeS-3eq BuLi** et **LiOHFeS-1V** présentent à température ambiante des allures très proches. Ils se composent de 2 composantes notées **1** et **2**, dont les poids atomiques respectifs sont de 37% et 63%. Aucune impureté de fer métallique n'est observée. La composante **1** (37%) se compose d'un doublet dont le déplacement isomérique est autour de 0,45 mm/s. Tandis que la composante **2** se présente également sous la forme d'un doublet autour de 0,28 mm/s.

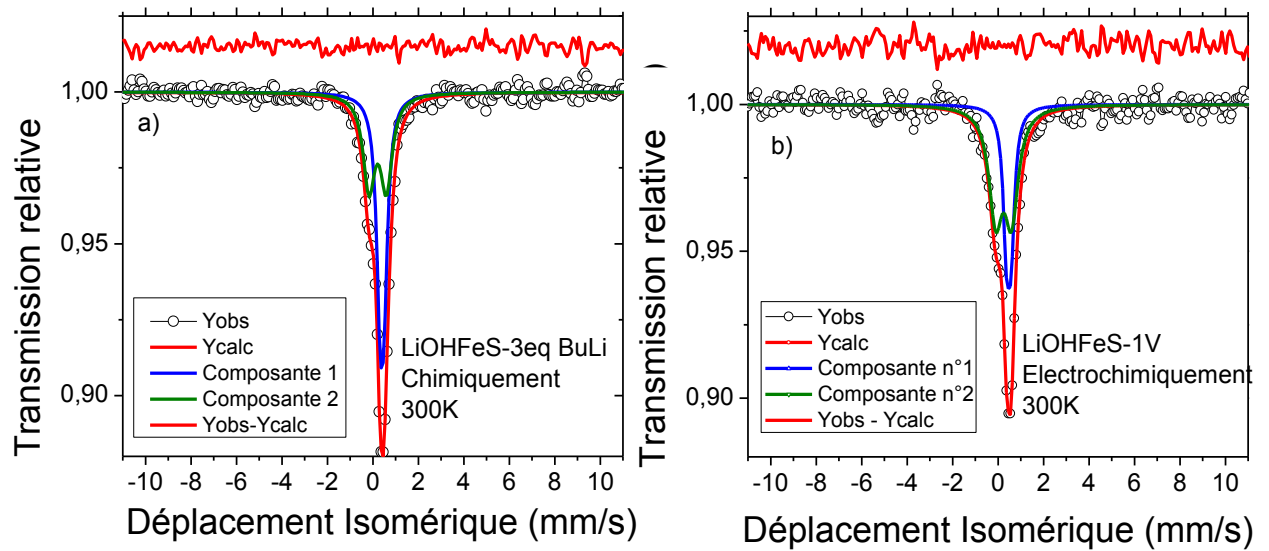


Figure 4-7 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe à température ambiante de a) **LiOHFeS-3eq BuLi** réduit chimiquement et b) de **LiOHFeS-1V**, réduit électro-chimiquement.

Li_2OFeS	δ (mm/s)		ΔQ (mm/s)		H(T)		Γ (mm/s)		% atomique	
	1V	3eq.	1V	3eq.	1V	3eq.	1V	3eq.	1V	3eq.
Composante 1 à 300K	0,48	0,4	0,36	0,17	-	-	0,2	0,39	37	37
Composante 2 à 300K	0,24	0,21	0,70	0,77	-	-	0,7	0,61	63	63

Tableau 4-1 : Paramètres Mössbauer de ^{57}Fe à 300 K et 5 K de LiOHFeS réduit chimiquement (**LiOHFeS-3eq BuLi**) et électro-chimiquement (**LiOHFeS-1V**) avec δ le déplacement isomérique, ΔQ l'éclatement quadripolaire, H le champ hyperfin et Γ la largeur de raie à mi-hauteur.

Ces ratios entre les deux composantes sont surprenants. Une intercalation plausible d'un lithium au sein de la phase LiOHFeS pourrait s'effectuer au niveau des sites tétraédriques de Van der Waals, dans l'espace inter-lamellaire. La Figure 4-8 représente ces sites. Ainsi, au sein de cette structure, le lithium est entouré de 2S et 2O selon des tétraèdres LiS_2O_2 . Les ratios trouvés par analyse Mössbauer ne semblent pas pouvoir s'expliquer par cette structure où le fer peut voir deux types de lithium. En l'absence de résolution de structure de notre composé réduit Li_2OFeS , il paraît difficile de pouvoir interpréter ces résultats. On peut tout de même souligner de nouveau que les phases réduites chimiquement et électro-chimiquement présentent des environnements en fer très proches où le fer n'est pas métallique.

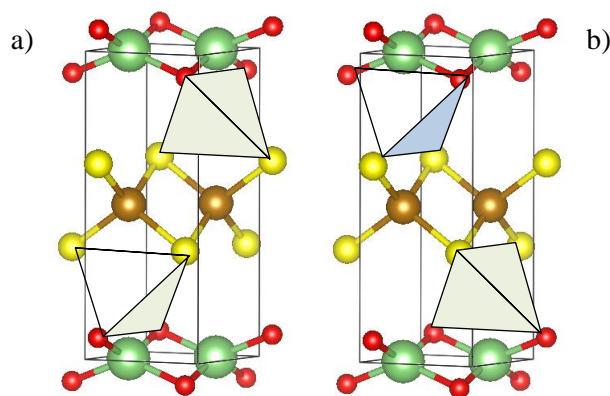


Figure 4-8 : Propositions de sites plausibles du lithium au sein du composé réduit Li_2OFeS .

Les mêmes spectres respectifs, obtenus à 5 K, sont représentés Figure 4-9, et les paramètres hyperfins associés aux phases réduites sont regroupés dans le Tableau 4-2.

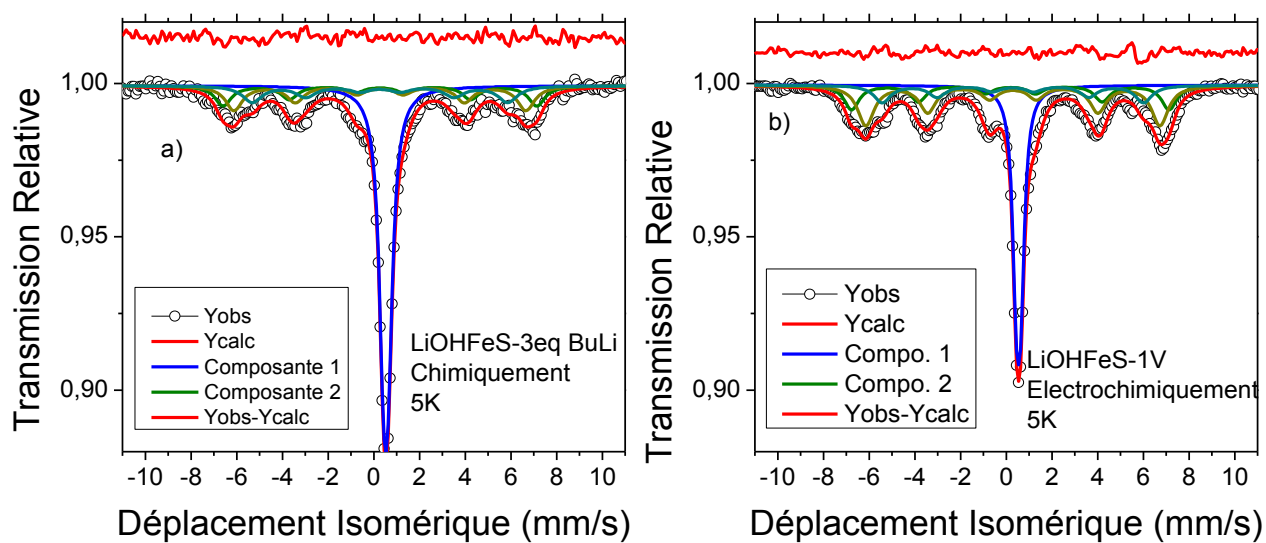


Figure 4-9 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer mesurés à 5 K du composé a) **LiOHFeS-3eq BuLi** réduit chimiquement et b) de **LiOHFeS-1V**, réduit électro-chimiquement.

Composantes	δ (mm/s)		ΔQ (mm/s)		H(T)		τ (mm/s)		% atomique	
	1V	3eq.	1V	3eq.	1V	3eq.	1V	3eq.	1V	3eq.
Composante 1 à 5 K	0,54	0,53	0,20	0,19	-	-	0,47	0,51	34	34
Composante 2a à 5 K	0,18	0,20	-	-	43,3	43,2	0,78	0,86	20	20
Composante 2b à 5 K	0,30	0,27	-	-	40,0	40,0	0,73	0,89	28	27
Composante 2c à 5 K	0,29	0,31	-	-	35,7	34,9	0,9	1,03	18	19

Tableau 4-2 : Paramètres Mössbauer de ^{57}Fe à 5 K de **LiOHFeS-1V** (noté 1V) et **LiOHFeS-3eq.BuLi** (noté 3eq.) avec δ le déplacement isomérique, ΔQ l'éclatement quadripolaire, H le champ hyperfin et τ la largeur de raie à mi-hauteur.

A 5K également, les spectres des composés réduits chimiquement et électrochimiquement sont très proches. Deux composantes sont observées : un doublet à 0,55 mm/s et un sextuplé que nous avons moyenné avec 3 sous composantes **2a-b-c** dont les déplacements isomériques se situent entre 0,18 et 0,30 mm/s. Ces composantes **2** permettent de traduire une distribution continue d'environnements proches de fer s'ordonnant magnétiquement à basse température, avec des valeurs de champs hyperfins, comprises entre 35 et 43 T. A titre comparatif, nous avons répertorié les champs hyperfins et les déplacements isomériques de plusieurs sulfures de fer : FeS troilite [186], FeS₂ pyrite [146], Fe₇S₈ pyrrhotite [145], Fe₃S₄ greigite [187], [188], mackinawite [144], [189], Li₂FeS₂ [32] et LiOHFeSe [190] mais également de fer métallique et de magnétite [191] sur la Figure 4-10. Aussi, la composante **1** présente des paramètres hyperfins proches de ceux de la mackinawite à 5K. Par contre, le fer magnétique traduit par la composante **2**, présente des paramètres hyperfins qui n'ont, à notre connaissance jamais été répertoriés dans la littérature concernant les sulfures de fer.

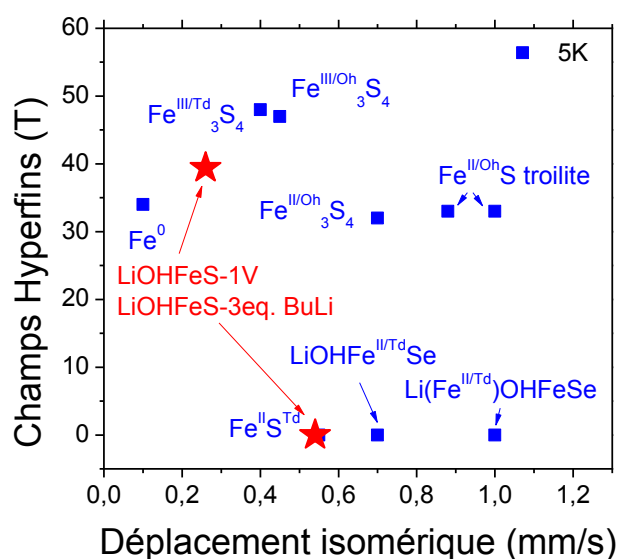


Figure 4-10 : Cartographie des paramètres Mössbauer champs hyperfins (T) et déplacement isomérique (mm/s) de plusieurs sulfures de fer et des composés LiOHFeS-1V et LiOHFeS-3eq. BuLi à 5 K.

d. Conclusions

- L'utilisation du n-butyllithium permet la réduction chimique de LiOHFeS en Li₂OFeS et deux équivalents molaires en réducteur n-BuLi sont nécessaires.
- Les composés Li₂OFeS obtenus par réduction chimique et par réduction électrochimique de LiOHFeS à 1 V vs Li⁺/Li présentent des signaux très proches en analyse Mössbauer. Aucune trace de fer métallique n'est observée après réduction chimique, même après l'utilisation de 3 équivalents de n-BuLi.

3. Propriétés électrochimiques du composé Li₂OFeS

Les composés réduits **LiOHFeS-xeq.BuLi** avec x compris entre [1 ; 3] ont été testés électro-chimiquement au sein de demi-cellules face à du lithium métal. Ces matériaux ont été cyclés avec un électrolyte LP30 pour une gamme de potentiel comprise entre [1 ; 4] V vs Li⁺/Li en partant d'abord en oxydation. Les courbes galvanostatiques des composés réduits sont représentées Figure 4-11 et Figure 4-12 a), b), c), d) correspondant respectivement aux matériaux **LiOHFeS 4M**, et **LiOHFeS-xeq.BuLi** avec x = 1, 2, 3.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la présence d'un plateau irréversible à 1,25 V vs Li^+/Li lors de la première décharge, est liée à la réduction des protons en dihydrogène. Aussi, la présence ou non de ce plateau peut servir d'indicateur sur l'état de réduction des composés **LiOHFeS-xeq.BuLi**. Également, le composé LiOHFeS ne peut s'oxyder (faible capacité de charge jusqu'à 4V), contrairement au composé Li_2OFeS , qui cycle réversiblement sur le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ pour former le composé $\text{LiOFe}^{\text{III}}\text{S}$. Ainsi la quantité de lithium échangée au cours de la première charge donne une indication sur la qualité de la réduction par le n-BuLi.

Plusieurs observations peuvent être faites concernant les signatures électrochimiques des composés **LiOHFeS-xeq.BuLi** (Figure 4-11 a), b), c), d)) :

- La disparition progressive du plateau à 1,25 V vs Li^+/Li lors de la première décharge pour des x croissants.
- La diminution du potentiel en circuit ouvert avec le nombre d'équivalent BuLi : variant de 1,8 V à 1,5 V vs Li^+/Li entre 1 et 3 équivalents.
- L'augmentation de la capacité à la fin de la première charge, avec la quantité de réducteur : variant de 125 mAh/g à 275 mAh/g.

Ainsi ces résultats électrochimiques permettent de confirmer la réduction chimique de LiOHFeS, puisqu'il est possible d'échanger du lithium en oxydation, contrairement au composé initial LiOHFeS. La signature électrochimique des composés réduits lors de la première charge est légèrement différente des suivantes. Les potentiels sont plus importants et les signaux électrochimiques présentent de courts plateaux entre 2,8 et 3,5 V. Le composé **LiOHFeS-3eq.BuLi** adopte un comportement électrochimique quasi réversible entre le premier cycle et les suivants. Cette observation va dans le sens de l'étude précédente sur l'impact de la quantité de réducteur. L'augmentation de la quantité de réducteur et l'utilisation de 3 équivalents molaires mènent à une réduction quasi-totale de LiOHFeS en Li_2OFeS .

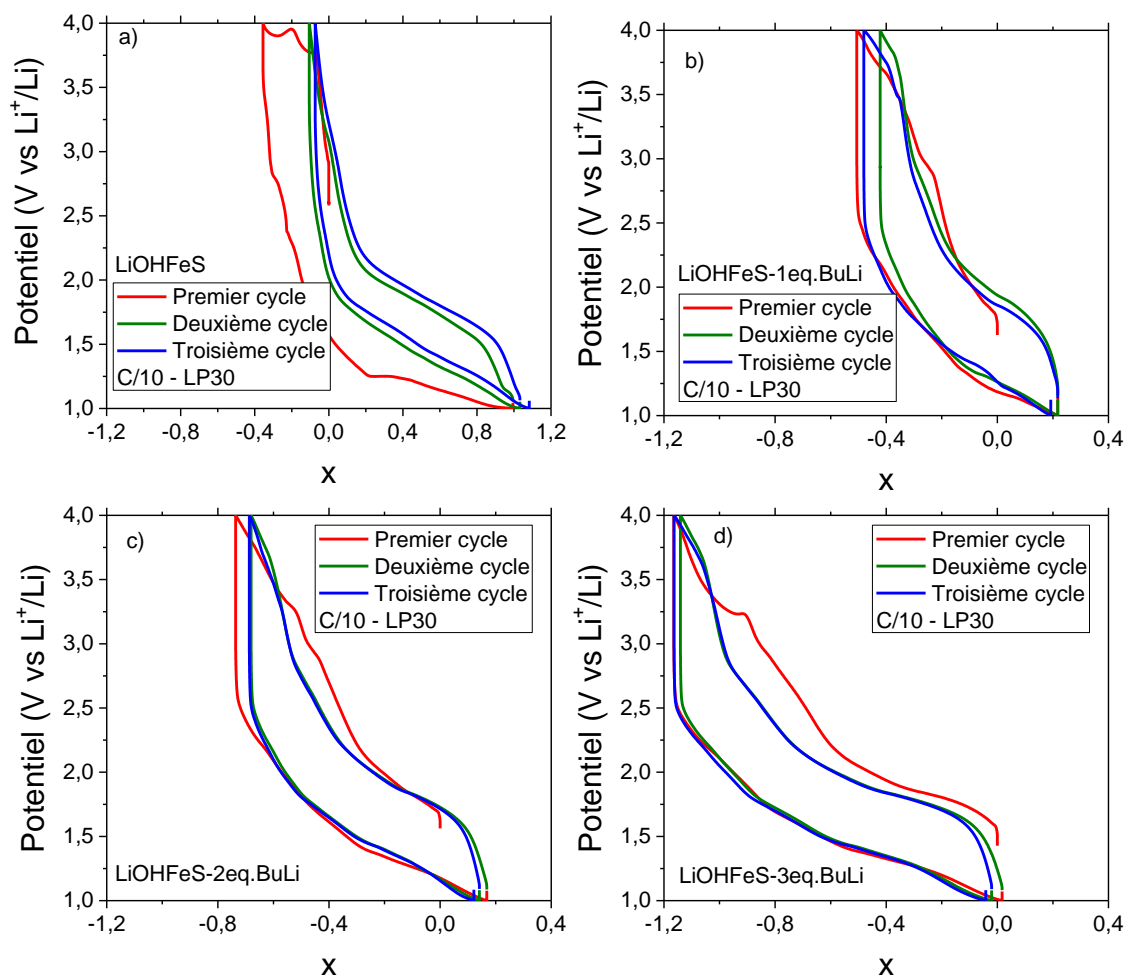


Figure 4-11 : Courbes galvanostatiques en fonction de la quantité de lithium pour a) LiOHFeS non traitée, b) LiOHFeS-1eq.BuLi , c) LiOHFeS-2eq.BuLi et d) LiOHFeS-3eq.BuLi en C/10 en configuration demi-cellule face à du lithium métal.

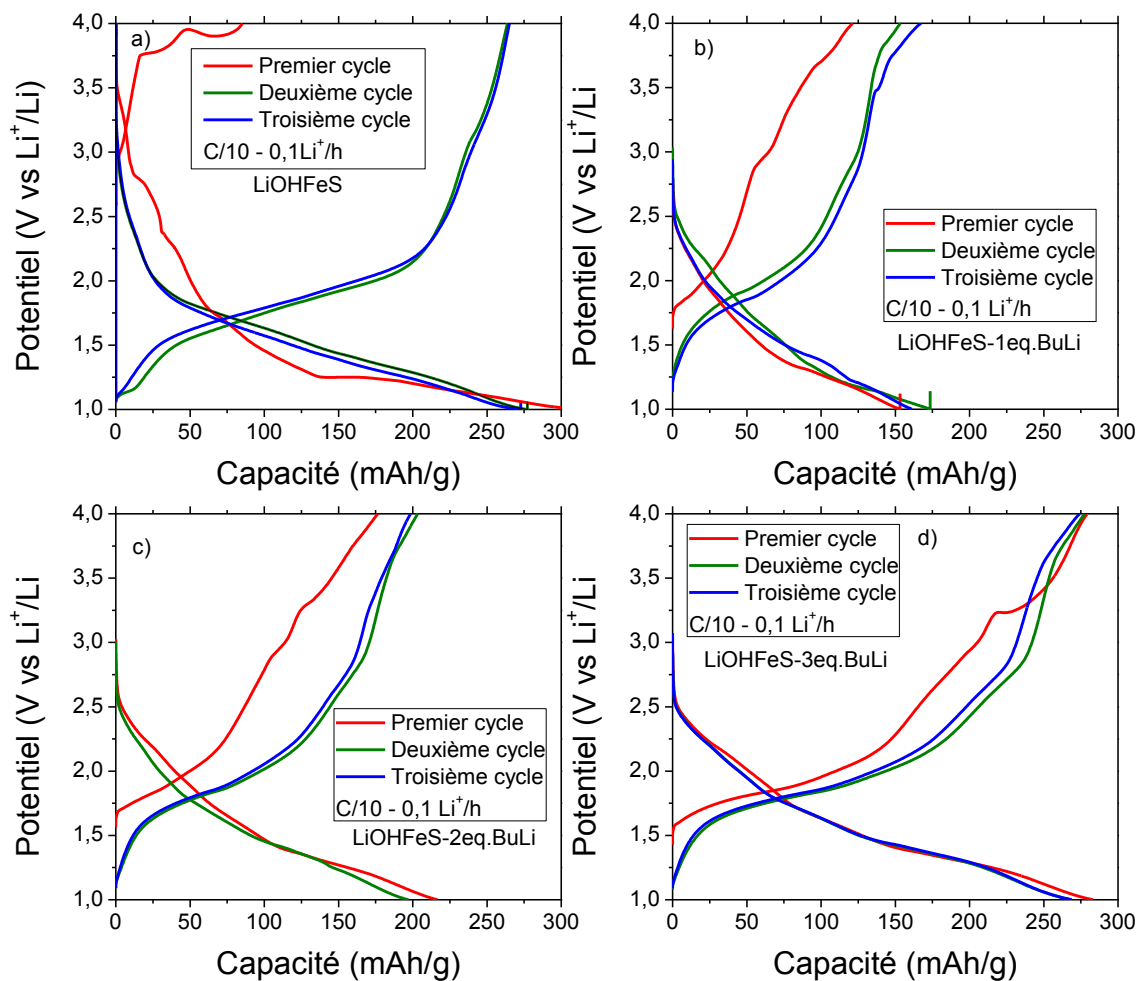


Figure 4-12 : Courbes galvanostatiques en fonction de la capacité pour a) LiOHFeS non traitée, b) LiOHFeS-1eq.BuLi , c) LiOHFeS-2eq.BuLi et d) LiOHFeS-3eq.BuLi en $\text{C}/10$ en configuration demi-cellule face à du lithium métal.

4. Conclusions

Le n-butyllithium s'est révélé un réducteur chimique efficace pour réduire LiOHFeS en Li_2OFeS . Cette réduction chimique en amont permet ainsi de s'affranchir de la production de dihydrogène au cours de la première décharge du matériau LiOHFeS . Le contrôle de la quantité en réducteur nous a permis de moduler et contrôler la réduction des protons tout en laissant inchangé l'état d'oxydation du fer au sein de la phase, en comparaison avec le composé réduit électro-chimiquement.

Nous avons testé ce matériau Li_2OFeS en tant que matériau d'électrode en configuration demi cellule face à du lithium métal. Cyclé entre [1 ; 4] V vs Li^+/Li , des capacités semblables à la pristine LiOHFeS sont retrouvées : 250 mAh/g en C/10, impliquant 1 lithium.

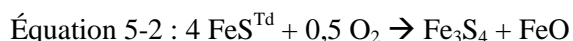
Ce composé Li_2OFeS présente des propriétés magnétiques à basse température. Il serait particulièrement intéressant de caractériser cette transition magnétique par des mesures de SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) mais également de réaliser des mesures de transport à basse température. Le contrôle de la composition du composé Li_2OFeS via le nombre d'équivalent en réducteur chimique, pourrait permettre de moduler ses propriétés physiques.

Chapitre 5 : Etudes de formulation d'électrodes à base de LiOHFeS

1. Introduction.....	183
2. Choix du solvant pour la mise en forme des électrodes et pour la formulation de l'électrolyte.....	184
2.1. Décomposition de LiOHFeS dans différents milieux.....	184
2.2. Mise en place de méthodes de caractérisation.....	188
2.3. Le choix du solvant pour la mise en forme d'électrodes.....	194
2.4. Quel solvant d'électrolyte choisir : DOL-DME ou DMC?	198
2.5. Conclusions	202
3. Etude des performances électrochimiques des électrodes formulées de LiOHFeS	203
3.1. Demi-cellule face à du lithium métal : étude sur poudre.....	205
3.2. La mackinawite nano.....	209
3.3. Tests électrochimiques en configuration cellule complète.....	211
4. Estimation des densités d'énergie des cellules à base de LiOHFeS et de Cu ₅ FeS ₄	216
5. Conclusions.....	221

1. Introduction

La mackinawite FeS^{Td} est un composé métastable sensible non seulement à l'humidité mais également à l'oxygène et en température [200]. Elle se décompose à l'air en sulfures de fer plus stables (Fe_7S_8 , Fe_3S_4 ou pyrite FeS_2), et peut s'oxygéner en (oxy)hydroxyde de fer (noté FeO^*) selon les équations suivantes :



Dans ce sens, l'équipe de Zhang *et al.* [160] préconise le stockage et la manipulation de l'intercalé lithié LiOHFeS sous atmosphère inerte. On peut craindre une hydrolyse par la vapeur d'eau ou une carbonatation de LiOHFeS. Cette grande sensibilité à l'air pose également la question de la stabilité du composé LiOHFeS en milieu organique. En effet, que ce soit lors des tests électrochimiques (contact avec l'électrolyte), ou lors de la préparation d'électrodes (dispersion dans des solvants organiques), les matériaux actifs doivent être stables chimiquement dans ces milieux. Le solvant de mise en forme le plus employé actuellement pour les matériaux d'électrodes positives est le N-méthyl-2 pyrrolidone (NMP). Bien que toxique, il présente l'avantage de bien solubiliser les liants tels que le PVDF et de permettre ainsi après séchage, l'obtention de membranes mécaniquement résistantes. Les solvants de type alkylcarbonates sont également très largement utilisés comme base d'électrolytes dans le domaine des batteries Li-ion. Leur large fenêtre de stabilité électrochimique (0,5 - 4,5 V vs Li^+/Li), leur aptitude à former des couches passivantes à la surface des électrodes négatives, et leur capacité à dissocier les sels de lithium les placent en tête de liste des solvants d'électrolyte [62], [18]. La réactivité ou décomposition du matériau d'électrode avec de tels solvants est donc à proscrire, puisque qu'elle impacte directement les performances du matériau. D'autre part, les solvants à base d'éthylène carbonate (EC) ou de diethyl-carbonate (DEC) ne sont probablement pas les meilleurs car ils réagissent souvent avec les sulfures comme observé dans les batteries lithium- soufre [201], [202]. L'utilisation d'autres solvants sera sans doute nécessaire.

Dans ce chapitre, nous présenterons donc une étude de la stabilité du composé LiOHFeS dans différents solvants d'intérêt choisis. Toujours en cours, une étude similaire est réalisée sur le composé Li_2OFeS , puisque c'est ce dernier qui cycle de manière réversible (cf Chapitre 2 et 3). Aussi, dans ce chapitre, toute l'étude concernant la mise en forme d'électrode sera présentée uniquement pour le composé LiOHFeS. Concernant l'étude de

stabilité en milieu électrolytique, les deux composés LiOHFeS et Li₂OFeS seront étudiés. Suite à ces études, nous verrons qu'en effet, le choix du solvant joue un rôle primordial sur les performances électrochimiques de LiOHFeS/Li₂OFeS.

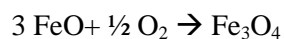
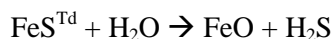
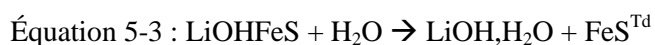
2. Choix du solvant pour la mise en forme des électrodes et pour la formulation de l'électrolyte

2.1. Décomposition de LiOHFeS dans différents milieux

Le composé LiOHFeS est synthétisé en milieu aqueux basique sous pression. Il présente donc une grande stabilité dans un tel milieu. Cependant, d'autres milieux sont rencontrés lors de sa manipulation, de sa mise en forme et de son utilisation finale. Nous avons donc testé la stabilité de LiOHFeS dans ces différents milieux, afin de déterminer l'ouvrabilité du LiOHFeS.

Stabilité de LiOHFeS en atmosphère humide.

Dans un premier temps, le composé LiOHFeS a été placé plusieurs jours en atmosphère contrôlée à 53% d'humidité relative sous air (dans un dessiccateur dont l'humidité relative est contrôlée par une solution saturée de Ca(NO₃)₂ [203]). La Figure 5-1 représente les diffractogrammes de rayon-X obtenus après 1 et 3 jours de stockage. Après 1 jour, une nette diminution de l'intensité des pics (00l) caractéristiques de la phase LiOHFeS est observée. Des phases secondaires de FeS^{Td} mackinawite, d'oxyde fer et d'hydroxyde de lithium hydraté apparaissent également. On peut proposer la réaction de décomposition de LiOHFeS en deux étapes selon l'Équation 5-3. Tout d'abord, le composé LiOHFeS se décompose en mackinawite et en hydroxyde de lithium hydraté. Cette décomposition peut être vue comme un phénomène de solubilisation des couches de LiOH. Puis, la mackinawite ainsi formée réagit probablement avec l'humidité et s'oxygène en oxyde de fer FeO qui à son tour s'oxyde en Fe₃O₄. Nous préférons ne pas employer le mot oxyder car il n'y a en fait aucune oxydation au sens redox.



Il est surprenant de constater que la phase LiOHFeS, synthétisée dans l'eau, est instable à l'humidité. Mais ceci s'explique par le caractère très basique des solutions dans lesquelles il a dû être fabriqué (LiOH 6 M). A partir du moment où le composé est lavé dans de l'eau pauvre en LiOH, il se décompose effectivement en LiOH et FeS. Nous pouvons alors imaginer qu'il peut réagir de la même manière avec les solvants de mise en forme d'électrodes ou ceux de formulation d'électrolyte.

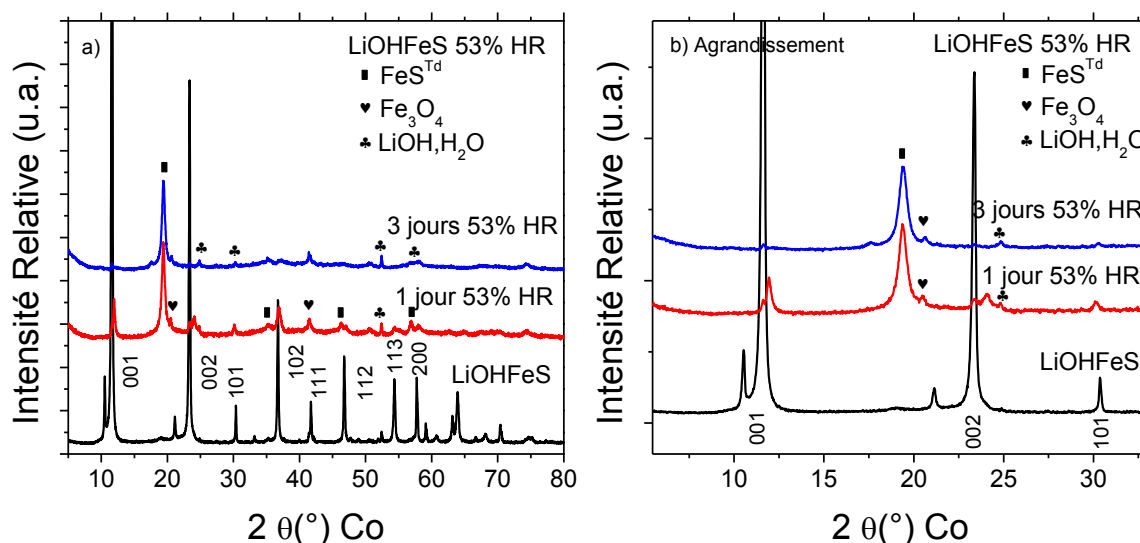


Figure 5-1 : Diffractogrammes de rayon-X en fonction du temps de stockage sous humidité contrôlée, du composé LiOHFeS a) entre 8-80 en 2θ et b) entre 8-33 en 2θ .

Tests préliminaires de stabilité de LiOHFeS

De la même manière, nous avons réalisé des tests préliminaires de stabilité de LiOHFeS dans le solvant classique utilisé pour l'enduction, à savoir la N-méthylpyrrolidone, ainsi que dans le solvant classique des batteries lithium-ion à savoir le diméthylcarbonate.

Protocole : 200 mg de matériau sont plongés dans 10 mL de liquide, sous atmosphère inerte (boîte à gant d'argon) afin de s'affranchir de l'effet de l'air et de l'humidité ambiants. Les liquides concernés sont la NMP (anhydre 99,5 %), le DMC (anhydre 99,9 %). Après des temps allant de la semaine à un mois, les solutions sont filtrées et la poudre séchée sous vide.

La Figure 5-2 représente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des poudres de LiOHFeS immergées pendant 1 semaine dans le NMP et après 1 mois dans le DMC. Dans les deux cas, on observe la formation de mackinawite.

On peut noter dans le cas du NMP, un dédoublement des raies (00l) vers les hauts angles, qui pourrait correspondre à une deuxième phase de LiOHFeS avec un paramètre de maille c légèrement plus petit que la phase initiale LiOHFeS. Ceci pourrait traduire une non stoechiométrie $(\text{LiOH})_{1-x}\text{FeS}$ qui correspond bien à un phénomène de solubilisation des lamelles de LiOH au sein de la structure LiOHFeS. Dans le cas du DMC, un large pic caractéristique de la mackinawite à $2\theta = 19,4^\circ$ est également observé (Figure 5-2).

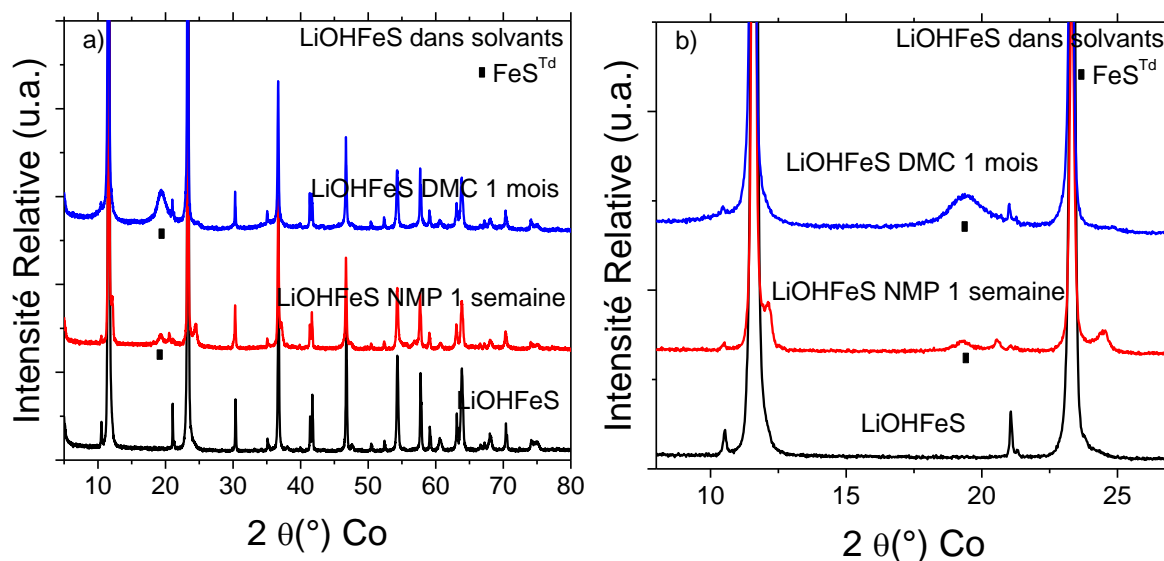


Figure 5-2 : Diffractogrammes de rayons X des poudres LiOHFeS récupérées après immersion dans différents solvants (pendant 1 semaine pour le NMP et 1 mois pour le DMC).

Cette étude a mis en avant l'instabilité du composé dans les solvants utilisés. L'utilisation de NMP ou de DMC ne semble pas adaptée pour la mise en forme des électrodes du composé LiOHFeS et son utilisation dans les batteries Li-ion. Le choix de solvants mieux adaptés paraît donc primordial avant toute étude plus poussée des performances électrochimiques de LiOHFeS en tant que matériau d'électrode. Le problème est moins crucial pour le solvant de préparation d'électrodes car il est moins longtemps en contact avec le composé.

L'utilisation du liant PVDF (polyfluorure de vinylidène, $\text{poly-CH}_2\text{CF}_2$) a été fixée lors de ce travail de formulation.

Sélection de solvants plus appropriés au matériau

Une sélection de solvants organiques a donc été faite selon plusieurs critères physico-chimiques : polarité, caractère hygroscopique, température d'évaporation du solvant, solubilité (des sels ou des liants polymériques), toxicité. La polarité du solvant peut jouer un rôle important sur la décomposition du composé LiOHFeS, LiOH étant particulièrement ionique, une forte affinité avec le solvant pourrait entraîner sa dissolution. Mais, bien évidemment, ces solvants devront quand même permettre une forte solubilisation des sels de lithium s'il s'agit de l'électrolyte.

En ce qui concerne le solvant de formulation d'électrode, Bottino *et al.* [204] ont reporté une liste exhaustive de solvants permettant la dissolution et la dispersion du PVDF. Parmi ces solvants, trois ont été retenus pour la mise en forme : le NMP, l'acétone et le triéthylphosphate (TEP). Ces trois solvants présentent des polarités bien différentes, ce qui peut modifier la stabilité du matériau : le NMP le plus polaire, présente une constante diélectrique de 32, contre 20 pour l'acétone et 13 pour le TEP. De plus, si l'acétone reste le solvant le moins toxique, il présente également une température d'évaporation avantageusement basse de 56°C contre 200°C pour le NMP et le TEP. Cette température d'ébullition élevée du solvant peut être un problème pour la mise en forme d'électrode, car il faut faciliter le séchage des électrodes tout en évitant la décomposition thermique des fonctions hydroxyl -OH. Le Tableau 5-1 répertorie les propriétés d'intérêt des solvants sélectionnés.

Concernant le choix des solvants d'électrolyte, une température d'ébullition trop basse pourrait entraîner un « assèchement » rapide des batteries. Les carbonates DMC et les éthers dioxolane -diméthoxyéthane (DOL : DME) ont été comparés. Certes, nous avons pu voir dans le chapitre 2 que le mécanisme d'oxydo-réduction de LiOHFeS ne menait pas à la formation de polysulfures de lithium entre [1 ; 3] V vs Li^+/Li . Cependant, les éthers DOL et DME présentent des constantes diélectriques très faibles, cette faible polarité pourrait potentiellement limiter la dissolution des couches de LiOH hors du matériau, et donc permettre une meilleure cyclabilité électrochimique de la cellule contenant ce matériau.

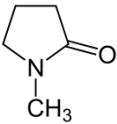
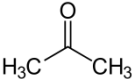
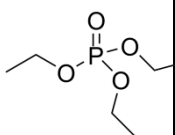
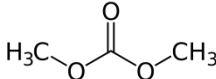
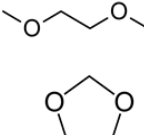
Solvants	Mise en forme d'électrodes			Formulation d'électrolytes	
	NMP	Acétone	TEP	DMC	DOL-DME
Constante diélectrique	32	20,7	13	78	2-7
T° (°C) évaporation	202	56	215	90	75-85
Toxicité	Cancérogène, tératogène	Inflammable	Irritant	Inflammable	Cancérigène
Formule					

Tableau 5-1 : Propriétés d'intérêt des solvants sélectionnés pour l'étude de la décomposition de LiOHFeS : lors de la formulation d'électrodes (NMP, Acétone, TEP) et lors de son utilisation en batterie (DMC, DOL-DME)

Par la suite, les protocoles de dispersion des poudres ainsi que des méthodes de caractérisation seront mis en place afin d'étudier la stabilité de LiOHFeS dans ces solvants sélectionnés.

2.2. Mise en place de méthodes de caractérisation

Nous avons pu voir que LiOHFeS se décomposait en FeS^{Td} et LiOH (Équation 5-4)



Pour étudier cette décomposition, deux méthodes de caractérisation ont été utilisées : la diffraction des rayons-X et le dosage pH-métrique des groupements OH^- en solution, issus de la dissolution du LiOH.

Protocole expérimental d'étude de stabilité dans un solvant organique

Au sein d'une boîte à gants d'Argon, 200 mg de poudre sont plongés dans 10 mL de solvant (pureté d'au moins 99,5 %), le tout est agité pendant une durée déterminée t, au sein d'une

boite à gant d'argon. Après centrifugation, la poudre est récupérée, et séchée sous vide. Le surnageant est également conservé en boite à gant pour faire le dosage pH acidobasique.

Deux protocoles différents ont été établis selon le type d'utilisation des solvants. Pour les solvants de mise en forme des électrodes (NMP, acétone, TEP), des durées de l'ordre de la journée ont été fixées : typiquement à l'échelle du laboratoire les encres sont mélangées quelques heures voire une nuit avant enduction. Pour les solvants d'électrolyte (DMC et DOL-DME) des durées de l'ordre du mois ont été assignées afin de simuler au mieux des cyclages longs. Tous ces tests ont été effectués en boite à gant afin de s'affranchir de l'effet de l'humidité et de l'oxygène.

Détermination de la stabilité structurale de LiOHFeS

Afin de vérifier l'évolution ou la conservation de la structure du matériau LiOHFeS au cours du test, nous avons comparé les diffractogrammes obtenus avant et après immersion dans les différents solvants.

De plus, afin de déterminer une éventuelle dissolution totale du matériau dans les solvants, nous avons également systématiquement pesé la phase solide avant et après immersion.

Quantification de la dissolution de LiOH dans les solvants

La méthode de dosage des groupements $-OH$ en solution non aqueuse présente des limites et certains verrous à lever. En effet, le dosage pH-métrique en solution organique pose un certain nombre de problèmes : dissociation du solvant, échelle de pH différente, jonction de potentiel etc. Aussi les mesures effectuées dans des solvants organiques avec des électrodes de pH en verre classiques sont souvent très longues, instables et erronées [205]. Pour pallier à ces problèmes, plusieurs techniques existent comme l'utilisation d'une électrode à hydrogène (dépôt de noir de platine sur une électrode en platine) [206]. Au cours de cette étude nous avons opté pour une solution différente : le dosage pH-métrique d'un mélange binaire solvant-eau (50-50 en volume) avec l'aide d'une solution titrante de HCl aqueux, après étalonnage.

Protocole expérimental de dosage pH-métrique

Étalons. Une solution aqueuse de LiOH, H₂O est préparée, de concentration variable (1 - 0,1 M). 5 solutions étalons eau-solvant (5 mL - 5 mL) sont préparées afin d'atteindre des concentrations totales en LiOH entre 10⁻¹ et 10⁻³ M. Le dosage pH-métrique de ces solutions étalons est réalisé ensuite avec l'aide d'une solution aqueuse de HCl de concentration adaptée (entre 10⁻³ et 10⁻¹ M). La mesure du pH est effectuée avec une électrode de verre. Pour les solvants non miscibles à l'eau (DMC), l'ajout de l'acide est suivi d'une période d'agitation, puis de repos, pour la mise en équilibre du mélange biphasique. La mesure du pH se fait alors dans la partie aqueuse du mélange.

Mesures sur échantillons. 5 mL de solvant mis en contact avec le composé LiOHFeS est filtré au filtre à seringue (450 nm) puis mélangé à 5 mL d'eau distillée. Le mélange est agité et mis à l'équilibre pendant 1h. Le dosage pH-métrique est réalisé avec une solution de HCl_{aq} de 10⁻³ M.

Le dosage pH-métrique des solutions étalons permet la mesure d'une concentration en [LiOH], qu'on nommera [LiOH]_{mesurée}. Comparer cette valeur à celle fixée par l'étalon, qu'on nommera [LiOH]_{fixée}, permet ainsi de remonter à une droite d'étalonnage : [LiOH]_{mesurée} = f([LiOH]_{fixée}). L'utilisation de cette droite d'étalonnage permet ensuite la lecture directe de la concentration en [LiOH] présent dans les solvants mis en contact avec le composé d'étude LiOHFeS.

La Figure 5-3 représente l'évolution du pH en fonction du volume de HCl ajouté, ainsi que la droite d'étalonnage associée, pour un mélange biphasique eau-DMC. La droite d'étalonnage présente un coefficient de régression linéaire de 0,99. Ainsi, la méthode par dosage pH-métrique d'un mélange binaire eau-DMC semble bien adaptée à notre étude, même dans le cas du diméthyle carbonate non miscible à l'eau.

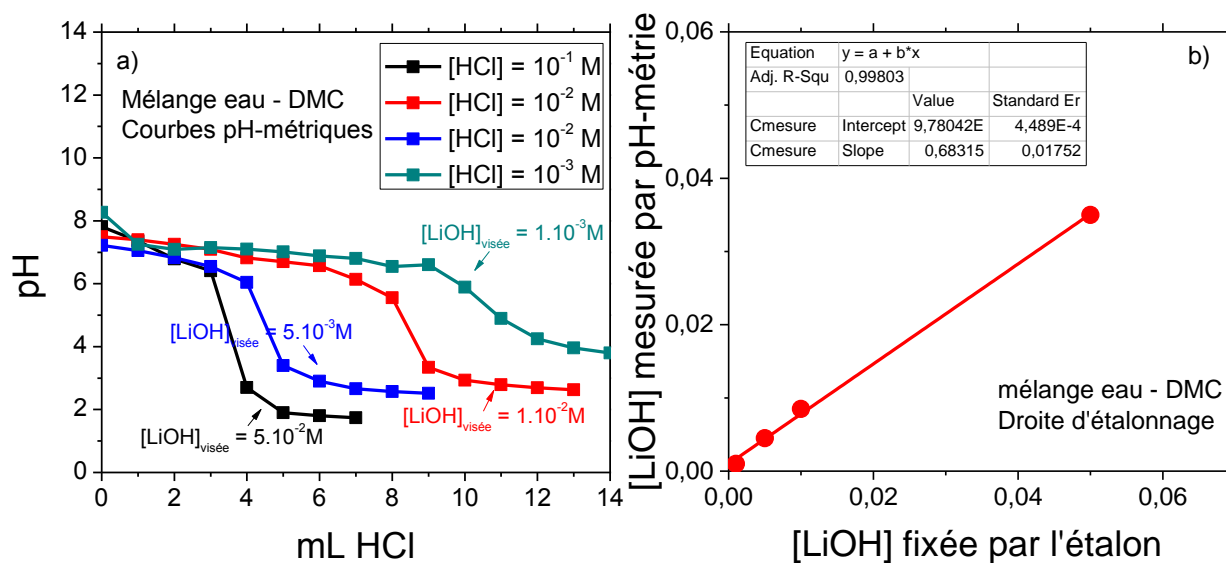


Figure 5-3 : a) Courbes pH-métrique : pH en fonction du volume de HCl ajouté, b) courbes d'étalonnage associées pour des solutions étalons 50-50 en volume eau-DMC.

La Figure 5-4 représente les droites d'étalonnages obtenues pour les solvants TEP, DMC, et DOL-DME, ainsi que leurs coefficients de régression linéaires. Ces derniers sont tous très proches de 1, mettant en avant la validité de cette méthode pour ces mélanges eau-solvant. Les coefficients directeurs correspondent ainsi au facteur de correction à appliquer.

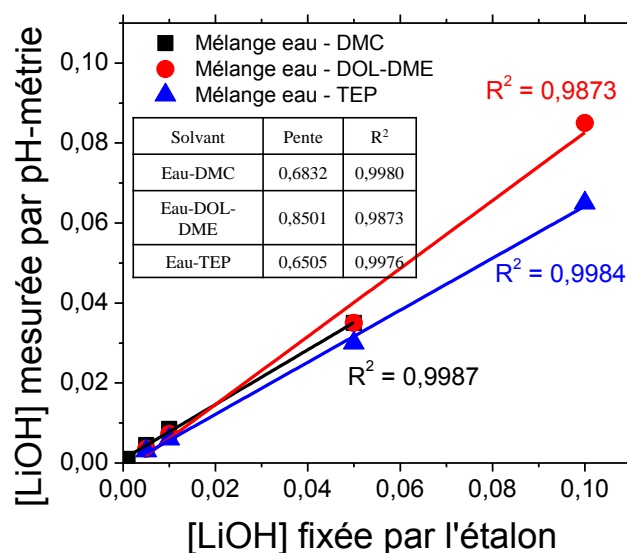


Figure 5-4 : Concentration en $[LiOH]$ mesurée par dosage pH métrique en fonction de la concentration en $[LiOH]$ fixée par les solutions étalons.

Les mesures pH-métriques des mélanges binaires eau-NMP et eau-acétone présentent de leur côté un comportement différent (Figure 5-5). Contrairement à ce qui est attendu, on peut noter sur ces courbes pH-métriques la présence de deux sauts de pH.

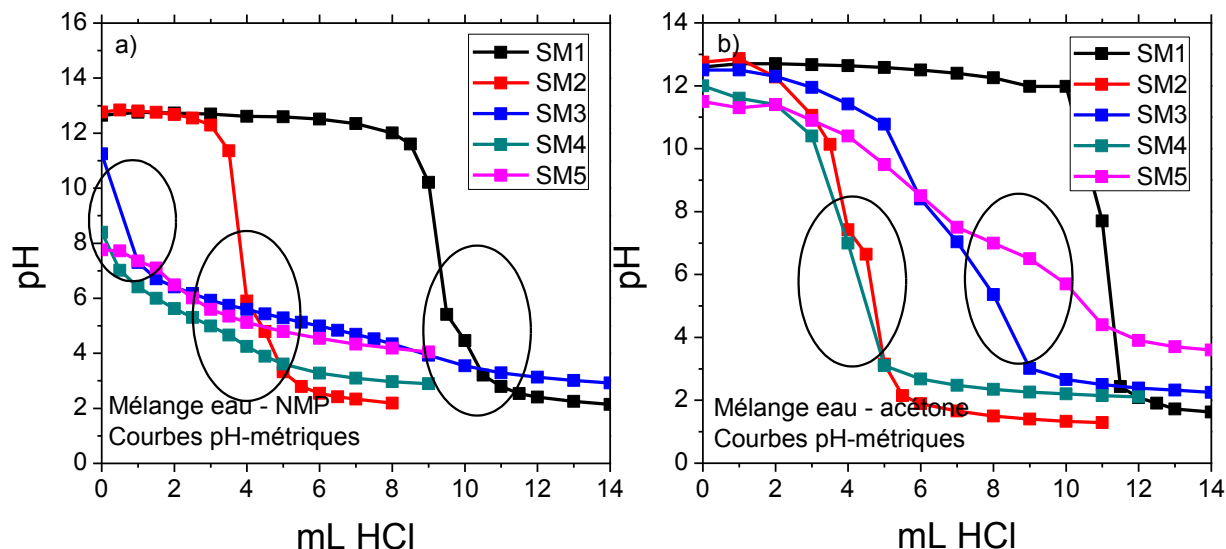


Figure 5-5 : Courbes pH-métriques obtenues pour différentes concentrations de LiOH dans a) un mélange eau-NMP et b) un mélange eau-acétone. SM = Solution mère, correspond aux différentes solutions étalons.

L'hydrolyse du NMP en milieu basique a été étudiée par Yu Jing Ou *et al.* [207]. D'après leurs recherches, la présence d'hydroxyde de sodium en milieu aqueux, même à température ambiante, entraîne l'hydrolyse du NMP et sa polymérisation, selon les réactions représentées Figure 5-6. Il s'agit en fait d'une simple hydrolyse d'un amide pour former une amine et un acide carboxylique (noté **A**). En l'occurrence, l'hydrolyse du NMP mène à l'ouverture du cycle et à la formation d'acide 4-(méthylamino)butyrique (noté **A**). Cet acide peut ensuite, avec la température mener à une polymérisation du NMP. Dans le cas de notre étude, cette polymérisation n'est pas observée. Cependant la formation d'acide 4-(méthylamino)butyrique explique très certainement la présence d'un deuxième saut de pH.

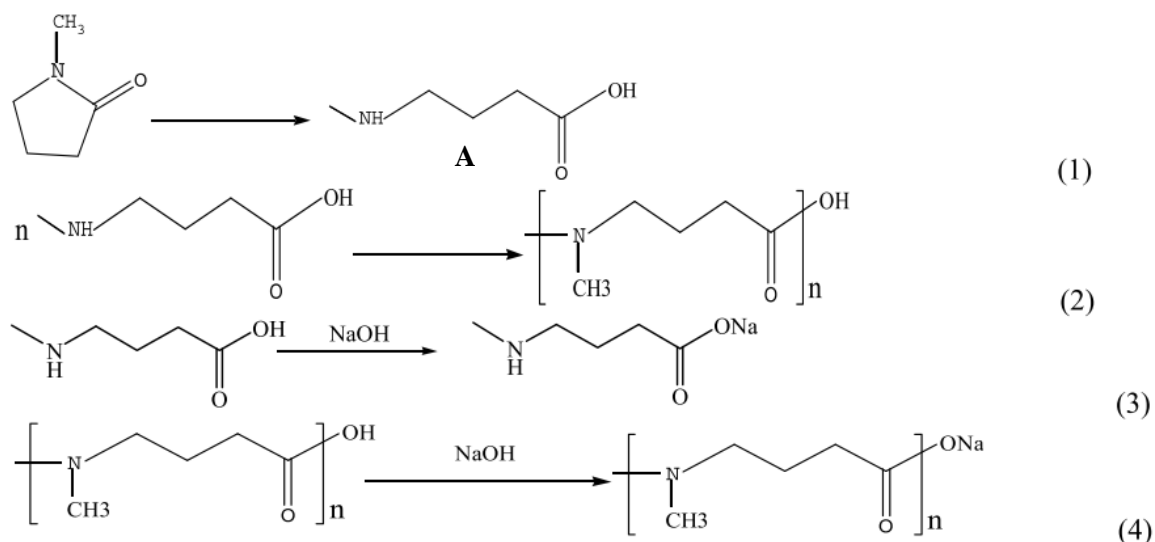


Figure 5-6 : Réactions d'hydrolyse du NMP en présence de NaOH, d'après Yu Jing Ou *et al.* [207].

La condensation de l'acétone en milieu basique entraîne également la formation d'isophorone, une cétone cyclique insaturée [208]. Les hydroxydes alcalins catalysent cette réaction, représentée Figure 5-7. L'isophorone est un composé jaunâtre, qui n'est pas observé dans le cas de notre étude. Cependant la formation d'un diacétone-alcool (noté **B**) pourrait expliquer la présence d'un deuxième saut de pH.

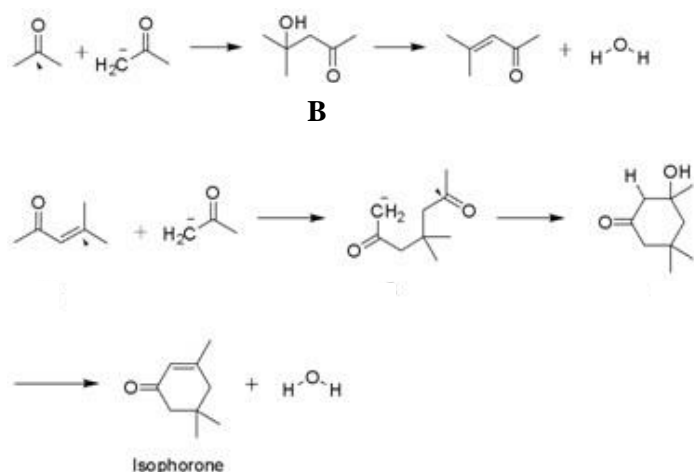


Figure 5-7 : Réactions de condensation de l'acétone en milieu hydroxy.

Partant de ces hypothèses de réaction, hydrolyse de la NMP et condensation de l'acétone, on peut considérer que doser la molécule **A** ou **B** revient à doser également nos groupements –OH. Ainsi, la somme des sauts observés en pH-métrie correspond à la fois à la présence des –

OH en solution, mais également des -OH ayant réagi avec le solvant. Pour confirmer cette hypothèse, les courbes d'étalonnage obtenues pour les mélanges binaires eau-NMP et eau-Acétone ont été tracées, en se basant sur le volume équivalent total en HCl versé (Figure 5-8). Les coefficients de régression linéaire sont très proches de 1, mettant en avant la validité de cette méthode pour les solvants NMP et Acétone, malgré leur réaction avec les hydroxy en solution.

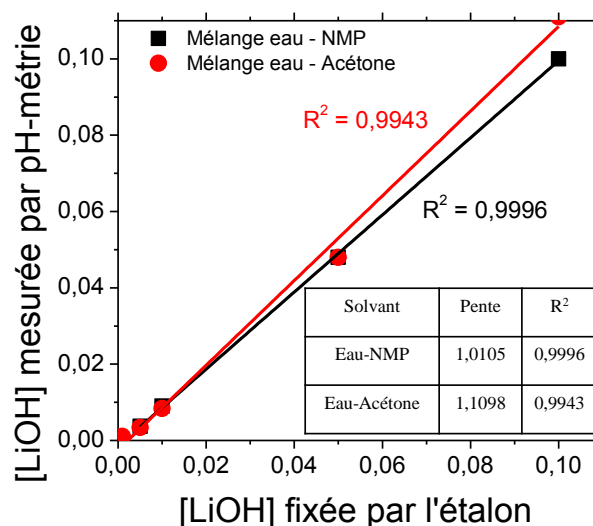


Figure 5-8 : Concentration en $[\text{LiOH}]$ mesurée par dosage pH métrique en fonction de la concentration en $[\text{LiOH}]$ fixée par les solutions étalons, des mélanges eau-NMP et eau-Acétone.

En conclusion, le dosage quantitatif de LiOH lixivié par titrage acido-basique est possible en présence de solvants organiques à conditions d'établir des dosages de blancs pour considérer l'effet de ces solvants.

2.3. Le choix du solvant pour la mise en forme d'électrodes

Pour cette étude, le composé LiOHFeS a été plongé et agité durant 24h dans les différents solvants de solubilisation du PVDF: acétone, TEP et NMP. Le tout est placé en boîte à gant sous argon, pour s'affranchir de l'effet de l'humidité et de l'air. Les poudres après immersion ont été récupérées et séchées sous vide, tandis que la solution a été conservée pour effectuer les dosages pH-métriques.

Dans un deuxième temps, avec chacun de ces solvants, une encre de composition 85 :10 :5 (LiOHFeS : noir de carbone : PVDF) en masse a été réalisée puis enduite sur des collecteurs du courant en aluminium. Les électrodes utilisant le NMP ont été enduites au sein de la salle sèche du laboratoire LRCS (Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens), pour simuler le processus industriel, avec l'aide de Mathieu Morcrette et Tristan Lombard. Tandis que les électrodes utilisant le TEP et l'acétone ont été réalisées à l'air, par soucis de praticité.

Protocole d'enduction

LiOHFeS, du noir de carbone C65, et du PVDF sont pesés en ratio massique 85 : 10 : 5 respectivement, afin d'obtenir un mélange de masse totale 2 g. Ce mélange de poudre est broyé finement au mortier en agate. 2 g de solvant sont pesés, et le mélange de poudre y est ajouté petit à petit sous agitation constante avec l'aide d'un barreau magnétique, et laissé s'homogénéiser pendant 1 nuit. L'encre ainsi obtenue est enduite sur une feuille d'aluminium (20 μ m) avec l'aide d'une racle d'enduction à des épaisseurs de 150, 200 et 250 μ m. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide (à 50°C pour le NMP et le TEP, et à température ambiante pour l'acétone), et est conservée en salle sèche ou en boîte à gant.

La Figure 5-9 représente les diffractogrammes des poudres plongées dans ces solvants pendant 24h, et des électrodes enduites à partir des encres réalisées.

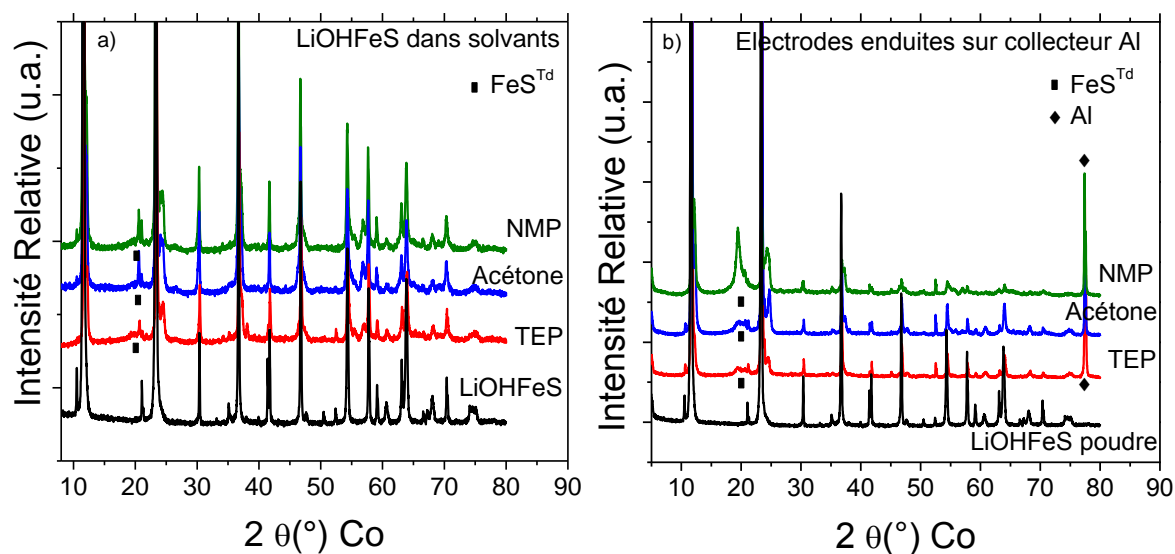


Figure 5-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X a) des poudres LiOHFeS récupérées après immersion dans les solvants TEP, acétone et NMP après 24h, b) des électrodes enduites avec l'aide des solvants TEP, acétone et NMP.

On peut noter, Figure 5-9 a), que l'immersion de LiOHFeS pendant 24h dans les solvants TEP, acétone et NMP entraîne un dédoublement des raies (00l). Cette seconde phase présente un paramètre de maille c plus petit : 8,510 Å contre 8,883 Å. Ceci pourrait traduire une non stoechiométrie $(\text{LiOH})_{1-x}\text{FeS}$ qui correspond bien à un phénomène de solubilisation des lamelles de LiOH au sein de la structure LiOHFeS. Un large pic à $2\theta = 19,4^\circ$ est également observé, correspondant à de la mackinawite. Cette phase FeS^{Td} présente un paramètre de maille c plus important que celui de FeS^{Td} synthétisé directement par voie hydrothermale (cf Chapitre 2) : 5,341 Å au lieu de 5,172 Å. Cette formation d'une phase gonflée de FeS^{Td} semble appuyer également le phénomène de solubilisation.

Des observations similaires peuvent être faites sur les diffractogrammes de rayon-X des électrodes Figure 5-9 b). Le pic de la mackinawite est d'autant plus visible et sa formation semble accentuée. La réaction de décomposition est redonnée ci-dessous :



Pour vérifier et quantifier cette dégradation, des observations ainsi que des dosages pH-métriques ont été réalisés sur les solvants après 24h. Les photographies des solvants après immersion des poudres LiOHFeS sont présentées Figure 5-10a), tandis que le pourcentage de dissolution du composé LiOHFeS en fonction de la nature du solvant est représenté Figure 5-10 b). On remarque tout d'abord Figure 5-10 a) que le NMP prend après 24h une teinte jaunâtre contrairement au TEP et à l'acétone. Cette couleur a été reportée par Yu Jing Ou *et al.* [207] comme étant liée à l'hydrolyse en milieu basique (NaOH) du NMP (les temps ne sont malheureusement pas précisés dans cet article). Le trempage de LiOHFeS dans le NMP entraîne donc une dégradation non seulement du composé mais aussi du solvant lui-même. Cependant d'après les dosages, cette décomposition reste inférieure à 7% quel que soit le solvant étudié (Figure 5-10 b)). Il semblerait ainsi que l'atmosphère d'étude joue un rôle également crucial : la décomposition de LiOHFeS en salle sèche et à l'air (au regard des diagrammes de diffraction des électrodes Figure 5-9 b)) est bien plus accentuée. Il serait intéressant dans ce cas de réaliser une étude quantitative par affinement Rietvelt des phases en présence. Aussi, il semble nécessaire de réaliser la mise en forme d'électrode en atmosphère inerte avec l'aide du solvant TEP, qui limite le plus la décomposition en voie liquide de LiOHFeS.

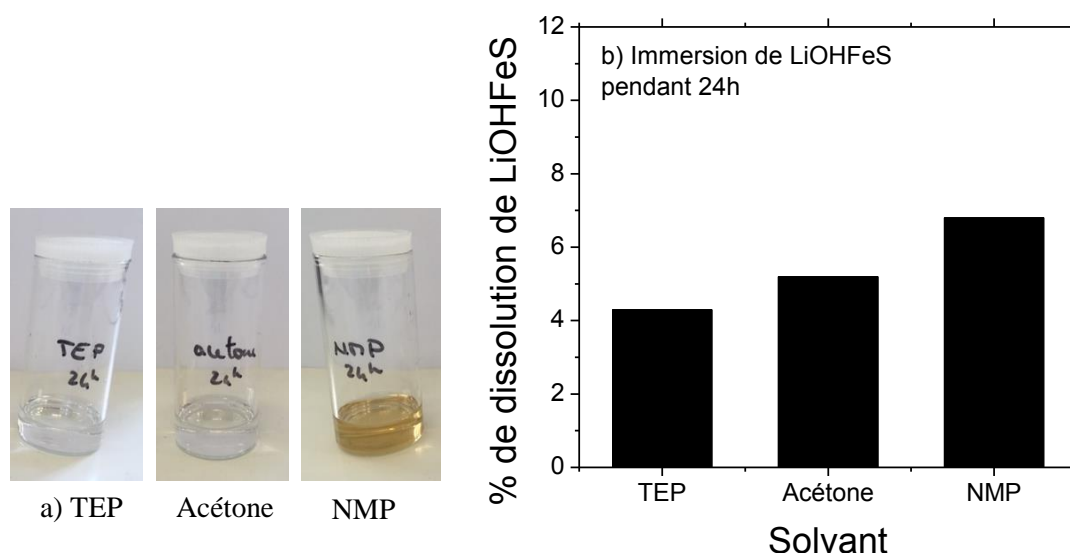


Figure 5-10 : a) Photographies des solvants récupérés après immersion de LiOHFeS pendant 24h et b) pourcentage de dissolution de LiOHFeS après 24h en fonction de la nature du solvant

Cette décomposition est visible sur les courbes électrochimiques. La Figure 5-11 représente le premier cycle galvanostatique des électrodes enduites avec l'aide de NMP, d'acétone et TEP, face à du lithium métal en C/10 dans un électrolyte à base de carbonate LP30. On peut noter à 1,8 V vs Li^+/Li , la présence d'un plateau supplémentaire lors de la première décharge qui n'est pas observé pour le composé LiOHFeS testé sous forme de poudre. Un plateau associé en oxydation est également visible lors de la première recharge à 1,05 V. Cependant, il est étonnant de noter que ces potentiels ne correspondent pas aux potentiels d'oxydoréduction de la mackinawite, situés à 1,4 V vs Li^+/Li en réduction et 1,85 V vs Li^+/Li en oxydation.

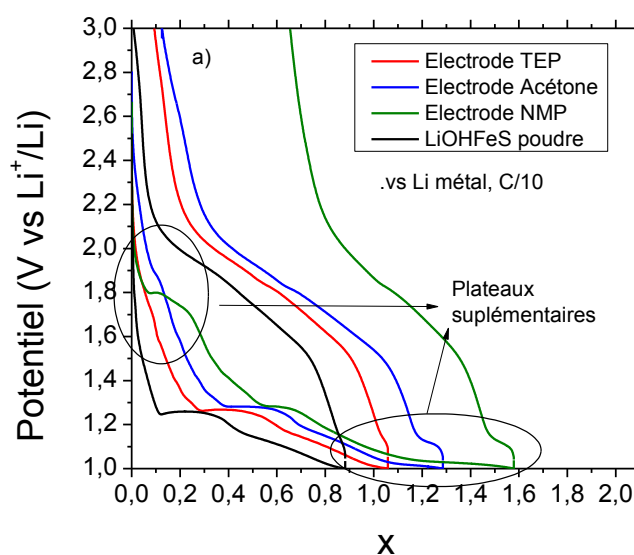


Figure 5-11 : Courbes galvanostatiques obtenues en C/10 face à du lithium métal des électrodes de LiOHFeS enduites avec l'aide des solvants TEP, NMP et Acétone.

D'après cette étude, les trois solvants étudiés ne permettent pas d'empêcher la décomposition de LiOHFeS. De plus il semble nécessaire de réaliser les enductions en milieu interte. Cette décomposition reste limitée avec le solvant TEP, moins polaire que le NMP et l'acétone. Aussi, pour la suite de cette étude, seules les performances des électrodes réalisées avec du TEP seront présentées.

2.4. Quel solvant d'électrolyte choisir : DOL-DME ou DMC?

La Figure 5-12 représente les diagrammes des rayons-X des poudres LiOHFeS récupérées après dispersion dans les solvants d'électrolyte DOL : DME et DMC durant un temps compris entre 3 jours et 1 mois. On remarque jusqu'à 2 semaines d'immersion, une bonne conservation de la structure LiOHFeS sans apparition de phases secondaires. Après 1 mois, un pic large à $2\theta = 19,28^\circ$ correspondant à de la mackinawite FeS^{Td} apparaît à la fois pour le solvant DMC et pour le DOL : DME. Bien que l'affinement Le Bail de ces diagrammes ne montre pas de variations significatives des paramètres de maille de la phase LiOHFeS, sa décomposition dans ces solvants semble s'effectuer sur des échelles de temps de l'ordre du mois.

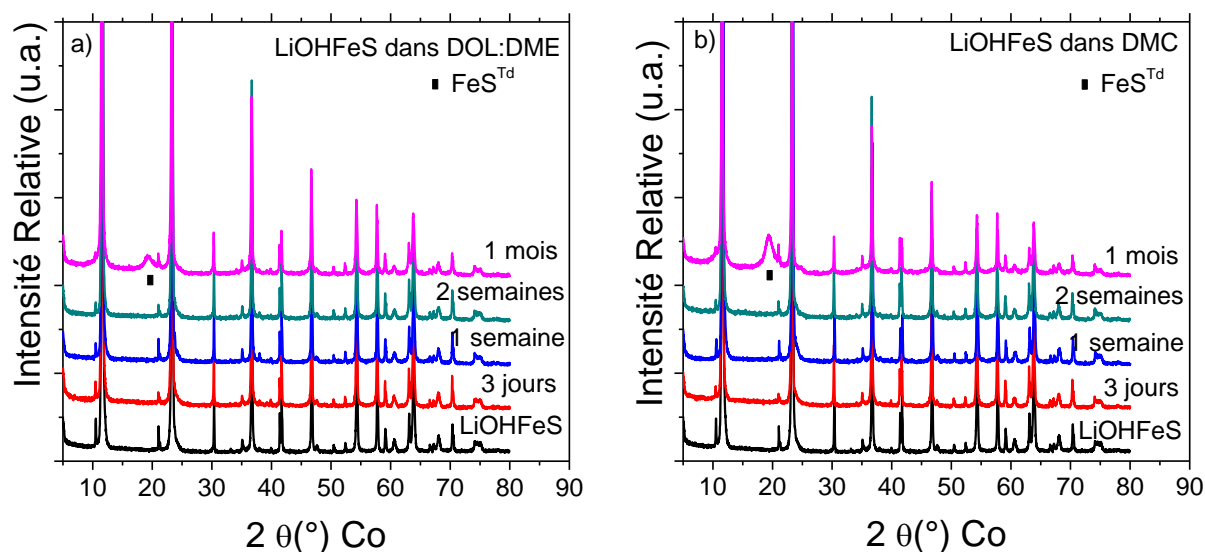


Figure 5-12 : Diffractogrammes de rayon X des poudres LiOHFeS récupérées après immersion dans les solvants a) DOL-DME et b) DMC, après différentes périodes de temps.

La Figure 5-13 a) regroupe les photographies des solvants après immersion des poudres. On peut observer une coloration légère du solvant au bout d'un mois. Cette coloration est due à la présence de nanoplaquettes de FeS^{Td} en suspension, traduisant une décomposition de notre matériau LiOHFeS (nous détaillerons ce phénomène un peu plus loin). La Figure 5-13 b) représente le pourcentage de lixiviation de LiOHFeS obtenu par dosage pH-métrique en fonction du temps. On peut noter que cette lixiviation de LiOH est très faible, moins d'1% pendant les deux premières semaines d'immersion dans le DOL : DME et le DMC. A partir d'un mois, on passe à 5% de dissolution dans le solvant DOL : DME contre 7,5 % dans le DMC.

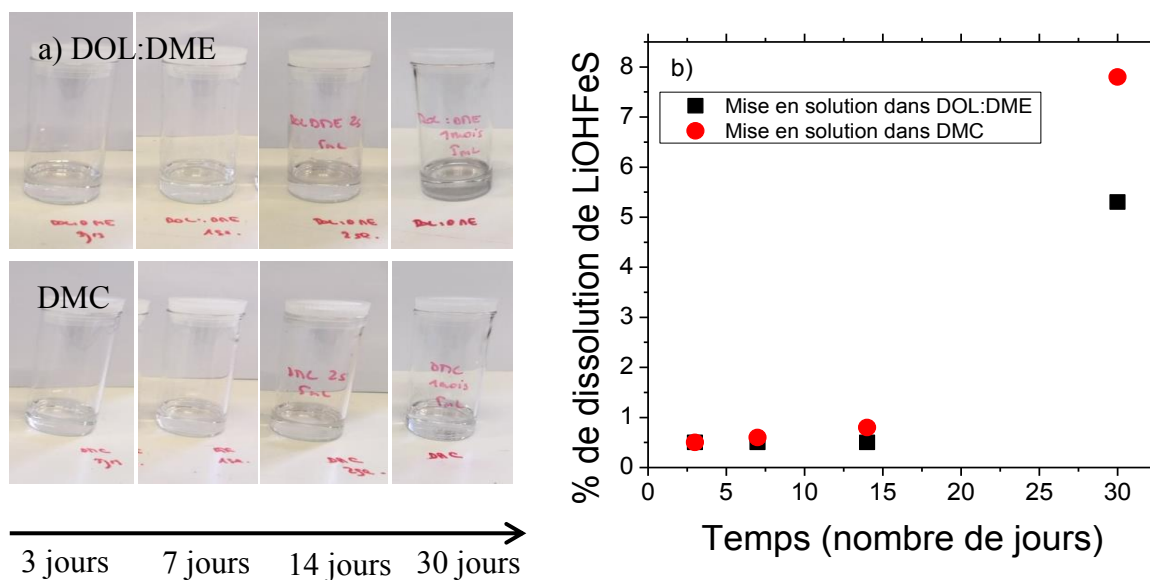


Figure 5-13 : a) Photographies des solvants récupérés après immersion, b) suivi du % de dissolution des poudres mises en solution dans les solvants DOL : DME et DMC au cours du temps.

D'après cette étude, le composé LiOHFeS ne semble pas se décomposer après immersion dans du DOL-DME ou du DMC, du moins pas avant 1 mois. Cependant, au cours de la première décharge de la cellule Li/LiOHFeS (jusqu'à 1 V vs Li^+/Li), LiOHFeS se réduit de manière irréversible en Li_2OFeS . Le composé réduit Li_2OFeS , qui lui cycle de manière réversible, pourrait par contre subir une telle décomposition. Aussi, une étude similaire a été réalisée sur Li_2OFeS .

La Figure 5-14 représente les diagrammes de diffraction des rayons-X du matériau Li_2OFeS après immersion dans les mêmes conditions. Le composé de départ Li_2OFeS a été préparé à partir d'un gramme de poudre de LiOHFeS avec 3 équivalents en réducteur n-BuLi. On peut tout d'abord noter que la réaction du butyllithium sur 1 g de poudre de LiOHFeS initial n'a pas été complète : le diagramme associé au composé Li_2OFeS avant immersion présente encore des pics intenses aux bas angles correspondant aux raies (001) de LiOHFeS (cf chapitre 3). Le composé n'est donc pas complètement réduit, on peut donc considérer partir d'un mélange LiOHFeS- Li_2OFeS . Si sur la Figure 5-14 a), aucune différence majeure n'est observée même après un mois d'immersion de la poudre dans du DOL : DME, en revanche on peut remarquer Figure 5-14 b) après une semaine d'immersion dans du DMC la formation d'une phase secondaire que nous n'avons pas réussi à identifier. Cette phase

secondaire n'est pas observée avec le solvant DOL : DME où la phase Li_2OFeS se conserve au cours du temps.

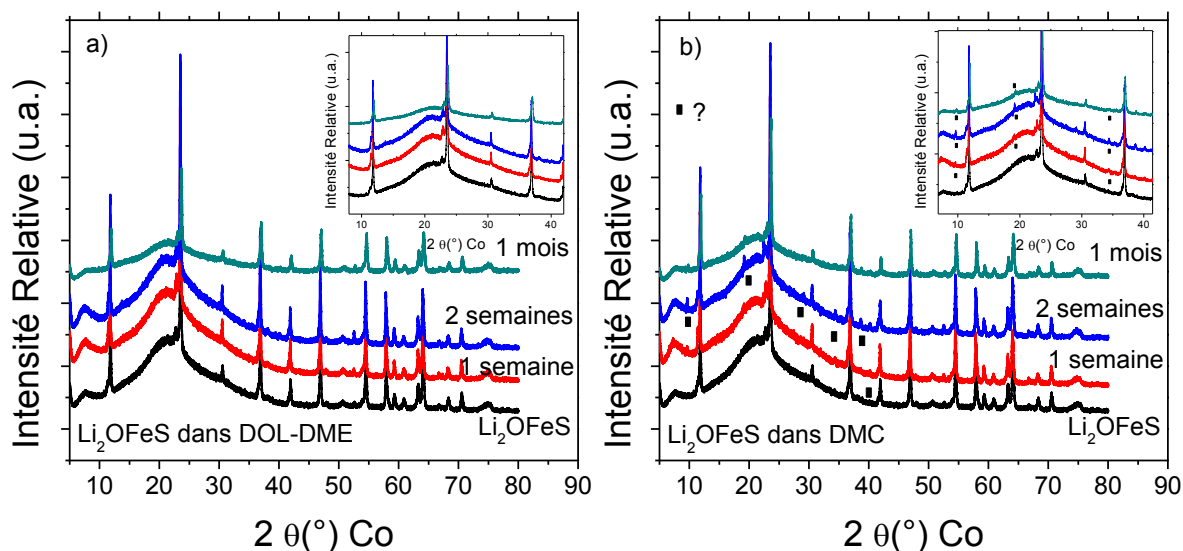


Figure 5-14 : Diffractogrammes de rayons X des poudres Li_2OFeS récupérées après immersion de différentes durées dans les solvants a) DOL-DME et b) DMC. Le signal large à 21° est attribué au Kapton protégeant l'échantillon de l'air pendant la mesure.

Ainsi, le composé Li_2OFeS se décompose en milieu carbonate DMC, contrairement à son équivalent à base d'éthers DOL : DME. Cette décomposition impacte fortement les performances électrochimiques de LiOHFeS et donc de Li_2OFeS . Nous observerons cet impact dans la partie suivante.

En conclusion de cette partie, c'est le mélange de solvants DOL-DME qui semble le plus prometteur pour servir de base à un électrolyte de batterie Li-ion fonctionnant avec les composés LiOHFeS/ Li_2OFeS .

2.5. Conclusions

- Le composé Li_2OFeS n'est pas stable lorsqu'il est mis en contact avec du diméthyl-carbonate (DMC) et se décompose en une phase secondaire, que nous n'avons pas réussi à identifier. Cette dégradation n'est pas observée dans un milieu dioxolane : dimethoxy ethane DOL : DME.
- Les solvants de mise en forme d'électrodes testés : TEP, NMP et Acétone entraînent la décomposition de LiOHFeS en mackinawite et hydroxyde de lithium. Cependant, cette décomposition reste limitée dans le cas du solvant TEP.
- La mise en forme d'électrode en atmosphère inerte paraît également indispensable pour limiter la décomposition de notre matériau.

Plusieurs travaux pourront compléter cette étude : l'impact du sel de lithium, d'un mélange de carbonate linéaire et cyclique (typiquement diméthylcarbonate DMC et carbonate d'éthylène EC), ou encore l'impact du PVDF sur la stabilité du composé LiOHFeS/ Li_2OFeS immergé en milieu organique.

Pour la suite, nous étudierons l'effet de l'électrolyte sur les performances électrochimiques des composés LiOHFeS et Li_2OFeS sous **forme de poudre, face à du lithium métal**. Nous comparerons le mélange LP30 (1.0 M LiPF₆ dans un mélange éthylène carbonate - diméthylcarbonate, EC/DMC=50/50) avec le mélange DOL/DME (1,0 M LiTFSI dans un mélange dioxolane- dimethoxy ethane, DOL : DME 50/50). Une configuration demi-cellule face à du lithium métal sera utilisée.

L'**électrode** de LiOHFeS réalisée à l'aide de TEP sous air sera également testée en configuration cellule complète face au matériau d'électrode positive : NMC_{111} ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$). Au vu de la plage de potentiel de fonctionnement du composé NMC_{111} , supérieure à 3,5 V vs Li^+/Li , l'utilisation de l'électrolyte DOL : DME – 1 M LiTFSI n'est pas judicieux, puisque LiTFSI corrode l'aluminium à ces potentiels [140]. Un changement de sel est donc nécessaire. Ce travail de formulation d'électrolyte étant encore en cours, nous ne présenterons que les résultats issus de l'utilisation d'un électrolyte à base de carbonate : le LP30.

3. Etude des performances électrochimiques des électrodes formulées de LiOHFeS

L'utilisation du composé LiOHFeS en tant que matériau d'électrode pour batterie Li-ion n'a jamais été reportée dans la littérature (publications académiques comme brevets). Aussi, l'étude suivante porte sur ses performances électrochimiques en tant que matériau d'électrode négative (son potentiel moyen étant de 1,65 V vs Li^+/Li). Dans ce cadre, plusieurs mesures électrochimiques ont été réalisées : en configuration demi-cellule sur poudre face à du lithium métal, mais également en configuration cellule complète face à du NMC_{111} .

Le but de cette étude est de répondre à certaines interrogations : quelles sont les performances en charge rapide de LiOHFeS ? Présente-t-il une capacité intéressante à basse température ? Et surtout, peut-on placer LiOHFeS comme challenger des composés actuellement commercialisés sur le marché des électrodes négatives ? En bref, LiOHFeS aurait-il un intérêt si on peut optimiser sa formulation ?

Quatre types de tests électrochimiques ont été effectués au cours de cette étude :

- « **durability/cycle life** » : tests qu'on nommera de **type A**, les conditions de ces tests sont :
 - Configuration de la cellule : demi cellule Li/LiOHFeS et Li/Li₂OFeS
 - Electrode positive : matériau actif sous forme de poudre
 - Electrode négative : Lithium métal
 - Electrolyte : variable : LP30 ou DOL : DME – 1 M LiTFSI
 - Température : 25°C
 - Régime/courant : C/10 charge et C/10 décharge
- « **Fast Charge & Discharge** » : des tests de charge/décharge rapide (qu'on nommera **type B**), où la vitesse de charge et de décharge sont identiques. Ces tests sont couramment reportés dans la littérature et serviront de point de comparaison.
 - Configuration de la cellule : demi cellule Li/LiOHFeS et Li/Li₂OFeS

- Electrode positive : matériau actif sous forme de poudre
 - Electrode négative : Lithium métal
 - Electrolyte : variable : LP30 ou DOL : DME – 1 M LiTFSI
 - Température : 25°C
 - Régime/courant : C/n charge et C/n décharge avec n variant de 0,1 à 10.
- « **Charge rate capability** » : des tests de charge rapide (qu'on nommera **type C**) où la vitesse de décharge reste fixée à C/10 et la vitesse de charge varie de C/10 à 10C (10 Li⁺/h). Ce type de test permet de simuler une utilisation de vie courante. La décharge (et donc la consommation) est considérée comme constante, tandis que la charge tend à être de plus en plus rapide.
- Configuration de la cellule : demi cellule Li/LiOHFeS et Li/Li₂OFeS
 - Electrode positive : matériau actif sous forme de poudre
 - Electrode négative : Lithium métal
 - Electrolyte : variable : LP30 ou DOL : DME – 1 M LiTFSI
 - Température : 25°C
 - Régime/courant : C/n charge (n variant entre 0,1 et 10) et C/10 décharge
- « **Discharge rate capability** » : Et enfin des tests de décharge rapide (qu'on nommera **type D**) où la vitesse de charge reste fixée à C/10 et la vitesse de décharge varie de C/10 à 10C. Ces tests sont menés en particulier pour des configurations demi-cellule face à du lithium métal. Le composé d'intérêt étant un matériau d'électrode négative, c'est l'insertion du lithium au sein du matériau qui sera limitante pour une application charge rapide en configuration cellule complète.
- Configuration de la cellule : demi cellule Li/LiOHFeS et Li/Li₂OFeS
 - Electrode positive : matériau actif sous forme de poudre
 - Electrode négative : Lithium métal
 - Electrolyte : variable : LP30 ou DOL : DME – 1 M LiTFSI

- Température : 25°C
- Régime/courant : C/10 charge et C/n décharge (avec n variant de 0,1 à 10)

3.1. Demi-cellule face à du lithium métal : étude sur poudre

Les composés LiOHFeS et Li₂OFeS sous forme de poudre (taux de chargement de 12 mg/cm² environ correspond à 2,5 mAh/cm²) ont été testés électro-chimiquement au sein d'une demi-cellule face à du lithium métal, entre [1 ; 3] V vs Li⁺/Li, en partant en décharge. Dans un premier temps, l'impact de l'électrolyte sur les performances de ces matériaux a été étudié.

Impact de l'électrolyte : carbonates ou éthers

La Figure 5-15 représente l'évolution de la capacité au cours du cyclage pour les cellules Li/LiOHFeS et Li/Li₂OFeS. Les deux électrolytes comparés sont : l'électrolyte LP30 à base de carbonates (LiPF₆ 1 M dans un mélange équimolaire de EC : DMC) et l'électrolyte à base d'éthers étudié précédemment (LiTFSI 1 M dans un mélange équimolaire de DOL : DME).

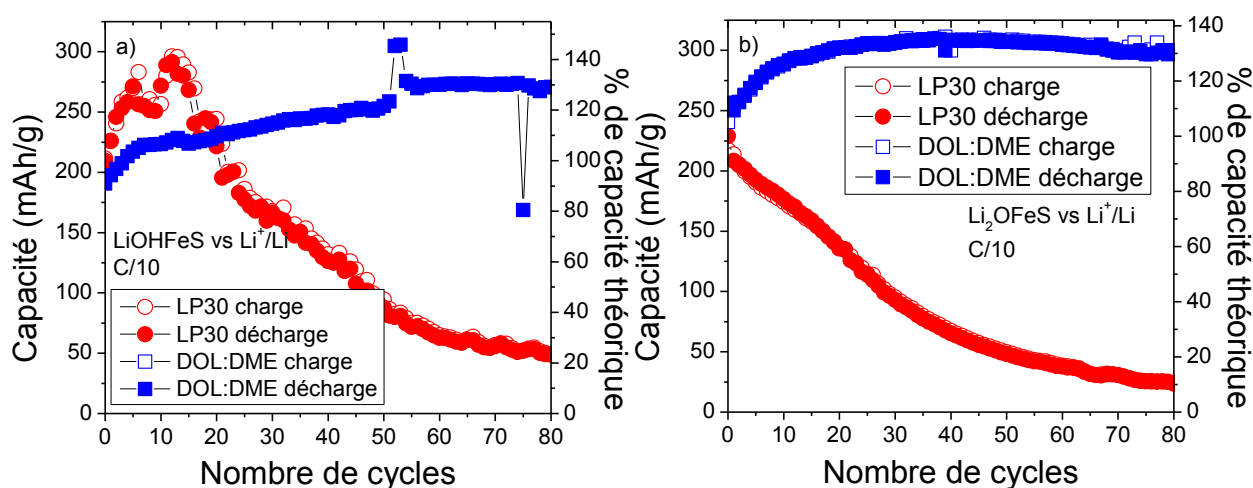


Figure 5-15 : Evolution de la capacité sur 80 cycles des composés a) LiOHFeS et b) Li₂OFeS, cyclés avec du LP30 et un électrolyte à base de DOL : DME, en C/10 configuration demi-cellule face à du lithium métal.

On peut tout d'abord noter Figure 5-15 a) et b) que l'utilisation d'un électrolyte à base d'éthers permet d'augmenter fortement la rétention de capacité des demi-cellules étudiées.

Dans le cas du composé LiOHFeS une capacité de 260 mAh/g est obtenue après 80 cycles lorsque l'électrolyte à base d'éther est employé, contre 50 mAh/g avec du LP30. Des observations similaires peuvent être faites avec le composé Li₂OFeS. Il est intéressant de noter également une augmentation de la capacité sur les premiers cycles. Augmentation que l'on retrouve avec le composé LiOHFeS, quel que soit l'électrolyte, et avec Li₂OFeS uniquement dans du DOL : DME. Les capacités obtenues dépassent alors la capacité théorique (210-230 mAh/g), même après 2 cycles. L'hypothèse de la mouillabilité est à écarter, car les capacités au premier cycle sont égales à la capacité théorique. Ce phénomène atypique d'activation, c'est-à-dire d'augmentation de la capacité au cours du cyclage est peu retrouvé dans la littérature et encore mal compris. L'oxyde lamellaire Li_{1+x}(Ni;Mn)_{1-x}O₂, présente un comportement similaire en capacité avec en parallèle une diminution progressive du potentiel au cours du cyclage [209], [210]. Ces phénomènes ont pour origine une réorganisation cationique due à la migration des métaux de transition, de la surface vers le cœur du matériau. Ces modifications structurales entraînent une chute continue du potentiel. L'augmentation de la capacité dans ce cas est encore mal comprise, mais pourrait être liée à une augmentation de la porosité et de la surface spécifique lors de cette réorganisation structurale.

Dans notre cas, il pourrait être particulièrement intéressant de réaliser un suivi de la structure par diffraction des rayons-X sur plusieurs dizaines de cycles. Le suivi du paramètre de maille permettrait d'infirmer ou confirmer l'hypothèse de la réorganisation structurale. Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés avant et après 100 cycles. Aucune modification de la microstructure n'a été observée.

La Figure 5-16 représente les 30 premiers cycles galvanostatiques du composé Li₂OFeS cyclé dans du DOL:DME-LiTFSI et dans du LP30. Dans un mélange d'éthers, on peut observer une diminution continue du potentiel au cours des cycles, tandis que l'utilisation d'un électrolyte LP30 entraîne une légère l'augmentation du potentiel. Des observations similaires peuvent être faites sur le composé hydroxy : LiOHFeS (non représentées ici). L'utilisation d'un électrolyte à base d'éthers semble ainsi faciliter les mécanismes d'oxydo-réduction au cours du cyclage.

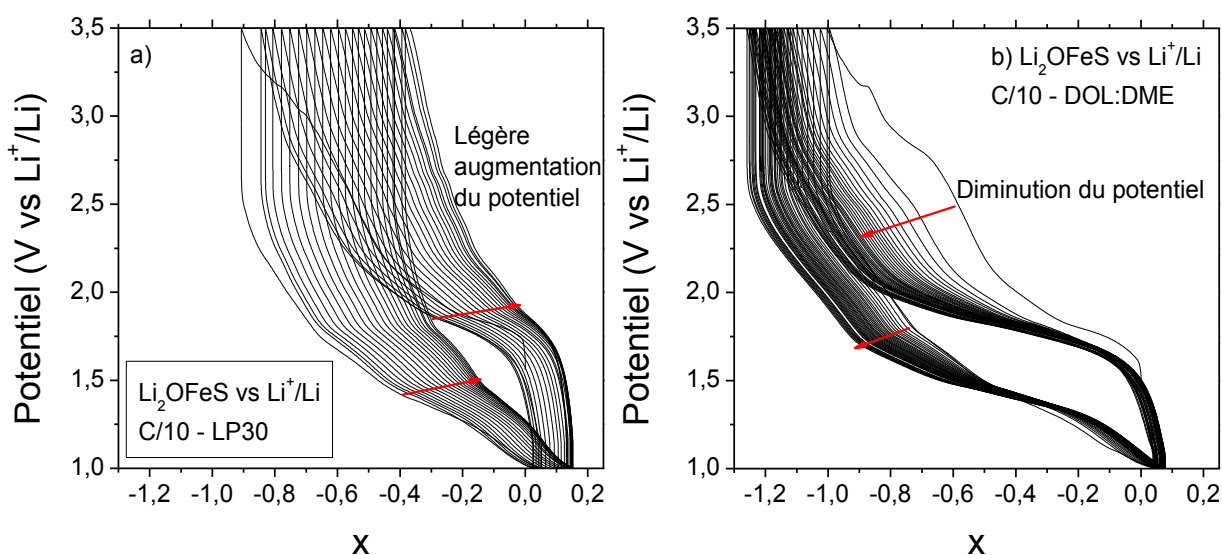


Figure 5-16 : Courbes galvanostatiques du système Li/Li₂OFeS avec un électrolyte a) à base de carbonate LP30 et b) à base d'éthers DOL : DME – LiTFSI.

La Figure 5-17 représente les performances des cellules Li/LiOHFeS et Li/Li₂OFeS suivant les tests électrochimiques de type B, « **Fast Charge & Discharge** ». L'utilisation d'un électrolyte à base d'éthers est également ici avantageuse. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du composé réduit Li₂OFeS qui présente une capacité de 150 mAh/g en C contre 65 mAh/g avec un électrolyte à base de carbonates. La réduction préalable de LiOHFeS permet d'obtenir également de bien meilleures capacités en charge rapide. En 1C, Li₂OFeS présente une capacité 3 fois plus importante que LiOHFeS.

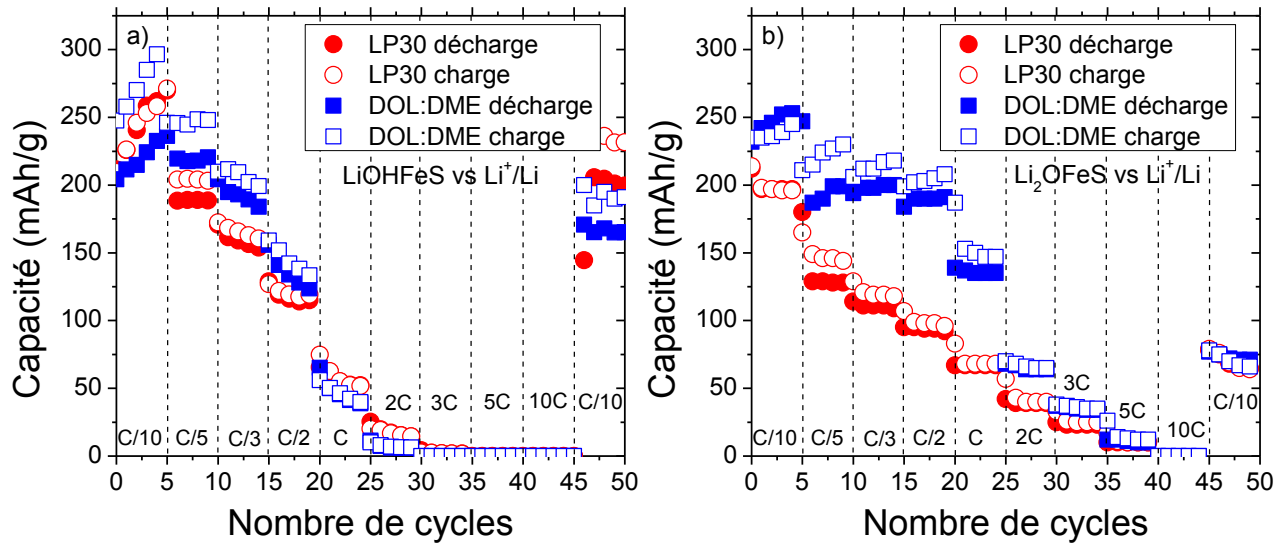


Figure 5-17 : Evolution de la capacité selon les tests de type **B** « charge & discharge rate » d'une cellule a) Li/LiOHFeS et b) Li/Li₂OFeS, suivant la nature de l'électrolyte utilisé.

La Figure 5-18 a) et b) représente l'évolution de la capacité au cours du cyclage selon les tests électrochimiques de charge de type **C** et **D**, pour le composé LiOHFeS. Dans ces configurations l'utilisation de l'électrolyte à base d'éthers se révèle aussi avantageuse. En effet, en charge rapide et décharge constante (tests de type **C** « charge rate capability »- Figure 5-18 a)), des capacités autour de 150 mAh/g sont atteintes même à des charges en 10C. Tandis que dans le cadre des tests de type **D** « discharge rate capability » (Figure 5-18 b)), des capacités constantes de 220 mAh/g sont obtenues jusqu'à des vitesses de 2C : une décharge en 20 min permet d'obtenir 100 % de la capacité atteinte en C/10. Ces performances en « **Discharge rate capability** » sont aussi très encourageantes, puisque c'est la lithiation de l'électrode négative qui est limitante dans le cadre d'une cellule complète.

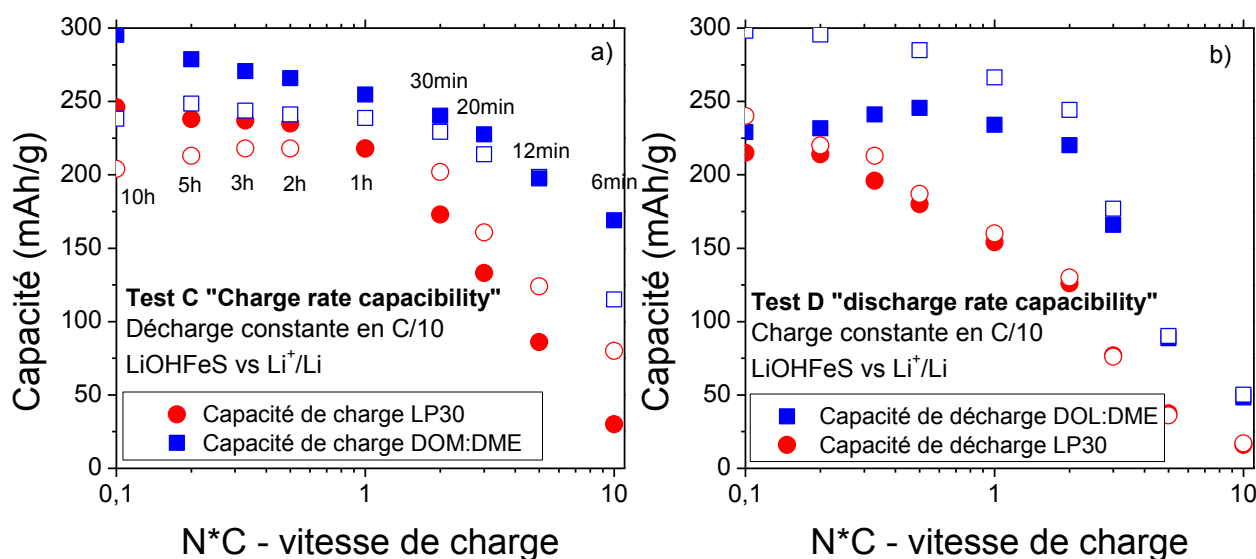
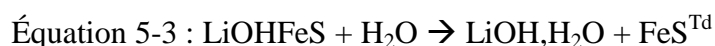


Figure 5-18 : Evolution de la capacité d'une cellule Li/LiOHFeS selon les tests a) de type C « charge rate capability » et b) de type D « discharge rate capability », suivant la nature de l'électrolyte utilisé.

L'utilisation d'un électrolyte à base d'éthers reste particulièrement avantageuse pour les demi cellules Li/LiOHFeS et Li/Li₂OFeS. Ces performances peuvent être associées à la stabilité du composé Li₂OFeS dans de tels solvants, contrairement au DMC qui entraîne sa décomposition.

3.2. La mackinawite nano

Comme nous avons pu le voir précédemment, le composé LiOHFeS se décompose rapidement en milieu aqueux en mackinawite FeS^{Td}.



Toute la première partie de ces travaux portaient sur le choix d'un solvant approprié pour limiter l'exfoliation des feuillets de LiOH en solution. Dans cette étude, nous avons au contraire poussé cette exfoliation au maximum, jusqu'à l'obtention de nanoparticules de mackinawite, suivant le protocole décrit dans le chapitre 3.

Cette poudre de mackinawite, après centrifugation et séchage a été testée en configuration demi cellule face à du lithium métal. Ces tests étant toujours en cours nous présenterons

uniquement une partie des résultats : les tests **A « durability/cycle life »** et **C « charge rate capability »** (Figure 5-19). On peut noter tout d'abord pour les tests de type **A**, une meilleure rétention de capacité sur les 30 premiers cycles avec l'utilisation d'un électrolyte à base d'éthers, celle-ci reste stable autour de 350 mAh/g, tandis que l'utilisation de LP30 entraîne une diminution continue de la capacité jusqu'à atteindre 150 mAh/g après 100 cycles. Concernant les tests de type **C**, l'électrolyte à base d'éthers permet d'obtenir des capacités autour de 300 mAh/g en 10C, soit trois fois plus qu'avec du LP30. On s'étonnera tout de même pour ces tests **C** la différence importante entre la capacité de charge et celle de décharge. A décharge constante en C/10, la capacité de charge est toujours supérieure. Ces phénomènes surprenants ne semblent pas pouvoir s'expliquer avec le mécanisme de navette rédox. La charge rapide ne devrait pas permettre de tels phénomènes.

Quoiqu'il en soit, les capacités obtenues sont inférieures à la capacité théorique (de 610 mAh/g). Mais les performances atteintes rendent particulièrement intéressant ce composé FeS^{Td} « gonflé », surtout en puissance.

En perspective de cette étude, les nanoparticules obtenues après exfoliation pourront être testées. L'augmentation de la surface spécifique pourrait permettre d'améliorer la capacité et la faire tendre vers sa valeur théorique [82]. Une étude comparative entre du FeS^{Td} synthétisé de manière classique en voie hydrothermale, du FeS^{Td} exfolié et centrifugé ainsi que du FeS^{Td} nan particulaire est nécessaire. Aussi, une étude en super-condensateur pourrait être intéressante à mener.

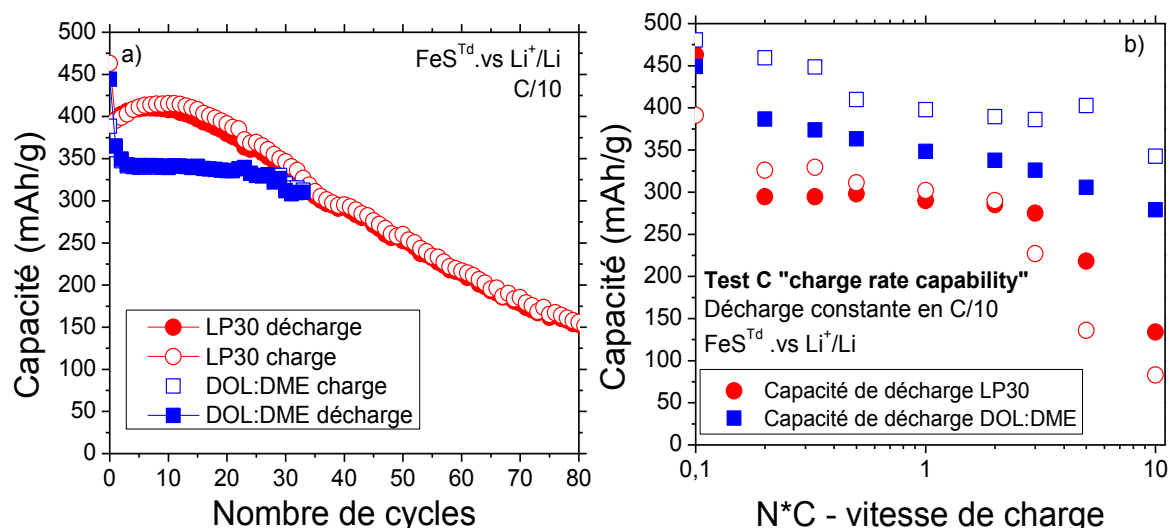


Figure 5-19 : Evolution de la capacité d'une cellule Li/FeSTd après exfoliation et centrifugation selon les tests a) de **type A « durability/cycle life »** et b) **C « charge rate capability »**, suivant la nature de l'électrolyte utilisé.

Pour la suite de ces travaux, les performances de cellules complètes LiOHFeS face à du NMC₁₁₁ seront étudiées. Deux remarques importantes sont à faire quant aux choix effectués concernant le composé utilisé en cellule complète et l'électrolyte. Tout d'abord, la synthèse de Li₂OFeS est plus difficile à réaliser pour des quantités importantes, typiquement l'ordre du gramme est nécessaire. De plus, la grande sensibilité à l'air de Li₂OFeS (réhydratation rapide) rend également compliquée sa mise en forme. Nous n'avons à ce stade pu réaliser des enductions et tests en cellule complète que sur le composé LiOHFeS. De plus, conscient que le sel LiTFSI dissout l'aluminium à 3,55 V vs Li⁺/Li [140], ces tests seront conduits avec l'aide de LP30, stable à plus haut potentiel. Bien évidemment, la substitution de LiTFSI par un autre sel est à envisager, puisque que le mélange d'éthers DOL : DME améliore fortement les performances en limitant la décomposition de composé réversible Li₂OFeS.

3.3. Tests électrochimiques en configuration cellule complète

L'électrode de LiOHFeS enduite avec l'aide du solvant TEP a été testée électrochimiquement comme électrode négative vis-à-vis du NMC₁₁₁, entre [0,1 ; 3,3] V dans du LP30. La capacité par unité de surface (mAh/cm²) de ces électrodes a été ajustée afin d'obtenir un ratio de capacité électrode négative sur électrode positive de 1,1. Cet ajustement

permet d'atteindre les pleines capacités du NMC_{111} mais également d'éviter l'insertion excessive de lithium dans LiOHFeS et la formation de Fe^0 . Les électrodes de NMC_{111} utilisées ont été fournies par le Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide LRCS d'Amiens (merci à Tristan Lombard).

Caractéristiques des électrodes formulées :

Les électrodes de LiOHFeS ont été préparées à l'air. La formulation utilisée est 85 : 10 : 5 (matériau actif, noir de carbone et PVDF). Un ratio massique de matière sèche sur TEP a été fixé à 50%. Des taux de chargement de 7 mg/cm^2 soit $1,54 \text{ mAh/cm}^2$ ont été obtenus. Les électrodes de NMC_{111} ont été préparées en salle blanche selon une composition de 90 : 5 : 5. Des taux de chargement de 9 mg/cm^2 soit $1,35 \text{ mAh/cm}^2$ ont été fixés. Les électrodes ont été montées dans une pile bouton avec une feuille de séparateur Whatman GF/D en fibre de verre borosilicaté, 20 gouttes de LP30 ont été versées. Les tests en C/5 sont effectués entre 0,1 et 3,3 V en commençant par une charge.

Performances en cellule complète à température ambiante :

Les Figure 5-20 a) et b) représentent les trois premiers cycles galvanostatiques d'une cellule complète LiOHFeS/ NMC_{111} et d'une demi-cellule de Li/ NMC_{111} . On peut tout d'abord noter que la capacité spécifique (exprimée en masse de NMC) de la cellule complète LiOHFeS/ NMC_{111} est de 150 mAh/g après trois cycles en C/5. Cette valeur est très proche de la capacité de la demi-cellule de NMC (Figure 5-20 b)). On note ainsi une bonne conservation de la capacité lors du passage d'une configuration demi-cellule à cellule complète. Sur 100 cycles à C/5 (Figure 5-20 c)), la capacité de la cellule complète diminue de 50% et se stabilise à 80 mAh/g . Cette diminution de capacité s'accompagne d'une augmentation de la résistance interne de la cellule complète, observée Figure 5-20 d).

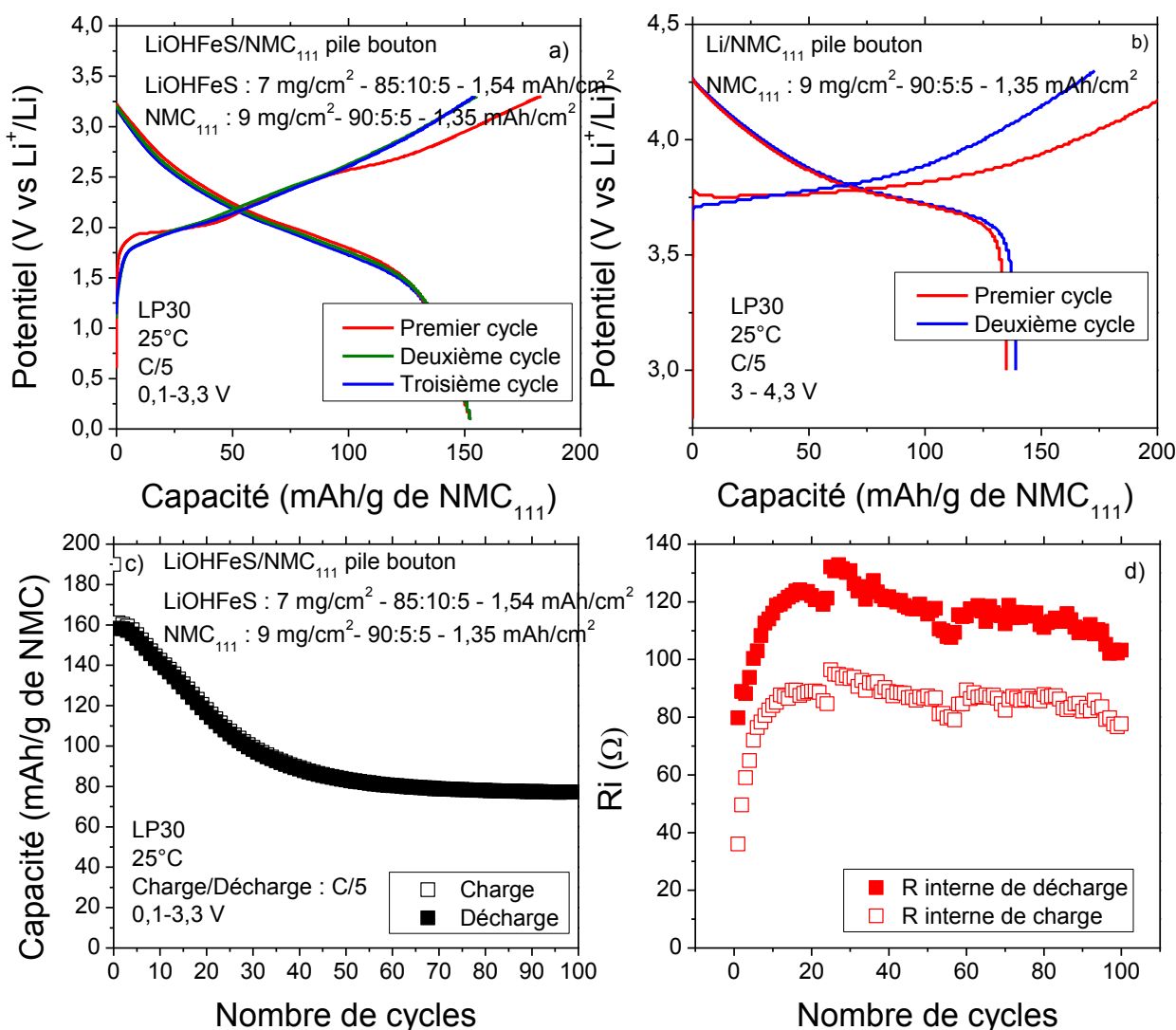


Figure 5-20 : a) Courbes galvanostatiques d'une cellule complète LiOHFeS/NMC₁₁₁ en fonction de la capacité, b) courbes galvanostatiques d'une demi-cellule de Li/NMC₁₁₁, c) évolution de la capacité en C/10 sur 100 cycles d'une cellule complète LiOHFeS/ NMC₁₁₁, d) évolution de la résistance interne au cours du cyclage.

Une rapide étude post-mortem a été réalisée. Les clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes de LiOHFeS avant et après 100 cycles sont représentés Figure 5-21. On peut noter que la microstructure ne semble pas être affectée par le cyclage. On observe qualitativement la conservation de la taille des particules et une répartition similaire de ces mêmes particules. Pour aller plus loin, il serait nécessaire de réaliser des mesures de diffraction de rayon-X avant et après cyclage.

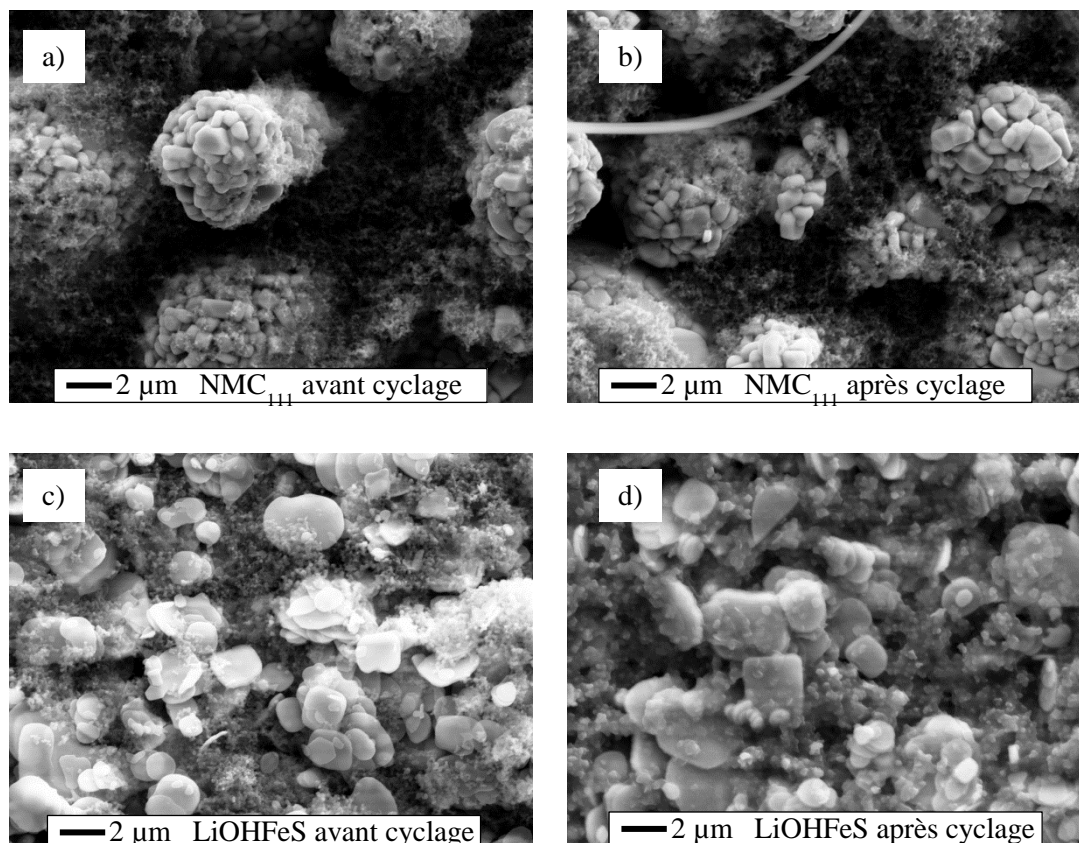


Figure 5-21 : Clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes avant et après cyclage.

Performances en cellule complète à 0°C :

La figure Figure 5-22 représente les trois premiers cycles galvanostatiques d'une cellule complète LiOHFeS/NMC₁₁₁ cyclée à 0°C. La capacité ainsi obtenue est réduite au tiers par rapport aux capacités atteintes à 25°C. A titre comparatif il serait nécessaire de réaliser des mesures similaires en configuration demi-cellule Li/NMC₁₁₁ et Li/LiOHFeS à 0°C. Typiquement est reportée dans la littérature pour le NMC₁₁₁ une capacité proche de 120 mAh/g en C/5 à 0°C [211].

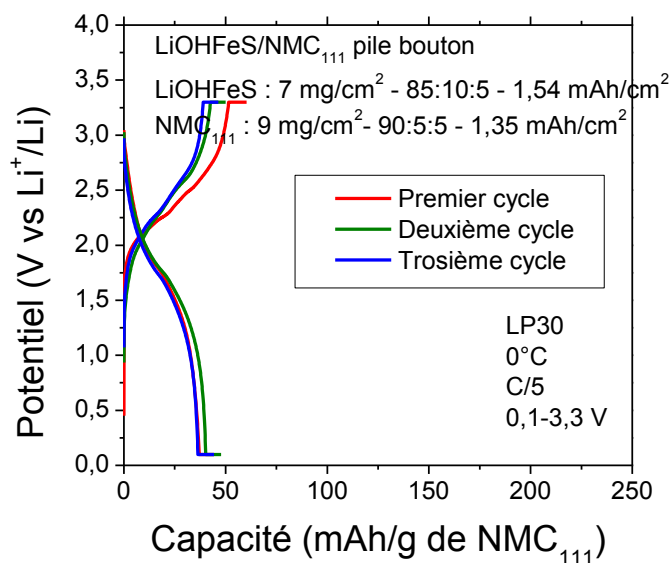


Figure 5-22 : Courbes galvanostatiques d'une cellule complète LiOHFeS/NMC111 à 0°C, C/5.

Concernant cette étude des performances en cellule complète du système LiOHFeS/NMC₁₁₁, plusieurs conclusions et remarques peuvent être faites :

- Tout d'abord l'utilisation du composé LiOHFeS dans un système complet face à l'électrode positive NMC₁₁₁ est tout à fait viable. 100% de la capacité du NMC est atteint en C/5 à température ambiante au cours de premiers cycles
- A 0°C, un tiers de la capacité à température ambiante est obtenue.
- Des mesures en charge rapide (tests de type **B** et **D**) sont encore en cours de réalisation. Ces résultats permettront de donner un bon aperçu des performances en puissance de notre composé LiOHFeS.

Aussi, un travail supplémentaire de mise en forme et de formulation d'électrolyte est nécessaire. L'utilisation à l'air de TEP ne semble pas permettre de s'affranchir totalement des phénomènes de décomposition de LiOHFeS, aussi travailler en atmosphère inerte semble indispensable. L'utilisation d'électrolytes à base d'éthers et d'un sel stable à haut potentiel permettrait d'améliorer les performances de notre matériau, en limitant sa décomposition.

4. Estimation des densités d'énergie des cellules à base de LiOHFeS et de Cu_5FeS_4

Dans cette dernière partie, nous proposons d'établir une estimation des densités d'énergies pouvant être atteintes avec nos composés bornite Cu_5FeS_4 et LiOHFeS, utilisés en tant que matériaux d'électrode négative. Ce travail a été réalisé avec l'aide de l'outil de définition technique de cellule Renault, mis en place par Florent Lepoivre.

Pour réaliser ces estimations nous nous baserons sur le système suivant : une cellule complète de plusieurs dizaines d'Ah composée de sous-cellules mises en parallèle (Figure 5-23). Chaque sous-cellule est composée classiquement d'un empilement : collecteur de cuivre – électrode négative – séparateur – électrode positive – collecteur d'aluminium et d'un connecteur appelé *pouch*. Les matériaux d'électrodes sont déposés sur chaque face du collecteur : ainsi la mise en parallèle des sous-cellules limite les pertes en volume. Une cellule complète est donc composée de plusieurs dizaines d'électrodes positives (n) et négatives (n+1). Ceux sont les densités d'énergies d'une telle cellule complète qui seront déterminées dans cette étude.

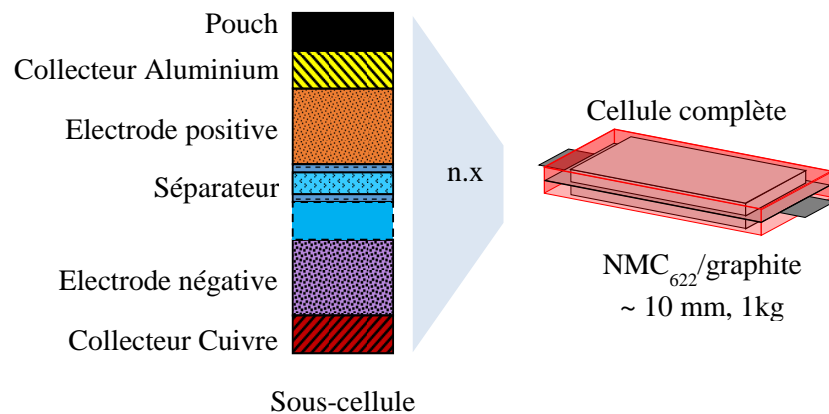


Figure 5-23 : Schéma explicatif de la composition d'une sous-cellule et d'une cellule complète, d'après l' « outil de définition technique de cellule » mis en place par Florent Lepoivre.

Pour effectuer ces calculs, une cellule complète type Zoé de 60 Ah a été prise en référence : l'objectif ici est de simuler le remplacement de cellules NMC₆₂₂/graphite de la Zoe par des cellules d'autres compositions chimiques. Dans notre cas, le NMC₆₂₂ sera pris comme électrode positive, tandis que la chimie de l'électrode négative sera changée. Les

matériaux LiOHFeS et bornite seront comparés mais également l'oxyde LTO, qui reste actuellement le seul concurrent sur le marché du graphite. En effet, le LTO est un matériau de puissance, qui est mis en face du NMC dans certains véhicules hybrides (Honda Fit EV 2013 [54]).

La nature de l'électrolyte, du séparateur, les épaisseurs des collecteurs de courant et du *pouch* seront conservées. Les dimensions de la cellule complète ont été fixées à une épaisseur totale d'une dizaine de millimètres pour un poids d'un kilogramme environ. Par souci de confidentialité, les dimensions, volumes, compositions exacts ne seront pas mentionnées. En plus des dimensions de la cellule, plusieurs paramètres ont été fixés : la quantité d'électrolyte par Ah ainsi que le ratio capacité de l'électrode négative sur l'électrode positive pris égale à 1,1. Aussi, à iso-volume, le nombre d'électrodes mises en parallèle, leur taux de chargement (en mg/cm^2), l'épaisseur des électrodes (en μm) et donc la capacité de la cellule en Ah peuvent varier d'un couple à l'autre (Figure 5-24).

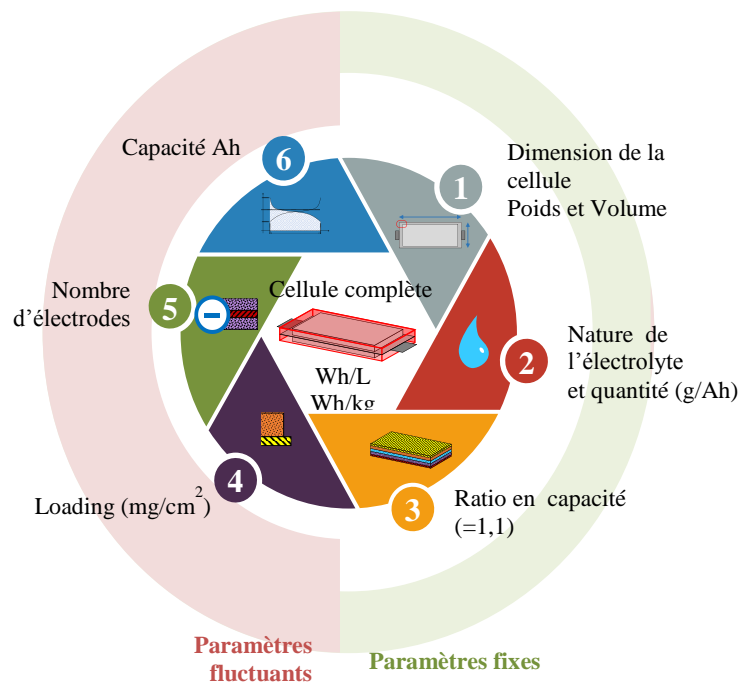


Figure 5-24 : Schéma récapitulatif des paramètres en jeu lors de la détermination des densités d'énergies volumique et massique d'une cellule complète.

Chaque électrode est composée : du matériau actif, de noir de carbone et de PVDF en proportion variant de 90 : 5 : 5 à 97 : 2,5 : 2,5. Leur épaisseur est plafonnée à une centaine de microns, afin de limiter les problèmes de résistance, de limite de diffusion, de polarisation

entre la surface de l'électrode et le collecteur de courant etc. Cette épaisseur est calculée à partir des pourcentages massiques des matériaux actifs, noir de carbone et du PVDF, de leur densité massique respective, de la porosité globale de l'électrode fixée entre 20 et 25% et du taux de chargement (*loading*) des électrodes.

$$e = \frac{\text{loading (mg.cm}^{-2}\text{)} \times 10}{1 - \text{porosité}} \times \left(\frac{\% \text{massique matériau}}{\text{sa densité}} + \frac{\% \text{massique CB}}{\text{sa densité}} + \frac{\% \text{massique PVDF}}{\text{sa densité}} \right)$$

Aussi, jouer sur le *loading* des électrodes permet de moduler cette épaisseur et donc le volume, la masse et les dimensions des cellules complètes finales. Typiquement, les *loadings* atteints pour des électrodes de NMC₆₂₂ et graphite sont autour de 25 et 13 mg/cm² respectivement pour une cellule Zoé. Lors du remplacement de l'électrode de graphite par nos matériaux d'intérêts, ces *loadings* seront ajustés afin de respecter la limite d'épaisseur d'électrode ainsi que le ratio : capacité de l'électrode négative sur l'électrode positive pris égale à 1,1.

La capacité spécifique de chaque matériau actif est prise à des régime de charge de C/5 [54], [212]. On fixera ici la capacité de LiOHFeS à 200 mAh/g (cf étude précédente) et celle de Cu₅FeS₄ à 400 mAh/g.

Le produit du potentiel nominal et de la capacité totale permet de remonter à une énergie en Wh. Cette énergie, divisée par le volume de la cellule et de son poids donne les densités d'énergies volumique et massique. La capacité par unité de surface de chacune des électrodes permet de remonter à une capacité totale en Ah de la cellule, la surface des électrodes et leur nombre étant connu. Aussi, le potentiel nominal d'un matériau peut être déterminé par le ratio de la densité de décharge Wh et de la capacité Ah au cours d'un cycle de charge/décharge. A partir d'une courbe galvanostatique obtenue en configuration demi-cellule face à du lithium métal du matériau, l'intégration de la courbe pour chaque potentiel donné permet de remonter à la valeur de densité de décharge en Wh. Un exemple est donné sur la Figure 5-25 pour le composé LiOHFeS.

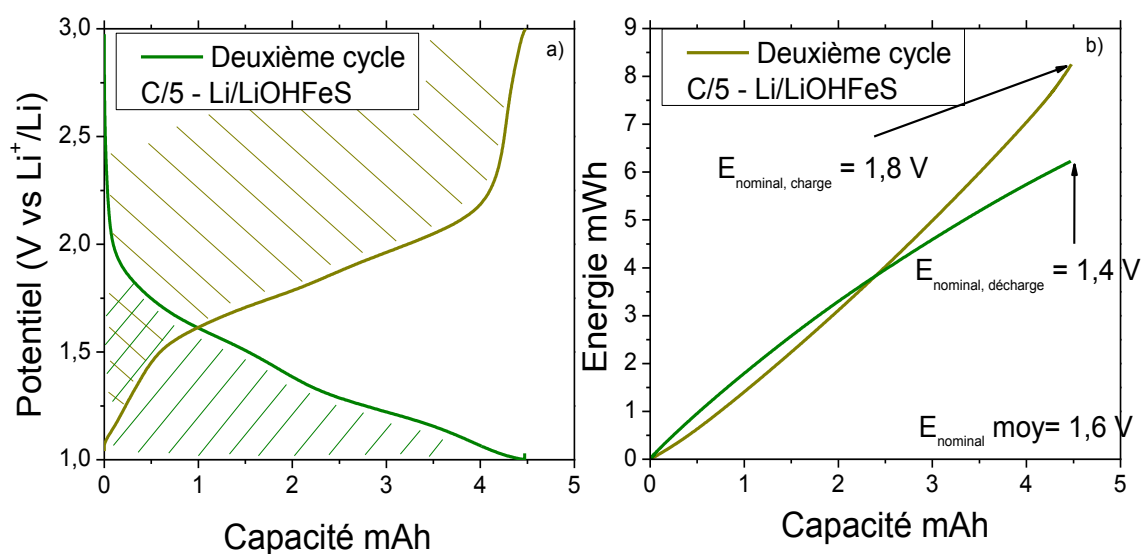


Figure 5-25 : a) Courbe galvanostatique du système Li/LiOHFeS, b) intégration des courbes correspondantes : énergie en fonction de la capacité.

Ainsi, les densités d'énergie volumique et massique ont pu être déterminées pour chacun des systèmes graphite/NMC₆₂₂, LiOHFeS/NMC₆₂₂, Cu₅FeS₄/NMC₆₂₂ et LTO/NMC₆₂₂. La Figure 5-26 regroupe ces densités d'énergie, ainsi que le

Tableau 5-2.

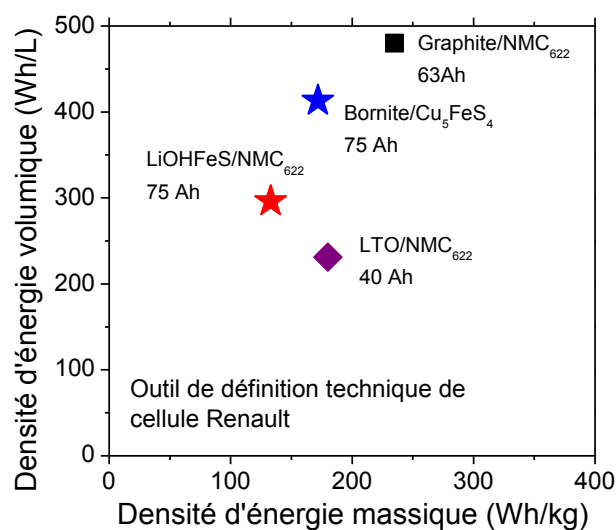


Figure 5-26 : Densité d'énergie volumique en fonction de la densité d'énergie massique calculées et estimées pour une cellule complète pour les couples NMC₆₂₂/graphite, NMC₆₂₂/LTO et NMC₆₂₂/bornite, à l'aide de l'outil de définition technique de cellule Renault, mis en place par Florent Lepoivre.

Les potentiels nominaux des composés LiOHFeS et bornite sont plus faibles que celui du graphite, il n'est donc pas étonnant que les densités d'énergie atteintes soient plus faibles que pour le système Graphite/NMC₆₂₂. Cependant, il est intéressant de noter que la densité d'énergie volumique du système Cu₅FeS₄/NMC₆₂₂ est proche de celle de la Zoé. La densité calculée de la bornite (densités de 5,1 g/cm³ contre 3,3 g/cm³ pour le graphite) permet de compenser le potentiel élevé de l'électrode négative. Les cellules LiOHFeS/NMC₆₂₂ présentent les plus faibles valeurs de densités d'énergie massique. Cependant, leurs densités d'énergie volumique sont supérieures à celles du couple LTO/NMC₆₂₂. Ainsi LiOHFeS, avec l'utilisation d'un électrolyte approprié pourrait être un concurrent en puissance pour des applications portatives de LTO.

Matériau	Potentiel nominal (V vs Li ⁺ /Li)	Capacité (mAh/g)	
NMC ₆₂₂	4,2	175	
Graphite	0,5	355	
LiOHFeS	1,6	200	
Bornite	1,6	400	
LTO	1,5	150	
Couple	Potentiel nominal (V)	Densité d'énergie massique (Wh/kg)	Densité d'énergie volumique (Wh/l)
Graphite/NMC ₆₂₂	3,7	235	480
LiOHFeS/NMC ₆₂₂	2,6	133	296
Bornite/NMC ₆₂₂	2,6	172	413
LTO/NMC ₆₂₂	2,7	180	231

Tableau 5-2 : Caractéristiques capacité et potentiel des matériaux et cellules étudiées.

5. Conclusions

La stabilité des matériaux actifs d'électrodes est primordiale tout au long de leur manipulation, de leur mise en forme et dans les conditions d'utilisation. Dans notre étude, pour des applications électrochimiques, nous avons testé la stabilité de LiOHFeS et de son composé réduit Li_2OFeS en présence des solvants d'enduction et d'électrolyte. A cette occasion nous avons montré que le dosage pH-métrique en milieu binaire eau-solvant permettait une quantification fiable de la décomposition du composé LiOHFeS.

Nous avons pu définir le TEP comme étant le solvant d'enduction le plus favorable à la stabilité du LiOHFeS, en plus de l'atmosphère inerte nécessaire à sa mise en forme en électrode. D'autre part, si la présence de carbonates est néfaste pour la stabilité à long terme du LiOHFeS et de son homologue Li_2OFeS , le DOL : DME réduit drastiquement la décomposition du matériau, ce qui le rend particulièrement attractif pour les études face à du lithium métal. Les capacités obtenues en régimes de charge élevés sont très encourageantes, et placent nos matériaux comme matériaux de puissance.

L'exfoliation de LiOHFeS dans l'eau mène à la formation de nanoparticules de FeS^{Td} . L'étude des performances de tels composés reste encore à pourvoir, mais semble prometteuse.

Les tests en cellule complète face à du NMC en tandem avec l'électrolyte LP30 mettent en avant la viabilité de notre composé en tant que matériau pour électrodes négatives. Un travail conséquent reste à fournir : la formation d'un électrolyte à base d'éthers et de sel stables à haut potentiel. Cet électrolyte permettrait d'exploiter la potentialité de LiOHFeS comme matériau de puissance, le plaçant en challenger direct de LTO pour des applications portatives.

Conclusion générale

Ainsi, nous avons conduit au cours de ces travaux de thèse une approche combinée : avec d'un côté une exploration de chimie du solide et l'étude de sulfures originaux aux structures différentes : 3D et lamellaire, et de l'autre côté une étude de mise en forme avec une formulation d'électrode et l'utilisation de solvants d'électrolyte adaptés à nos composés. La réflexion autour du couple matériau/électrolyte nous a donc permis de valoriser des composés relativement « médiocres » en matériaux aux propriétés de puissance intéressantes.

La bornite présente en particulier une importante capacité (400 mAh/g en C/5 et 200 mAh/g en 5C), lorsqu'elle est couplée à un électrolyte adapté, ici un électrolyte à base d'éthers (LiTFSI 1 M dans un mélange équimolaire DOL : DME). Ce sulfure 3D présente un mécanisme d'insertion du lithium par conversion. Sa réduction mène à la formation de fer et de cuivre métallique dont le mélange intime permet leur oxydation réversible en un sulfure binaire et un retour à la bornite. Mis en présence d'un électrolyte adapté et en regard d'une électrode positive, les densités d'énergie volumique pouvant être atteintes sont très intéressantes et de l'ordre de 400 Wh/kg en C/5.

Pour ce matériau, il reste encore des zones d'ombre sur les mécanismes de réaction à bas potentiel. Il faudrait une meilleure compréhension des spectres de Mössbauer obtenus *in operando* au cours du cyclage. Aussi, dans le but de s'affranchir d'ajout d'additif conducteur, un travail de synthèse pourrait être réalisé afin d'augmenter la teneur en cuivre au sein du composé, et ainsi augmenter la conductivité électronique de ce matériau.

L'optimisation de la synthèse de l'hydroxysulfure lamellaire LiOHFeS a pu mettre en avant sa non stœchiométrie et la présence de fer dans les sites du lithium. Cette teneur dépend fortement de la concentration en hydroxyde de lithium du milieu de synthèse. La réduction de LiOHFeS à 1 V vs Li/Li, contrairement aux sulfures de fer troilite et mackinawite, ne mène pas à la réduction du fer en métal. L'insertion d'un lithium par atome de fer mène à un mécanisme de réduction original : la réduction du proton en dihydrogène et la formation d'un nouvel oxysulfure Li₂OFeS. Cet oxysulfure cycle ensuite de manière réversible sur le couple redox Fe^{II}/Fe^{III} entre Li₂OFe^{II}S et LiOFe^{III}S.

Le dégagement d'hydrogène n'étant pas envisageable pour une application batterie, nous avons réalisé avec succès la synthèse du composé Li₂OFeS par réduction chimique. Cette étape de prétraitement du composé LiOHFeS permet de partir directement sur un mécanisme réversible d'insertion du lithium. L'étude de la stabilité de nos composés LiOHFeS/Li₂OFeS dans différents solvants d'électrolyte et de mise en forme, nous a permis

de sélectionner des électrolytes et solvants de mises en forme adaptés : les éthers et le TEP. Nous regrettons cependant de n'avoir pas poussé la formulation d'électrolyte en adaptant également le sel. Ceci aurait pu être fait en remplaçant LiPF_6 par LiTFSI . L'utilisation de LiTFSI n'est pas propice à la configuration avec une électrode positive sur collecteur en aluminium. La substitution du sel ou même du couple NMC/aluminium serait nécessaire pour exploiter les pleines potentialités du composé LiOHFeS , en particulier en puissance. LiOHFeS présente des capacités de 200 mAh/g en 2C avec un électrolyte à base d'éthers.

L'exfoliation de LiOH à partir de LiOHFeS mène à un matériau intéressant constitué de nanoparticules de FeS mackinawite. Ces nanoparticules ont des propriétés intéressantes pour des applications batterie au lithium ou même en supercondensateur.

De manière plus générale, le composé LiOHFeS s'inscrit dans une famille de matériaux lamellaires particulière : la famille des chalcogénures de métaux de transition à environnement tétraédrique [213]. Cette famille, encore jamais exploitée pour des applications batteries, présente de fortes potentialités : bonne conductivité ionique et électronique, structure lamellaire, faible masse molaire, forte capacité à insérer chimiquement des alcalins, composée de métaux de transition variés. Cette famille représente une voie d'exploration fabuleuse, que nous avons commencé à sonder. La diversité des substitutions possibles (alcalin, métal de transition) et des voies de synthèses utilisables (sel fondu, ampoules scellées, broyage etc.) alimente cet intérêt et nous mènera, peut-être, vers de nouveaux composés originaux et prometteurs.

Références bibliographiques

- [1] B. Scrosati, "Challenge of portable power," *Nature*, no. 373, pp. 557–565, 1995.
- [2] G. Dinger, Andreas; Martin, Ripley; Mosquet, Xavier; Rabl, Maximilian; Rizoulis, Dimitrios; Russo, Massimo, Sticher, "Focus Batteries for Electric Cars," p. 18, 2010.
- [3] J.-M. Tarascon, "Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs," *2Cours au Collège Fr.*, 2011.
- [4] C. Barchasz, "Développement d'accumulateurs Li / S," 2012.
- [5] A. de Sousa, "Too Many Battery-Powered Bikes in China Take Charge Out of Lead," *Bloomberg.com*, 2015.
- [6] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, 2001.
- [7] Yung-Fang Yu Yao and J. T. Kummer, "Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, no. 9, pp. 2453–2475, 1967.
- [8] M. S. Whittingham and R. A. Huggings, "Beta Alumina-Prelude to a Revolution in Solid State Electrochemistry," *NBS Spec. Publ.*, vol. 364, pp. 139–154, 1972.
- [9] F. J. D. and T. . H. G. F. R. G. J. H. O. M. C. R. Pisharody, "Intercalation Complexes of Lewis Bases and Layered Sulfides : A Large Class of New Superconductors," *Science (80-.)*, vol. 174, no. 4008, pp. 493–497, 1971.
- [10] W. R. McKinnon and R. . Haering, "Physical mechanism of intercalation," *Mod. Asp. Electrochem.*, pp. 235–304, 1983.
- [11] G. D. Mahan and W. L. Roth, *Superionic Conductors*. 1976.
- [12] W. Rudorff, "Einlagerungsverbindungen mit Alkali- und Erdalkalinemetallen," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, pp. 487–491, 1959.
- [13] M. S. WHITTINGHAM, *Chemistry of intercalation compounds : metal guests in chalcogenide hosts*, vol. 10, no. 28. 1979.

- [14] T. Ohzuku and A. Ueda, “Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries,” vol. 69, pp. 201–211, 1994.
- [15] M. Broussely, “No Title,” in *Batterie Lithium Conference, Pont à Mousson*.
- [16] E. Peled, “The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 12, p. 2047, 1979.
- [17] G. E. Blomgren and J.-P. Gabano, “Properties, structures and conductivity of organic and inorganic electrolytes for lithium battery systems,” in *Lithium Batteries*, 1983, pp. 14–41.
- [18] K. Xu, “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, 2004.
- [19] B. Flamme, “Nouveaux electroluytes à base de sulfones pour les batteries lithium-ion,” 2017.
- [20] R. Fong, U. Von Sacken, and J. R. Dan, “Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells,” vol. 137, no. 7, pp. 3–7, 1990.
- [21] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, and M. Winter, “Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 7, pp. 1939–1964, 2017.
- [22] G. Crabtree, E. Kócs, and L. Trahey, “The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond,” *MRS Bull.*, vol. 40, no. 12, pp. 1067–1076, 2015.
- [23] M. S. Whittingham, “History, evolution, and future status of energy storage,” *Proc. IEEE*, vol. 100, no. SPL CONTENT, pp. 1518–1534, 2012.
- [24] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1623–1630, 2011.
- [25] X. Xu, W. Liu, Y. Kim, and J. Cho, “Nanostructured transition metal sulfides for lithium ion batteries: Progress and challenges,” *Nano Today*, vol. 9, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 604–630, 2014.
- [26] J.-P. Gabano, “Secondary lithium cells,” in *Lithium Batteries*, 1983, pp. 371–406.

- [27] N. Pereira, G. G. Amatucci, M. S. Whittingham, and R. Hamlen, "Lithium-titanium disulfide rechargeable cell performance after 35 years of storage," *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 18–22, 2015.
- [28] G. L. Holleck and J. R. Driscoll, "Transition metal sulfides as cathodes for secondary lithium batteries-II. titanium sulfides," *Electrochim. Acta*, vol. 22, no. 6, pp. 647–655, 1977.
- [29] M. S. Whittingham and J. A. Panella, "Formation of stoichiometric titanium disulfide," *Mater. Res. Bull.*, vol. 16, no. 1, pp. 37–45, 1981.
- [30] J. W. Mellor, "A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry," *Longmans, Green Co. London*, vol. XIV, p. 215, 1923.
- [31] J.-P. Gabano, "Lithium-iron disulfide cells," in *Lithium Batteries*, 1983, pp. 115–136.
- [32] R. Brec, E. Prouzet, and G. Ouvrard, "Redox processes in the $\text{Li}_x\text{FeS}_2/\text{Li}$ electrochemical system studied through crystal, Mössbauer, and EXAFS analyses," *J. Power Sources*, vol. 26, no. 3–4, pp. 325–332, 1989.
- [33] P. A. Nelson, "Development of lithium/metal sulfide batteries at Argonne National Laboratory," 1978.
- [34] J.-P. Gabano, "Lithium-copper (II) sulfide cells," in *Lithium Batteries*, 1983, pp. 137–168.
- [35] K. Okamoto and S. Kawai, "Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 1130, 1973.
- [36] J.-P. Gabano and G.-M. Gerbier, "Electrochemical generator utilizing a lithium anode copper sulfide cathode and non-aqueous electrolytes," 1970.
- [37] B. Garth, "Patent : High energy density battery having unsaturated heterocyclic solvent containing electrolyte," 1973.
- [38] G. H. Garth, "Patent : High energy density battery with dioxolane based electrolyte," 1978.
- [39] A. M. Bredland, T. G. Messing, and J. W. Paulson, "Proceedings of the 29th Power Sources Symposium of the Electrochemical Society," in *The Electrochemical Society*,

- Pennington, New Jersey*, 1980, pp. 82–85.
- [40] BilMee, “History of lithium battery commercial use,” <https://www.chilweebattery.com/news/history-of-lithium-battery-commercial-use-24623689.html>, 2019. .
- [41] R. R. Chianelli, “Microscopic studies of transition metal chalcogenides,” *J. Cryst. Growth*, vol. 34, no. 2, pp. 239–244, 1976.
- [42] M. B. Armand, “Further 1986 - Polymer Electrolytes,” 1986.
- [43] J. Broadhead, D. W. Murphy, and B. C. H. Steele, “M. Armand in :,” in *Materials for advanced batteries*. Plenum Press., 1980.
- [44] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, “ Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) : a new cathode material for batteries of high energy density,” *Mat. Res. Bull.*, vol. 15, no. c, pp. 783–789, 1980.
- [45] M. S. Whittingham, “Lithium Batteries and Cathode Materials,” no. 607, 2004.
- [46] J. K. Park, *Principles and applications of lithium secondary batteries*. 2012.
- [47] K. Nagaura, T.; Tozawa, “Li ion rechargeable battery,” *Prog. Batter. Sol. Cells*, vol. 9, no. 209, 1990.
- [48] L. Coo, N. Imanishi, M. Fujiyoshi, Y. Takeda, O. Yamamoto, and M. Tabuchi, “Preparation and ^7Li -NMR study of chemically delithiated,” vol. 118, pp. 121–128, 1999.
- [49] G. Berckmans, M. Messagie, J. Smekens, N. Omar, L. Vanhaverbeke, and J. Van Mierlo, “Cost projection of state of the art lithium-ion batteries for electric vehicles up to 2030,” *Energies*, vol. 10, no. 9, 2017.
- [50] [Http://www.infomine.com/investment/search-results.aspx?q=manganese#gsc.tab=0&gsc.q=manganese&gsc.page=1](http://www.infomine.com/investment/search-results.aspx?q=manganese#gsc.tab=0&gsc.q=manganese&gsc.page=1), “Infomine.” .
- [51] M. S. Whittingham, “Lithium batteries and cathode materials,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4301, 2004.
- [52] Z. Liu, A. Yu, and J. Y. Lee, “Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$

- as the cathode materials of secondary lithium batteries,” *J. Power Sources*, vol. 81–82, pp. 416–419, 1999.
- [53] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann, and C. Delmas, “Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode materials,” *Solid State Ionics*, vol. 90, no. 1–4, pp. 83–90, 1996.
- [54] R. Schmuch, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, and M. Winter, “Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries,” *Nature Energy*, vol. 3, no. 4. Springer US, pp. 267–278, 2018.
- [55] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 2–8, 1997.
- [56] A. Mauger and C. M. Julien, “Critical review on lithium-ion batteries : are they safe ? Sustainable ?,” 2017.
- [57] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, and P. R. Slater, “Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 20, pp. 5085–5092, 2005.
- [58] C. Masquelier and L. Croguennec, “Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 8, pp. 6552–6591, 2013.
- [59] N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, and M. Armand, “No Title,” *Electrochem. Soc. Electrochem. Soc. Japan Meet. Abstr.*, vol. 99–2, no. Honolulu, HI, pp. 17-22 Oct., 1999.
- [60] L. X. Yuan *et al.*, “Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 269–284, 2011.
- [61] M. . Thackeray, P. J. Jonhson, and L. A. de Picciotto, “Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 ,” *J. Phys. C*, vol. 19, pp. 179–187, 1984.
- [62] J. . T. D. Guyomard, “The carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system,” *Solid State Ionics*, vol. 69, pp. 222–237, 1994.

- [63] “La batterie de la Leaf en accusation,” <https://www.largus.fr/actualite-automobile/la-batterie-de-la-leaf-en-accusation-2037368.html>, 2012. .
- [64] K. Xu, U. Lee, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, “Graphite/electrolyte interface formed in LiBOB-based electrolytes I. Differentiating the roles of EC and LiBOB in SEI formation,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 7–12, 2004.
- [65] K. Amine *et al.*, “Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications,” *J. Power Sources*, vol. 129, no. 1 SPEC. ISS., pp. 14–19, 2004.
- [66] G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, and J. M. Tarascon, “Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn₂O₄ Compounds through the Use of the LiAl_xMn_{2-x}O₄-zFz Solid Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 2, pp. 171–182, 2001.
- [67] L. Yamamoto, T. Norihiro, A. Ohzuku, and N. Ueda, “Zero-Strain Insertion Material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for Rechargeable Lithium Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 5, pp. 1431–1435, 1995.
- [68] “Lithium Titanate LTO high performance cells,” <https://www.ev-power.eu/LTO-Cells/>. .
- [69] K. Zaghib *et al.*, “Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 3949–3954, 2011.
- [70] D. Herbert and J. Ulam, “US 3,043,896,” 1962.
- [71] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, and Y. Sternberg, “Rechargeable lithium-sulfur battery,” vol. 26, pp. 269–271, 1989.
- [72] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, and S. B. Brummer, “A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 4, pp. 523–527, 1979.
- [73] A. Stwertka, *A guide to the elements*. 1996.
- [74] X. Ji and L. F. Nazar, “Advances in Li-S batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 44, pp. 9821–9826, 2010.

- [75] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, S. B. Brummer, and E. I. C. Corporation, “A Lithium / Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte.”
- [76] M. Wild *et al.*, “Lithium sulfur batteries, a mechanistic review,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 3477–3494, 2015.
- [77] S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Cho, S. W. Kim, E. Y. Chin, and H. T. Kim, “Rechargeable lithium sulfur battery. I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 6, pp. 796–799, 2003.
- [78] Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, “Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 11, pp. 1969–1976, 2004.
- [79] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, and H. D. Abruña, “Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 50, pp. 25132–25137, Dec. 2011.
- [80] J. H. Clements, “Reactive applications of cyclic alkylene carbonates,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 4, pp. 663–674, 2003.
- [81] F. Leroux, G. R. Goward, W. P. Power, and L. F. Nazar, “Understanding the nature of low-potential Li uptake into high volumetric capacity molybdenum oxides,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, pp. 225–258, 1998.
- [82] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. Tarascon, “Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries,” vol. 407, no. September, 2000.
- [83] H. Hwang, H. Kim, and J. Cho, “MoS₂ nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4826–4830, 2011.
- [84] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín, “Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 170–192, 2010.
- [85] X. Liu, J. Q. Huang, Q. Zhang, and L. Mai, “Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium–Sulfur Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 20, 2017.

- [86] L. Ma, S. Wei, H. L. Zhuang, K. E. Hendrickson, R. G. Hennig, and L. A. Archer, “Hybrid cathode architectures for lithium batteries based on TiS₂ and sulfur,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 39, pp. 19857–19866, 2015.
- [87] A. J. Jacobson, R. . Chianelli, S. M. Rich, and M. . Whittingham, “Amorphous Molybdenum trisulfide : a new lithium battery cathode,” *J Bone Jt. Surg Am*, vol. 14, pp. 1437–1448, 1979.
- [88] A. Sakuda *et al.*, “Amorphous Metal Polysulfides: Electrode Materials with Unique Insertion/Extraction Reactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 26, pp. 8796–8799, 2017.
- [89] A. Débart, L. Dupont, R. Patrice, and J. Tarascon, “Reactivity of transition metal (Co , Ni , Cu) sulphides versus lithium : The intriguing case of the copper sulphide,” vol. 8, pp. 640–651, 2006.
- [90] B. Jache, B. Mogwitz, F. Klein, and P. Adelhelm, “Copper sulfides for rechargeable lithium batteries: Linking cycling stability to electrolyte composition,” *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 703–711, 2014.
- [91] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, “Cu-S Provisional The Cu-S (Copper-Sulfur) System Equilibrium Diagram,” vol. 4, no. 3, pp. 254–271, 1983.
- [92] J. Chung and H. Sohn, “Electrochemical behaviors of CuS as a cathode material for lithium secondary batteries,” vol. 108, pp. 226–231, 2002.
- [93] S. Cassaignon, S. Sanchez, J. F. Guillemoles, J. Vedel, and H. Gomez Meier, “Influence of the Composition on the Copper Diffusion in Copper Sulfides Study by Impedance Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 12, pp. 4666–4671, 1999.
- [94] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín, “Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 170–192, 2010.
- [95] A. Ponrouch, P. L. Taberna, P. Simon, and M. R. Palacín, “On the origin of the extra capacity at low potential in materials for Li batteries reacting through conversion reaction,” *Electrochim. Acta*, vol. 61, pp. 13–18, 2012.

- [96] S. Guo, J. Li, Z. Ma, Y. Chi, and H. Xue, "A facile method to prepare FeS / porous carbon composite as advanced anode material for lithium-ion batteries," pp. 2345–2355, 2017.
- [97] C. Xing *et al.*, "In situ growth of FeS microsheet networks with enhanced electrochemical performance for," *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 3, pp. 8742–8749, 2015.
- [98] M. H. Lakhdar, T. Larbi, B. Ouni, and M. Amlouk, "Optical and structural investigations on Sb₂S₂O new kermesite alloy for optoelectronic applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 579, pp. 198–204, 2013.
- [99] I. Nakai, K. Nagashima, K. Koto, and N. Morimoto, "Crystal chemistry of oxide-chalcogenide. I. The crystal structure of sarabauite," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. B34, pp. 3569–72, 1978.
- [100] W. Sneader, *Drug discovery : a history*. 2005.
- [101] J. Liu *et al.*, "Improving the photoelectrochemical activity of La₅Ti₂CuS₅O₇ for hydrogen evolution by particle transfer and doping," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7(7), pp. 5-2239–2242, 2004.
- [102] S. K. Singh, A. Kumar, B. Gahtori, G. Sharma, S. Patnaik, and V. P. S. Awana, "Bulk Superconductivity in Bismuth Oxysulfide Bi₄O₄S₃," pp. 16504–16507, 2012.
- [103] J. Gamon, "Dopage et interfaces optimisés de semiconducteurs : étude de deux systèmes complémentaires BiCuOS et ZnO," 2017.
- [104] M. Palazzi, C. Carcaly, and J. Flahaut, "Un nouveau conducteur ionique (LaO) AgS," 1980.
- [105] S. J. Clarke *et al.*, "Structures , Physical Properties , and Chemistry of Layered Oxychalcogenides and Oxypnictides," vol. 47, no. 19, pp. 8473–8486, 2008.
- [106] H. Oki and H. Takagi, "Y₂Ti₂O₅S₂ as a high performance anode material for Li ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 276, pp. 80–83, 2015.
- [107] S. Indris *et al.*, "Electrochemical Insertion of Li into Sr₂MO₂Cu₂S₂ (M = Mn, Co, Ni)," *MRS Proc.*, vol. 988, no. 130, pp. 319–321, 2006.

- [108] S. J. Clarke, S. G. Denis, O. J. Rutt, T. L. Hill, M. A. Hayward, and G. Hyett, “Sodium Intercalation into the Ruddlesden - Popper Type Host $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$: Synthesis, Structure, and Properties of $\text{r} - \text{Na}_x\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ($0 < x < 1$),” vol. 2, no. 12, pp. 5065–5072, 2003.
- [109] O. J. Rutt, T. L. Hill, M. A. Hayward, and S. J. Clarke, “The Cation-Deficient Ruddlesden – Popper Oxysulfide $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ as a Layered Sulfide : Topotactic Potassium Intercalation To Form,” vol. 42, no. 24, pp. 7906–7911, 2003.
- [110] G. Hyett, O. J. Rutt, S. G. Denis, M. A. Hayward, and S. J. Clarke, “Electronically Driven Structural Distortions in Lithium Intercalates of the Ruddlesden - Popper-Type Host,” vol. 2, no. 19, pp. 1980–1991, 2004.
- [111] S. Indris, J. Cabana, O. J. Rutt, S. J. Clarke, and C. P. Grey, “Layered oxysulfides $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-0.5}\text{S}_{m+1}$ ($m = 1, 2$, and 3) as insertion hosts for Li ion batteries,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 41, pp. 13354–13355, 2006.
- [112] O. J. Rutt, G. R. Williams, and S. J. Clarke, “Reversible lithium insertion and copper extrusion in layered oxysulfides {,” vol. 88, no. 1, pp. 2869–2871, 2006.
- [113] R. Robert, D. Zeng, A. Lanzirotti, P. Adamson, S. J. Clarke, and C. P. Grey, “Scanning X-ray Fluorescence Imaging Study of Lithium Insertion into Copper Based Oxysulfides for Li-Ion Batteries,” 2012.
- [114] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, “Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell,” *Solid State Ionics*, vol. 9–10, no. 34, pp. 1445–1448, 1983.
- [115] B. Fleutot *et al.*, “Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10289–10296, 2011.
- [116] B. Fleutot, “Amélioration des performances des microbatteries au conductivité ionique d ’ électrolytes solides amorphes,” 2015.
- [117] “<http://geologyscience.com/minerals/bornite/>.” .
- [118] N. Morimoto and G. Kullerud, “Polymorphism in Bornite,” *Am. Mineral.*, vol. 46, pp. 1270–1282, 1961.

- [119] M. G. Townsend, J. R. Gosselin, R. J. Tremblay, L. G. Ripley, D. W. Carson, and W. B. Muir, “A magnetic and Mössbauer study of magnetic ordering and vacancy clustering in Cu_5FeS_4 ,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 38, no. 10, pp. 1153–1159, 1977.
- [120] J. M. Shemilt, “Thermodynamics and transport properties of bornite,” 1978.
- [121] A. M. Wiltrout, N. J. Freymeyer, T. Machani, D. P. Rossi, and K. E. Plass, “Phase-selective synthesis of bornite nanoparticles,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 48, p. 19286, 2011.
- [122] G. Guélou, A. V. Powell, and P. Vaquero, “Ball milling as an effective route for the preparation of doped bornite: synthesis, stability and thermoelectric properties,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 40, pp. 10624–10629, 2015.
- [123] J. M. Shemilt, B. C. H. Steele, and J. E. Weston, “Thermodynamics and mobility of copper in bornite (Cu_5FeS_4),” *Solid State Ionics*, vol. 2, no. 2, pp. 73–85, Apr. 1981.
- [124] B. C. H. Steele, *Superionic Conductors*. 1976.
- [125] W. F. Hunt and G. Mineralogical Society of America., *The American mineralogist.*, vol. 46, no. 11–12. Mineralogical Society of America, 1961.
- [126] B. Y. K. Koto and N. Morimoto, “Superstructure Investigation of Bornite , Cu_5FeS_4 , by the Modified Partial Patterson Function,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 31, pp. 2268–2273, 1975.
- [127] P. Qiu, T. Zhang, Y. Qiu, X. Shi, L. Chen, and S. Microstructure, “Sulfide bornite thermoelectric material : natural mineral with ultralow thermal,” no. 2, pp. 6–11, 2014.
- [128] G. van der Laan, R. A. D. Patrick, J. M. Charnock, and B. A. Grguric, “Cu L_{2,3} x-ray absorption and the electronic structure of nonstoichiometric bornite,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 4, p. 045104, 2002.
- [129] P. Qiu, T. Zhang, Y. Qiu, X. Shi, and L. Chen, “Sulfide bornite thermoelectric material: a natural mineral with ultralow thermal conductivity,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 4000–4006, Nov. 2014.
- [130] P. Kumar, M. Gusain, P. S. Kumar, S. Uma, and R. Nagarajan, “A simple one pot synthesis of cubic Cu_5FeS_4 ,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 95, pp. 52633–52636, 2014.

- [131] D. Street and U. Miinster, “Controls in on Phase . Transition Temperatures Bornite : a Differential Study Scanning,” *Can. Miner.*, vol. 36, pp. 215–227, 1998.
- [132] A. V Powell and P. Vaqueiro, “preparation of doped bornite : synthesis , stability,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10624–10629, 2015.
- [133] P. Baláz *et al.*, “Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, p. 7571, 2013.
- [134] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001.
- [135] W. F. Hunt, *The American mineralogist.*, vol. 49, no. 7–8. Mineralogical Society of America, 1964.
- [136] J. Rodriguez-carvajal, “Neutron powder diffraction,” vol. 192, pp. 55–69, 1993.
- [137] B. Jache, B. Mogwitz, F. Klein, and P. Adelhelm, “Copper sul fi des for rechargeable lithium batteries : Linking cycling stability to electrolyte composition,” *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 703–711, 2014.
- [138] Y. Choquette *et al.*, “Sulfamides and glymes as aprotic solvents for lithium batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 10, pp. 3500–3507, 1998.
- [139] S. Tobishima *et al.*, “Glyme-based nonaqueous electrolytes for rechargeable lithium cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 6, pp. 979–987, 2004.
- [140] G. Korba *et al.*, “Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonfyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 68, no. 2, pp. 320–325, 2002.
- [141] Y. Yin, S. Xin, Y. Guo, and L. Wan, “Lithium – Sulfur Batteries : Electrochemistry , Materials , and Prospects Angewandte,” pp. 13186–13200, 2013.
- [142] F. Han, W. Li, D. Li, and A. Lu, “In Situ Electrochemical Generation of Mesostructured Cu₂S / C Composite for Enhanced Lithium Storage : Mechanism and Material Properties,” pp. 733–740, 2014.
- [143] X. Wang, Y. Wang, X. Li, B. Liu, and J. Zhao, “A facile synthesis of copper sul fi des composite with lithium-storage properties,” *J. Power Sources*, vol. 281, pp. 185–191,

- 2015.
- [144] E. . Bertaut, P. Burlet, and J. Chappert, “Sur l’absence d’ordre magnétique dans la forme quadratique de FeS,” *Solid State Commun.*, vol. 3, pp. 335–338, 1965.
 - [145] G. P. Huffman and F. E. Huggins, “Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content,” *Fuel*, vol. 57, no. 10, pp. 592–604, 1978.
 - [146] B. J. Evans, R. G. Johnson, and A. Arbor, “The ^{57}Fe Mössbauer parameters of pyrite and marcasite different provenances compound,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, 1982.
 - [147] H. Nam, C. Ok, and K. Sung, “Mossbauer Study of Antiferromagnetic CuFeS_2 ,” vol. 28, no. 5, 1975.
 - [148] C. A. Melendres and B. Tani, “Moessbauer spectra and lattice parameters of some new sulfide phases of iron,” *J. Phys. Chem.*, vol. 82, no. 26, pp. 2850–2852, 2005.
 - [149] M. F. Collins, G. L. And, and M. G. Townsend, “Magnetic structure of bornite, Cu_5FeS_4 ,” *Can. J. Phys.*, vol. 59, pp. 535–539, 1981.
 - [150] M. T. Sougrati *et al.*, “Transition-Metal Carbodiimides as Molecular Negative Electrode Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries with Excellent Cycling Properties,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 16, pp. 5090–5095, 2016.
 - [151] R. Sakuma, H. Hashimoto, and T. Fujii, “In situ Mössbauer analysis of bacterial iron-oxide nano-particles for lithium-ion battery,” pp. 1–7, 2019.
 - [152] H. K. Vivanco and E. E. Rodriguez, “Journal of Solid State Chemistry The intercalation chemistry of layered iron chalcogenide superconductors,” 2016.
 - [153] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, “Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 15, pp. 10–13, 2008.
 - [154] Q.-Y. Wang *et al.*, “Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO_3 ,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 29, no. 3, p. 037402, Mar. 2012.

- [155] G. R. Stewart, “Superconductivity in iron compounds,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 4, 2011.
- [156] L. Fe, G. H. Zhang, F. Q. Huang, Q. Z. Huang, and X. H. Chen, “Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$,” vol. 14, no. March, pp. 325–329, 2015.
- [157] T. Hatakeda, T. Noji, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike, “New Li-Ethylenediamine-Intercalated Superconductor $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ with $T_c = 45\text{ K}$,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 82, no. 12, p. 123705, Dec. 2013.
- [158] D. Guterding, H. O. Jeschke, P. J. Hirschfeld, and R. Valentí, “Unified picture of the doping dependence of superconducting transition temperatures in alkali metal/ammonia intercalated FeSe,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91, no. 4, p. 041112, Jan. 2015.
- [159] Y. Mizuguchi *et al.*, “Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 0–5, 2010.
- [160] X. Zhang *et al.*, “Synthesis, crystal structure and physical properties of $[\text{Li}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{OH}][\text{FeS}]$,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 48, pp. 38248–38253, 2015.
- [161] X. F. Lu *et al.*, “Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 325–329, 2015.
- [162] F. Huang *et al.*, “Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 32, pp. 10148–10151, 2015.
- [163] A. R. Lennie, S. A. T. Redfern, P. F. Schofield, and D. J. Vaughan, “Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS,” *Mineral. Mag.*, vol. 59, no. 397, pp. 677–683, 2006.
- [164] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, “Superconductivity in S-substituted FeTe,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 1, pp. 7–10, 2009.
- [165] T. M. McQueen *et al.*, “Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 1, pp. 1–7, 2009.

- [166] A. Kjekhus, D. G. Nicholson, and A. D. Murherjee, "On the bonding in FeS mackinawite," *Acta Chem. Scand.*, vol. 26, pp. 1105–1110, 1972.
- [167] J. Brgoch and G. J. Miller, "Validation of Interstitial Iron and Consequences of Nonstoichiometry in Mackinawite (Fe_{1+x}S)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 9, pp. 2234–2243, Mar. 2012.
- [168] X. Zhou *et al.*, "Superconductivity and magnetism in iron sulfides intercalated by metal hydroxides," *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 3781–3788, 2017.
- [169] E. Navarro-Moratalla, A. Ribera, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, P. J. Baker, and S. J. Blundell, "Coexistence of superconductivity and magnetism by chemical design," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 12, pp. 1031–1036, 2010.
- [170] U. Pachmayr *et al.*, "Coexistence of 3d-ferromagnetism and superconductivity in $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 1, pp. 293–297, 2015.
- [171] S. Cartenet *et al.*, "Soft Chemical Control of Superconductivity in Lithium Iron Selenide Hydroxides $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})\text{Fe}_{1-y}\text{Se}$," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 4, pp. 1958–1964, 2015.
- [172] S. J. Denholme *et al.*, "Pressure-dependent magnetization and magnetoresistivity studies on tetragonal FeS (mackinawite): Revealing its intrinsic metallic character," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, 2014.
- [173] J. T. Hoggins and H. Steinfink, "Empirical Bonding Relationships in Metal–Iron–Sulfide Compounds," *Inorg. Chem.*, vol. 15, no. 7, pp. 1682–1685, 1976.
- [174] S. J. Denholme *et al.*, "Evidence for non-metallic behaviour in tetragonal FeS (mackinawite)," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 50–56, 2014.
- [175] J. B. Goodenough, "Structural Chemistry of Iron sulfides," *Mater. Res. Bull.*, vol. (1)13, pp. 1305–1314, 1978.
- [176] S. Cartenet *et al.*, "Soft Chemical Control of Superconductivity in Lithium Iron Selenide Hydroxides $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})\text{Fe}_{1-y}\text{Se}$," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 4, pp. 1958–1964, 2015.
- [177] C. Xing *et al.*, "In situ growth of FeS microsheet networks with enhanced

- electrochemical performance for lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 16, pp. 8742–8749, 2015.
- [178] Q. T. Xu, J. C. Li, H. G. Xue, and S. P. Guo, “Binary iron sulfides as anode materials for rechargeable batteries: Crystal structures, syntheses, and electrochemical performance,” *J. Power Sources*, vol. 379, no. January, pp. 41–52, 2018.
- [179] Y. J. Zhang, J. Qu, S. M. Hao, W. Chang, Q. Y. Ji, and Z. Z. Yu, “High Lithium Storage Capacity and Long Cycling Life Fe₃S₄ Anodes with Reversible Solid Electrolyte Interface Films and Sandwiched Reduced Graphene Oxide Shells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 41878–41886, 2017.
- [180] G. Demazeau, “Solvothermal reactions: An original route for the synthesis of novel materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 7, pp. 2104–2114, 2008.
- [181] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew, 2013.
- [182] X. Zhou *et al.*, “Superconductivity and magnetism in iron sulfides intercalated by metal hydroxides,” *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 3781–3788, 2017.
- [183] H. Sun *et al.*, “Soft chemical control of superconductivity in lithium iron selenide hydroxides Li_{1-x}Fe_x(OH)Fe_{1-y}Se,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 4, pp. 1958–1964, 2015.
- [184] N. E. Brese and M. O’Keeffe, “Bond- valence parameters for solids,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 47, no. 2, pp. 192–197, 1991.
- [185] F. Varret and J. Teillet, “Unpublished Mosfit Program.” Université du Maine (France), 1976.
- [186] S. Hafner, “The Mössbauer resonance of Fe 57 in troilite (FeS) and pyrrhotite (Fe_{0.88}S)*,” *zeitschrift fur Krist.*, vol. 8, 1966.
- [187] D. J. Vaughan and M. S. Ridout, “Mössbauer studies of some sulphide minerals,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 33, no. 3, pp. 741–746, 1971.
- [188] L. Chang, A. P. Roberts, Y. Tang, B. D. Rainford, A. R. Muxworthy, and Q. Chen, “Fundamental magnetic parameters from pure synthetic greigite (Fe₃S₄),” *J. Geophys.*

- Res. Solid Earth*, vol. 113, no. 6, pp. 1–16, 2008.
- [189] S. Boursiquol, M. Mullet, M. Abdelmoula, J. M. Génin, and J. J. Ehrhardt, “The dry oxidation of tetragonal FeS_{1-x}mackinawite,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 28, no. 9, pp. 600–611, 2001.
- [190] F. Nejdassattari and Z. M. Stadnik, “Search for Fe magnetic ordering in the 40 K superconductor (Li_{0.8} Fe_{0.2})OHFeSe,” *J. Alloys Compd.*, vol. 652, pp. 470–478, 2015.
- [191] J. M. Daniels and A. Rosencwaig, “Mössbauer Spectroscopy of stoichiometric and non-stoichiometric magnetite,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 30, 1969.
- [192] I. T. Sines, D. D. Vaughn, R. Misra, E. J. Popczun, and R. E. Schaak, “Synthesis of tetragonal mackinawite-type FeS nanosheets by solvothermal crystallization,” *J. Solid State Chem.*, vol. 196, pp. 17–20, 2012.
- [193] H. Fritzsche, J. Huot, and D. Fruchart, *Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials*, no. 2027. 2016.
- [194] D. W. Murphy and P. A. Christian, “Solid State Electrodes for High Energy Batteries,” *Science (80-.)*, vol. 205, no. 4407, pp. 651–656, 1979.
- [195] M. B. Dines, “Lithium Intercalation via n-Butyllithium of the Layered Transition Metal Dichalcogenides,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 10, pp. 287–292, 1975.
- [196] M. S. Whittingham, “n-Butyllithium—An Effective, General Cathode Screening Agent,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no. 9, p. 1387, 2006.
- [197] J. R. L. Blandeau, G. Ouvrard, Y. Calage, R. Brec, “Transition-metal dichalcogenides from disintercalation processes . Crystal structure determination and Mossbauer study of Li₂ FeS₂ processes . Crystal structure determination and,” *J. Phys. C*, vol. 20, pp. 4271–4281, 1987.
- [198] C. H. W. Jones, P. E. Kovacs, R. D. Sharma, and R. S. McMillan, “Iron-57 Moessbauer spectroscopy of reduced cathodes in the lithium/iron disulfide battery system: evidence for superparamagnetism,” *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 2, pp. 832–836, 1990.
- [199] L. H. Jones, “The infrared spectra and structure of LiOH, LiOH-H₂O and the deuterium species. Remark on fundamental frequency of OH,” *J. Chem. Phys.*, vol. 22,

- no. 2, pp. 217–219, 1954.
- [200] D. Rickard and G. W. Luther, *Chemistry of Iron Sulfides*, vol. 107, no. 2. 2007.
- [201] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, and H. D. Abruña, “Effects of liquid electrolytes on the charge-discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: Electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic studies,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 50, pp. 25132–25137, 2011.
- [202] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, “Recent Advances in Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 16, pp. 1–28, 2015.
- [203] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. 2004.
- [204] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, “Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 26, no. 4, pp. 785–794, 1988.
- [205] B. Trémillon, *La chimie en solvants non-aqueux*. 1971.
- [206] R. G. Bates, *Determination of pH, Theory and Practice*. 1973.
- [207] Y. J. Ou, X. M. Wang, C. L. Li, Y. L. Zhu, and X. L. Li, “The Effects of Alkali and Temperature on the Hydrolysis Rate of N-methylpyrrolidone,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 100, no. 1, 2017.
- [208] G. S. Salvapati, K. V. Ramanamurty, and M. Janardana Rao, “Selective catalytic self-condensation of acetone,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 54, no. 2245, pp. 9–30, 1989.
- [209] S. Pajot, “Synthèse et caractérisation d ’ oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse obtenus sous la forme de gradients de concentration pour les batteries Li-ion,” 2019.
- [210] D. Peralta *et al.*, “Role of the composition of lithium-rich layered oxide materials on the voltage decay,” *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 687–694, 2015.
- [211] G. Zhu *et al.*, “Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 300, pp. 29–40, 2015.
- [212] X. Sun, “Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries,”

- New J. Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 38–63, 2014.
- [213] X. Zhou and E. E. Rodriguez, “Tetrahedral Transition Metal Chalcogenides as Functional Inorganic Materials,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 14. pp. 5737–5752, 2017.
- [214] C. Janot, “L’effet Mossbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique.” 1972.
- [215] P. E. Dickson and F. J. Berry, *Mossbauer spectroscopy*. 1986.

Annexes

1. Protocoles expérimentaux	251
2. La spectroscopie Mössbauer	254
3. Signatures électrochimiques des composés LiOHFeS-xM	257

1. Protocoles expérimentaux

Produits chimiques. Hydroxyde de lithium monohydraté (Sigma Aldrich, 99%) , Fe (Sigma Aldrich, 97%), S (Alfa Aesar, 99,5%), FeS, Cu (Alfa Aesar, 99,5%), Cu₂S (Alfa Aesar, 99,5%), CuS (Alfa Aesar, 99,8%), noir de carbone C45 (Imerys, super C45), PVDF, LP30, DOL (Sigma Aldrich, 99,9%), DME (Sigma Aldrich, 99,9%), LiTFSI (Alfa Aesar, 98+%), hexane, 2,5 M n-BuLi dans hexane (Sigma Aldrich) HCl (AnalaR NORMAPUR, VWR), NMP (Alfa Aesar, 99,5%), acétone (AnalaR NORMAPUR, 99,9%), TEP (Sigma Aldrich, 99,8%), DMC (Sigma Aldrich, 99%).

Assemblage d'une cellule Swagelok ©. 15-20 mg d'un mélange de poudre bornite : noir de carbone en proportion massique 80 : 20 est placé en boite à gant dans une cellule Swagelok © en inox isolée électriquement par une feuille de Mylar ©. Deux feuilles de séparateur Whatman GF/D en fibre de verre borosilicaté sont introduites, 20 gouttes d'électrolyte sont versées pour imbiber le séparateur, et une feuille de lithium métal d'un diamètre de 10 mm aplati sur un collecteur de courant en inox est placée dans la cellule. Un ressort est ajouté avant de fermer la cellule manuellement. La cellule est connectée à un potentiostat (Biologic S.A.).

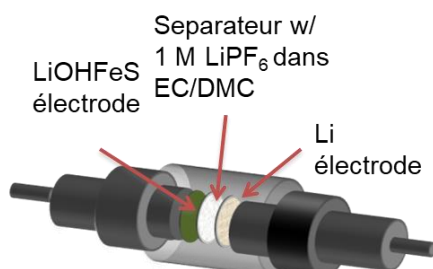


Figure 5-27 : Schéma de montage d'une cellule Swagelok©.

Diffraction des rayons X. Les mesures de diffraction des rayons-X ont été effectuées sur un diffractomètre X'pert PRO, PANanalytical en utilisant la raie K α 1 radiation ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) et sur un diffractomètre Brucker D8 Endeavor en utilisant la raie K α 1 radiation ($\lambda=1,7890\text{\AA}$) dans la géométrie Bragg-Brentano.

Diffractions des rayons-X *in operando*. Une cellule *in situ* Swagelok © en inox composée d'une fenêtre en béryllium et isolée électriquement par une feuille de Mylar © est utilisée. Après assemblage de la cellule avec 20 mg de poudre, celle-ci est connectée à un potentiostat (Biologic S.A.) et est placée dans un diffractomètre D4 Bruker, en utilisant la raie K α 1

radiation du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) : fenêtre en béryllium face au rayonnement. Un cycle de décharge/charge galvanostatique est réalisé en C/5 (soit 0,2 lithium par heure) entre 1 V et 3 V vs Li^+/Li et des scans d'une heure entre 25° et $58^\circ 2\theta$ pour l'étude sur la bornite et entre 8° et $55^\circ 2\theta$ pour l'étude sur LiOHFeS sont effectués les uns à la suite des autres.

Fullprof. Le programme FullProf [136] a été utilisé pour la détermination des paramètres de maille, par l'affinement de profil DRX avec la méthode *Profile Matching with constant scale factor* et la fonction Thompson-Cox-Hastings.

Spectroscopie Mössbauer. Les spectres Mössbauer ont été collectés en transmission, avec une source ^{57}Fe présentant une activité de 925 MBq, sur une trentaine de milligramme de poudre à température ambiante et à 5 K. Les échelles de vitesse (± 2 à température ambiante et $\pm 12 \text{ mm/s}$ à 5 K) ont été au préalable calibrées avec un feuillet de $\alpha\text{-Fe}$. Les paramètres hyperfins ont été déterminés par affinement type Lorentzien avec l'aide du logiciel MOSFIT [185].

Spectroscopie Mössbauer *in operando*. Une cellule *in situ* Swagelok © en inox composée de deux fenêtres en béryllium et isolée électriquement par une feuille de Mylar © est utilisée. Après assemblage de la cellule avec 30-35 mg de poudre, celle-ci est connectée à un potentiostat (Biologic S.A.) et est placée au sein d'un spectromètre Mössbauer en transmission, avec une source ^{57}Fe présentant une activité de 925 MBq. Les mesures sont réalisées en continue à température ambiante suivant des temps d'accumulation d'1h entre -4 et 4 mm/s. Un cycle de décharge/charge galvanostatique est fixé en C/20 entre 1 V et 3 V vs Li^+/Li .

Microscopie électronique à balayage. Les poudres après cyclage sont récupérées en boîte à gants et rincées avec le solvant de l'électrolyte puis séchées. Les échantillons sont collés sur un adhésif de carbone, et un dépôt d'or peut être réalisé au préalable afin d'améliorer la conduction de l'échantillon. Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un appareil LEO 1530 (Zeiss), opérant à 15keV et équipé d'un détecteur In-lens. L'analyse élémentaire par EDS utilise un détecteur de rayons-X (Centaurus).

Microscopie électronique à transmission. Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés avec le microscope JEM 2100 plus. Les échantillons ont été déposés sur des grilles de carbone et séchés sous vide 2h au préalable.

Analyse thermogravimétrique. Les poudres (100mg) ont été analysées en ATD-ATG sur la thermobalance TGA-DSC3+ 1600°C de Mettler.

Dosage. Le dosage élémentaire des cations métalliques fer, cuivre et lithium a été effectué par couplage plasma induit par haute fréquence avec détecteur spectrométrie optique (ICP-OES) avec un appareil PQ9000 Plasma Quant.

Spectroscopie Infra-Rouge. Les poudres ont été analysées par spectroscopie Infra-rouge ATR à l'air avec le spectromètre Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR, sur un cristal ZnS. L'analyse des spectres a été faite avec l'aide du logiciel OMNICTM Series.

Dosage pH-métrique. Les mélanges binaires eau-solvant organique ont été dosés avec l'aide d'un pH-mètre Metrohm 914 préalablement calibré à 25°C.

Spectrométrie de masse. L'analyse des gaz émis au cours de la décharge a été effectuée avec un spectromètre de masse Modèle QMS 403 Netzsch.

Fiche JCPDS. Fe (04-002-1061), FeS troilite (04-004-6646), FeS mackinawite (00-024-0073), LiOHFeS (00-066-0865), Cu, Cu₂S, Cu_{2-x}S (00-029-0578), CuS (04-008-8149), LiCuFeS₂ (04-009-1137), CuFeS₂ (00-037-0471), Cu₃FeS₄ (HT: 00-034-0135 ; BT :04-009-1411), Li₂FeS₂ (04-008-9842), Fe₃O₄ (01-078-3148), LiOH.H₂O (04-010-4336), LiOH, Li₂CO₃, Li₂S (04-004-2753), S (00-008-0247).

2. La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'étude nucléaire basée sur l'émission et l'absorption d'un rayonnement gamma par des noyaux sans effet de recul. Les photons γ sont produits par une source radioactive (ici ^{57}Co) contenant des noyaux métastables qui passent d'un état excité (E_2) à l'état fondamental (E_1). Ces photons peuvent être absorbés par des noyaux du même isotope (^{57}Fe) se trouvant dans l'état fondamental. Cependant l'observation de ce phénomène est rendue difficile pour deux raisons principales : le phénomène de recul et la faible largeur des raies d'émission et d'absorption.

Les énergies des photons γ sont très élevées (10 à 150 keV) et induisent un phénomène de recul des noyaux. Aussi l'énergie d'émission E d'un photon dépend non seulement de la différence d'énergie entre deux états : fondamental E_1 et excité E_2 mais également de cette énergie de recul E_r : $E = E_2 - E_1 - E_r$.

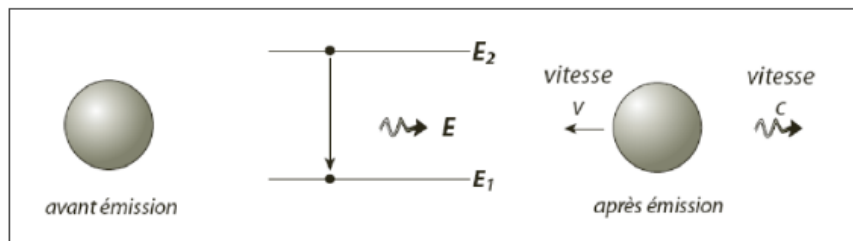


Figure 5-28 : Effet de recul sur le noyau lors de la transition $E_2 \rightarrow E_1$, d'après Janot [214].

Dans un solide, chaque noyau émetteur ou absorbeur est lié à ses voisins. Ses mouvements ne sont donc pas indépendants et l'énergie de recul va provoquer une vibration de l'ensemble du réseau et conduire à l'excitation des phonons. Pour certains noyaux (noyaux Mössbauer), il existe en phase solide une fraction f de noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables : la transition nucléaire s'effectue alors sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus à 0 phonon). Les photons γ possèdent alors l'énergie de la transition nucléaire. Dans un solide isotrope, cette fraction f de noyaux résonnants est appelée facteur de Lamb-Mössbauer. Cette résonance (facteur f) diminue quand E_0 ($= E_2 - E_1$) augmente et augmente avec la température, et n'est observée que pour des noyaux présentant des transitions de l'état excité vers l'état fondamental d'énergie $E_0 < 100$ keV (l'isotope ^{57}Fe fait partie des isotopes utilisables). Dans la matière, le noyau est soumis à des champs électriques

et magnétiques créés par son environnement. Ces champs vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). On appelle ces perturbations les interactions hyperfines (de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV) qui peuvent être résolues par spectroscopie Mössbauer.

Au sein d'un dispositif de spectrométrie Mössbauer en transmission, le balayage en énergie est réalisé par effet Doppler. L'énergie de rayonnement reçu par l'échantillon dépend de la vitesse de déplacement de la source (v) selon l'équation suivante. Ainsi, les spectres Mössbauer sont tracés en fonction de la vitesse de la source, en mm/s, qui est directement reliée à l'énergie de la transition (un déplacement de quelques mm/s correspond à une transition énergétique de l'ordre de 10^{-11} eV).

$$E_{re\acute{c}ue} = E_{transition} \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

On caractérise les spectres Mössbauer selon plusieurs paramètres hyperfins : le déplacement isomérique δ , l'éclatement quadripolaire ΔQ et le champ hyperfin H (lié aux interactions magnétiques).

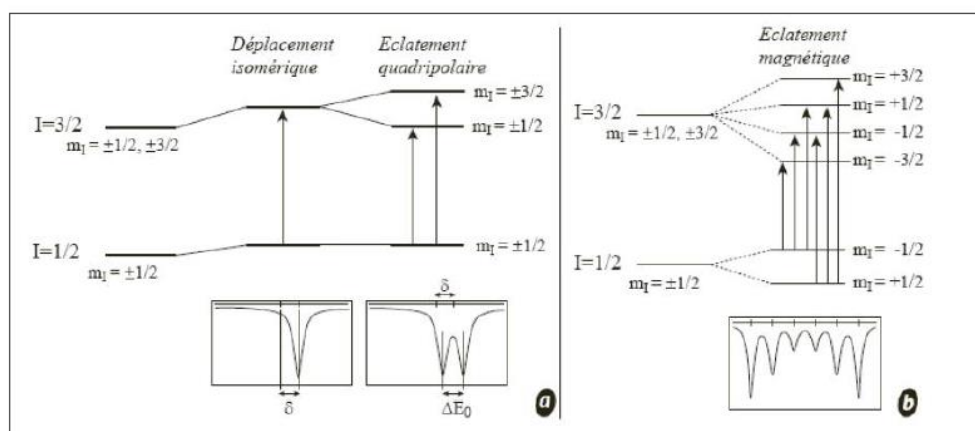


Figure 5-29 : Influence de l'interaction a) électrique et b) magnétique sur les niveaux d'énergie nucléaire dans le cas d'une transition $1/2 \rightarrow 3/2$ (cas de ^{57}Fe), et leurs influences sur l'allure des spectres Mössbauer, d'après [215].

Si les environnements électroniques des noyaux émetteurs et absorbeurs sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité δ appelée le déplacement isomérique. Ce déplacement isomérique est très fortement lié à la structure électronique de la couche de valence, c'est-à-dire aux états d'oxydation et de spin ainsi qu'aux liaisons chimiques.

L'interaction quadripolaire est due à l'asymétrie de la distribution de charge qui entoure le noyau Mössbauer. Les noyaux de spin nucléaire $I > 1/2$ possèdent un moment quadripolaire non nul, qui interagit avec le gradient de champ électrique créé par les charges environnantes. Cette interaction peut lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire. Selon les règles de sélection de transition nucléaire, il apparaît deux transitions d'énergies différentes avec dédoublement de la raie observée sur le spectre. Aussi le paramètre ΔQ renseigne sur la symétrie de l'environnement du noyau, sa structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer.

L'interaction magnétique (effet Zeeman), traduit par le champ hyperfin H vient du couplage entre le moment magnétique du noyau et un champ magnétique appliqué au noyau. Cette interaction dipolaire magnétique pour un état de spin supérieur à 0 lève complètement la dégénérescence du niveau nucléaire. Cette induction magnétique hyperfine provient des spins non appariés de l'atome et dépend donc de l'état d'oxydation et de l'état de spin de l'atome. Aussi, elle renseigne sur l'ordre magnétique d'un composé.

3. Signatures électrochimiques des composés LiOHFeS-xM

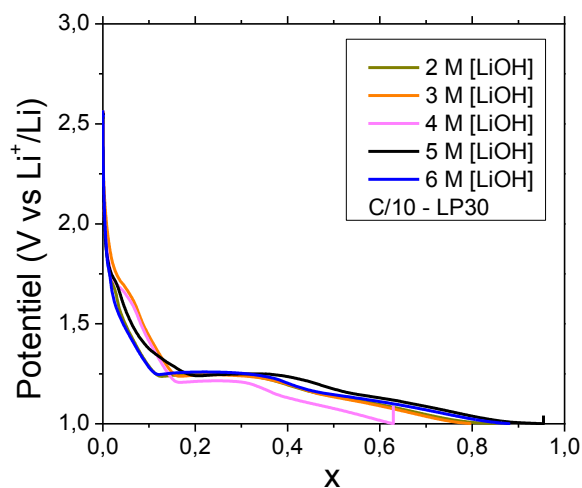


Figure 5-30 : Courbe galvanostatique au cours de la première décharge des cellules Li/LiOHFeS-xM dans du LP30.

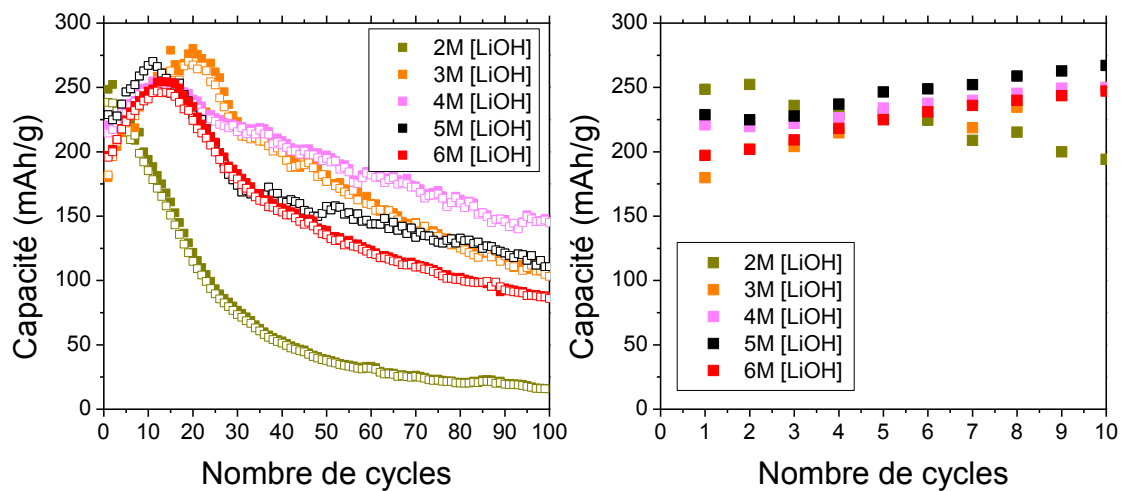


Figure 5-31 : Evolution de la capacité au cours du cyclage pour les composés LiOHFeS xM ($2 < x < 6$), configuration demi-cellule face à du lithium métal entre [1 ; 3] V vs Li^+/Li .

