



**HAL**  
open science

# Des batteries lithium polymère à base de fluorures de fer

Régis Porhriel

► **To cite this version:**

Régis Porhriel. Des batteries lithium polymère à base de fluorures de fer. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2023. Français. NNT: . tel-04538751

**HAL Id: tel-04538751**

**<https://hal.science/tel-04538751>**

Submitted on 9 Apr 2024

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces.

## Des batteries lithium polymère à base de fluorures de fer

### Toward ferric fluoride lithium polymer batteries

Présentée par :

**Régis PORHIEL**

#### Direction de thèse :

**Cristina IOJOIU**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS

Directrice de thèse

**KATIA GUERIN**

MAITRE DE CONFERENCES, Université Clermont Auvergne

Co-directrice de thèse

**Fannie ALLOIN**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS

Co-encadrante de thèse

#### Rapporteurs :

**Elie Paillard**

ASSOCIATE PROFESSOR, Université de Milan, Département de l'énergie

**Damien Dambournet**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, PHENIX, Sorbonne université

#### Thèse soutenue publiquement le **11 juillet 2023**, devant le jury composé de

**Said Sadki**

PROFESSEUR, SyMMES, UGA

**Président de jury**

**Elie Paillard**

ASSOCIATE PROFESSOR, Politecnico di Milano, Dept. of Energy

Rapporteur

**Damien Dambournet**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, PHENIX, Sorbonne université

Rapporteur

**Laure Monconduit**

DIRECTRICE DE RECHERCHE CNRS HDR, ICGM - UMR5253 - CC043

Examinatrice

**Cristina Iojoiu**

DIRECTRICE DE RECHERCHE CNRS HDR, Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces

Directrice de thèse

**Katia Guérin**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) UMR 6926

Co-Directrice de thèse

**Fannie Alloin**

DIRECTRICE DE RECHERCHE CNRS HDR, Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces

Co-encadrante de thèse

#### Invités :

**Stephanie Belin**

SCIENTIST, Synchrotron Soleil





## Résumé

Les batteries au lithium sont un moyen de stockage de l'énergie électrochimique, occupant une part grandissante dans les usages quotidiens. Le développement de cette technologie est de première importance dans un contexte de changement climatique causé par les émissions de gaz à effet de serre, majoritairement provoquées par la combustion de ressources fossiles. Toutefois, le développement de cette technologie fait naître d'autres problématiques, comme la sécurité de ces batteries ou la disponibilité et toxicité des matériaux la composant. Dans ce contexte, le développement de batteries avec fluorures de fer comme matériau d'électrode et avec des électrolytes polymères pourrait répondre à ces problématiques. Ce travail de thèse s'intéresse à l'utilisation de ces deux solutions, d'électrode et d'électrolyte, pour batteries au lithium. L'analyse fine de l'évolution de ce système complexe, par moyens de spectroscopie des rayons X *ex-situ* et *operando*, a permis d'approfondir le mécanisme électrochimique du fluorure de fer avec électrolyte solide polymère.

## Abstract

Lithium batteries are a means of storing electrochemical energy, occupying a growing share of everyday use. The development of this technology is of prime importance against a backdrop of climate change caused by greenhouse gas emissions, mainly due to the combustion of fossil fuels. However, the development of this technology raises other issues, such as the safety of these batteries and the availability and toxicity of the materials used in their manufacture. In this context, the development of batteries with iron fluorides as electrode material and polymer electrolytes could address these issues. This thesis focuses on the use of these two solutions, electrode and electrolyte, for lithium batteries. Detailed analysis of the evolution of this complex system, using *ex-situ* and *operando* X-ray spectroscopy, has enabled us to investigate the electrochemical mechanism of iron fluoride with solid polymer electrolyte.





## Table des abréviations

**ASSB** : *All Solid State Batteries* – batteries tout solide

**CV** : *Cyclic Voltammetry* – voltampérométrie cyclique

**DMC** : Dimethyl carbonate

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**EC** : Éthylène carbonate

**EXAFS** : *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

**LiBOB** : Bis(oxalatoborate) de lithium

**LiFSI** : Lithium bis(fluorosulfonyl)imide

**LiOTf** : Triflate de lithium

**LiTFSI** : Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**NCC** : Nanocharges de cellulose

**NMP** : N-méthyl-2-pyrrolidone

**PC** : Propylene carbonate

**PEEK** : Polyether ether ketone

**POE** : Poly(oxyde d'éthylène)

**PVDF** : Poly(vinilidene fluoride)

**TEGDME** : Tétrahydroéthylène glycol diméthyl éther

**TFETPE** : 1,1,2,2-Tétrafluoroéthyl 2,2,3,3-Tétrafluoropropyl éther

**XANES** : *X-ray Absorption Near Edge Structure*

**XAS** : *X-ray Absorption Spectroscopy* – Spectroscopie d'absorption des rayons X





---

# SOMMAIRE

---



Introduction générale .....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	7
<b>I) Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>II) Matériaux d'électrodes .....</b>	<b>10</b>
<b>II.1) Matériaux d'insertion .....</b>	<b>12</b>
II.1.a) Electrodes positives.....	12
II.1.b) Electrodes négatives .....	16
II.1.c) Limites des électrodes d'insertion.....	19
<b>II.2) Nouvelles technologies .....</b>	<b>20</b>
II.2.a) Les alliages.....	20
II.2.b) Les matériaux de conversion .....	21
<b>II.3) Conclusion .....</b>	<b>27</b>
<b>III) Les halogénures de métaux de transition.....</b>	<b>28</b>
<b>IV) Le fluorure de fer (III).....</b>	<b>31</b>
<b>IV.1) Synthèses et structures.....</b>	<b>31</b>
<b>IV.2) Mécanisme réactionnel .....</b>	<b>32</b>
IV.2.a) Mécanisme d'insertion.....	34
IV.2.b) Conversion vers Fe(0) .....	37
IV.2.c) L'oxydation depuis Fe(0).....	38
<b>IV.3) Améliorations des performances électrochimiques.....</b>	<b>39</b>
<b>IV.4) Conclusion .....</b>	<b>42</b>
<b>V) Les électrolytes.....</b>	<b>43</b>
<b>V.1) Les électrolytes liquides.....</b>	<b>44</b>
V.1.a) Électrolytes liquides utilisés avec les matériaux de conversion.....	45
<b>V.2) Les électrolytes polymères .....</b>	<b>48</b>
V.2.a) Le POE / LiTFSI .....	49
<b>VI) Conclusion et cheminement de la thèse .....</b>	<b>51</b>
<b>VII) Bibliographie .....</b>	<b>53</b>

## Chapitre II : Partie expérimentale.....67

<b>Partie expérimentale</b> .....	<b>69</b>
<b>I) Synthèse du FeF<sub>3</sub></b> .....	<b>69</b>
<b>II) Elaboration du mélange FeF<sub>3</sub> + carbone</b> .....	<b>70</b>
<b>III) Formulation d'électrodes</b> .....	<b>70</b>
III.1) Electrodes pour électrolytes liquides.....	71
III.2) Electrodes pour électrolyte polymère POE LiTFSI.....	72
<b>IV) Électrolytes</b> .....	<b>74</b>
IV.1) Formulation d'électrolytes liquides .....	74
IV.2) Formulation des membranes POE LiTFSI.....	76
<b>V) Caractérisations</b> .....	<b>78</b>
V.1) Caractérisation électrochimique .....	79
V.b) Diffraction des rayons X ex-situ.....	82
V.c) Microscopie électronique à balayage .....	85
V.d) Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	86

## Chapitre III : Influence de l'électrolyte.....91

<b>I) Introduction</b> .....	<b>93</b>
I.a) Comportement électrochimique du FeF <sub>3</sub> .....	95
<b>II) Détermination des bornes en potentiel</b> .....	<b>99</b>
II.a) Détermination de la borne supérieure en potentiel.....	100
II.b) Détermination de la borne inférieure en potentiel.....	103
II.c) Effet de la vitesse de balayage au premier cycle .....	106
<b>III) Effet du solvant sur les performances électrochimiques</b> .....	<b>109</b>
III.a) Compatibilité du FeF <sub>3</sub> avec les carbonates cycliques.....	110
III.b) Quantité d'électrolyte .....	113
III.c) Conclusion.....	115
<b>IV) Effets du sel de lithium sur les performances électrochimiques</b> .....	<b>115</b>

<b>IV.a) Les performances selon le sel de lithium .....</b>	<b>116</b>
<b>IV.b) Les différences de comportement en présence de fluor .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.c) Composés fluorés comme additif dans l'électrolyte.....</b>	<b>122</b>
Les sels fluorés.....	122
Les Solvants fluorés .....	124
<b>IV.d) Conclusion .....</b>	<b>127</b>
<b>V) Les performances avec l'électrolyte polymère POE LiTFSI .....</b>	<b>127</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>130</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>132</b>

## Chapitre IV : Etude du mécanisme réactionnel.....138

<b>Effets de la température sur le mécanisme électrochimique du <math>FeF_3</math>.....</b>	<b>140</b>
<b>I) Comparaison entre le TEGDME à température ambiante et le POE à 80°C avec LiTFSI .....</b>	<b>141</b>
<b>II) Le mécanisme d'insertion .....</b>	<b>142</b>
II.1) Réversibilité du mécanisme à température ambiante .....	142
II.2) Effet de la température sur le mécanisme d'insertion.....	145
<b>III) Les deux mécanismes.....</b>	<b>153</b>
III.a) Réversibilité et performances en température .....	155
III.2) Séparation des deux mécanismes.....	159
III.2.a) A température ambiante .....	159
III.2.b) A haute température .....	161
III.3) Caractérisation du mécanisme réactionnel en température.....	163
III.3.a) Diffraction des rayons X ex-situ .....	164
III.3.b) Travail en température et comparaison aux mécanismes.....	167
III.3.c) Impact de la taille des particules sur les performances .....	169
III.3.d) Comparaison avec $FeF_2$ .....	172
<b>IV) Spectroscopie des rayons X <i>operando</i> .....</b>	<b>173</b>
IV.1) Réduction .....	178
IV.2) Oxydation.....	179

<b>V) Mécanisme proposé .....</b>	<b>181</b>
V.1) Température ambiante.....	182
V.2) Haute température.....	183
<b>VI) Conclusion .....</b>	<b>184</b>
<b>VI) Bibliographie .....</b>	<b>185</b>
Conclusion générale.....	188
Annexe.....	195

---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---





## Introduction générale

Le développement des moyens de stockage de l'énergie électrique a aujourd'hui pris une place centrale dans les débats publics concernant la transition énergétique. En effet, ces technologies sont considérées comme les pistes les plus viables pour remplacer les ressources fossiles dans le secteur de la mobilité, représentant à lui seul 40% des émissions de gaz à effet de serre en 2022. L'électrification de la mobilité est donc d'une importance capitale dans le cadre d'une transition énergétique visant à limiter les effets du changement climatique.

Les batteries au lithium sont en particulier considérées pour cette application, étant aujourd'hui devenue une technologie mature et efficace. Ces dernières ont connu récemment une forte croissance de leur densité énergétique, tout en ayant réduit leur coût de fabrication, c'est donc naturellement que cette technologie a reçu la plus grande attention. Toutefois, le développement rapide de cette technologie à grande échelle pose quelques limites. Premièrement, la quantité de matériaux dits « critique » par batterie pose la question de l'approvisionnement en matières premières. C'est notamment le cas pour les oxydes de métaux de transition (*e.g.* Ni, Co) utilisés comme matériaux d'insertion pour l'électrode positive de ces batteries. Ces matériaux peuvent également être toxiques, particulièrement lors de leur extraction de l'environnement, posant d'autres problématiques environnementales.

De manière générale, ces oxydes de métaux de transition permettent une densité énergétique limitée, nécessitant une masse importante pour le stockage d'un ion lithium. La forte croissance en densité énergétique pour les batteries au lithium-ion va donc inévitablement connaître un arrêt, lorsque les limites physiques de ces matériaux seront atteintes. C'est le cas déjà de certaines technologies d'électrode positive, comme le  $\text{LiFePO}_4$  permettant d'obtenir une capacité commerciale proche des 170 mAh/g théoriques. Ainsi, de nombreuses recherches ont été menées afin de trouver de nouveaux matériaux d'électrodes, pouvant permettre, si possible, de limiter l'impact environnemental, utiliser des éléments plus abondants et augmenter la densité énergétique théorique de ces batteries au lithium.

Une autre problématique liée au développement massif des batteries au lithium est la sécurité de ces batteries. Depuis leur développement en 1975, ces batteries ont pu montrer

des défaillances pouvant avoir un impact majeur sur la sécurité des systèmes embarqués. C'est par exemple le cas des batteries du Boeing 777 Dreamliner, interdit de vol en 2013 à la suite de feux de batteries en vol survenus sur une courte période de temps sur différents appareils. Ces incidents ont été causés par un mécanisme de dégradation bien connu des batteries lithium-ion : le dépôt inhomogène de lithium à l'électrode négative, lors de la charge, qui peut mener à la formation de dendrites pouvant croître jusqu'à l'électrode positive et ainsi court-circuiter la cellule. Ce court-circuit s'accompagne généralement d'un fort échauffement thermique et de la formation de gaz dans la cellule, pouvant mener à la perte de confinement de la batterie et exposer ses composants à l'air libre.

Deux solutions ont principalement été envisagées afin de résoudre cette problématique de sécurité : l'utilisation d'une électrode négative ne permettant pas le dépôt de lithium métallique à sa surface ou bien l'utilisation d'un électrolyte pouvant limiter ou supprimer la croissance dendritique, tout en limitant l'inflammabilité de la batterie si ce court-circuit se produit tout de même. Le principal matériau d'électrode négative considéré pour cette application est le LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), limitant la capacité massique de l'électrode et la tension de la batterie et ainsi la densité énergétique de la cellule. La seconde option étudiée a été de remplacer les électrolytes liquides inflammables couramment utilisés par des électrolytes solides. Ces électrolytes sont séparés en plusieurs catégories, les électrolytes polymères, les électrolytes céramiques ou les électrolytes hybrides (polymère et céramique). Ces différentes technologies ont leurs avantages et inconvénients, les électrolytes polymères permettant plus de flexibilité de l'électrolyte, pouvant s'accommoder des variations de volume des électrodes lors du travail électrochimique, mais nécessitant une température de fonctionnement élevée. Les électrolytes solides céramiques permettent le travail à température ambiante, mais ont en général des problèmes de stabilité à leur interface avec le lithium métal, limitant leur utilisation dans les batteries lithium métal.

Ce travail de thèse s'est donc intéressé au développement de batteries au lithium permettant de répondre à ses problématiques et a été financé dans le cadre du projet BATPOLFLUO avalisé par la région Auvergne Rhône Alpes qui s'intéresse fortement aux enjeux environnementaux. Ce projet a aussi été accompagné par deux acteurs sociétaux : le Centre National d'Etudes Spatiales et la société ERAS Labo. Les laboratoires académiques engagés dans ce projet sont l'Institut de Chimie et de Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires

ICBMS en charge de la synthèse de nouvelles molécules organiques précurseur des ionomères (anions greffés sur la squelette polymère), l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand ICCF en charge de la synthèse des matériaux de cathodes fluorées et le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces LEPMI en charge de la mise en œuvre des électrolytes polymères, la synthèse de nouveaux polymères et les tests électrochimiques en batteries lithium des assemblages cathode –électrolyte. La thèse s'est déroulée au LEPMI.

Afin de répondre aux contraintes en approvisionnement de matériaux critiques et à la limite de densité énergétique des matériaux d'électrode utilisés, les matériaux cathodiques de conversion ont été considérés. Cette famille de matériaux, contrairement aux matériaux d'insertion, permet la réaction des ions lithium directement avec le matériau de conversion pour former de nouvelles espèces covalentes. Ceci permet à ces matériaux de faire réagir une plus grande quantité de lithium par unité de masse et donc d'améliorer la densité énergétique.

Ce travail de thèse s'est intéressé en particulier au fluorure de fer (III) comme matériau de conversion. Ce dernier a reçu un intérêt croissant ces dernières années en raison notamment de sa capacité théorique massique élevée (713 mAh/g pour  $\text{FeF}_3$  contre 170 mAh/g pour le  $\text{LiFePO}_4$  ou 215 mAh/g pour le  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ). Ce matériau a également l'avantage de répondre à la problématique de l'approvisionnement en ressources, le fer et le fluor étant abondants sur terre. Enfin, afin de répondre à la problématique de sécurité des batteries au lithium, ce travail s'est intéressé à l'utilisation du matériau de conversion  $\text{FeF}_3$  avec un électrolyte polymère.

Pour étudier la faisabilité, les performances et étudier le mécanisme réactionnel du  $\text{FeF}_3$  avec un électrolyte polymère, ce document s'articule autour de quatre chapitres. Le premier consiste en une étude bibliographique des matériaux d'électrodes ainsi que les électrolytes pour batterie au lithium. Après une introduction générale sur les électrodes de batterie Li-ion, une revue de la littérature ciblée sur le matériau  $\text{FeF}_3$  est réalisée. Une attention particulière a été réservée à l'étude du mécanisme réactionnel de  $\text{FeF}_3$  utilisée comme cathode de batterie à ion lithium, faisant encore aujourd'hui débat dans la communauté scientifique. Une dernière partie de ce chapitre bibliographique est dédiée aux compositions d'électrolytes utilisées pour les batteries au lithium, des électrolytes liquides couramment étudiés aux électrolytes solides, ainsi que leurs avantages et limites respectifs.

Le second chapitre présente l'ensemble des conditions expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse. En effet le matériau  $\text{FeF}_3$  est fortement hygroscopique, rendant nécessaire l'adaptation des protocoles expérimentaux. La description des protocoles expérimentaux de caractérisations physicochimiques (*e.g.* Diffraction des rayons X *ex-situ* ou spectroscopie d'absorption des rayons X *operando*) est notamment décrite.

Le troisième chapitre concerne la compatibilité chimique et électrochimique du matériau  $\text{FeF}_3$  avec l'électrolyte polymère POE (Poly oxyde d'éthylène) LiTFSI (Lithium bis (trifluorométhane sulfonylimide). Ce chapitre a pour objet l'étude de l'impact des propriétés de l'électrolyte (groupement solvant, nature de l'anion, additif) et des conditions de cyclage (bornes en potentiel, densité de courant) sur les performances du  $\text{FeF}_3$ , afin d'analyser finement les différences de comportements électrochimiques observées entre un électrolyte liquide de type carbonate et un électrolyte polymère de type POE.

Le quatrième chapitre s'intéresse aux mécanismes réactionnels suivis par le  $\text{FeF}_3$  en fonction de la température. L'existence de plusieurs mécanismes réactionnels pour ce matériau, passant par différentes phases cristallographiques de fluorures de fer, a été prédite par la littérature mais n'est aujourd'hui pas totalement résolue et fait l'objet de débats dans la littérature. Ce chapitre tente, par caractérisations électrochimiques ou physicochimiques de décrire les mécanismes réactionnels de ce matériau. Cette étude a notamment été possible grâce à de la spectroscopie d'absorption des rayons X *operando* menée sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL avec l'aide de Stéphanie Belin.

Enfin un résumé des résultats des chapitres précédents est donné en conclusion. Ces résultats ont montré à la fois la nécessité d'adapter le milieu électrolytique aux matériaux d'électrodes utilisés, ainsi que le besoin d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels complexes des matériaux de conversion. Des pistes de poursuites de l'étude du  $\text{FeF}_3$  avec notamment l'utilisation de nouveaux électrolytes polymères à conduction unipolaire concluent ce chapitre.

---

# CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---



## l) Introduction

Le développement des batteries au lithium a connu ces dernières années un essor certain, à la fois dans leur développement technologique mais également dans leurs usages. La croissante nécessité de l'électrification des usages embarqués a induit ces dernières décennies une augmentation importante du marché des batteries. Ce dernier était jusqu'à récemment essentiellement dominé par les batteries plomb-acide, technologie à maturité depuis longtemps (Figure 1). Toutefois, l'amélioration des performances et la réduction du coût des batteries lithium-ion ont contribué à la prédominance de ces dernières dans la production totale de batteries jusqu'à représenter environ un tiers de la production mondiale en 2020.

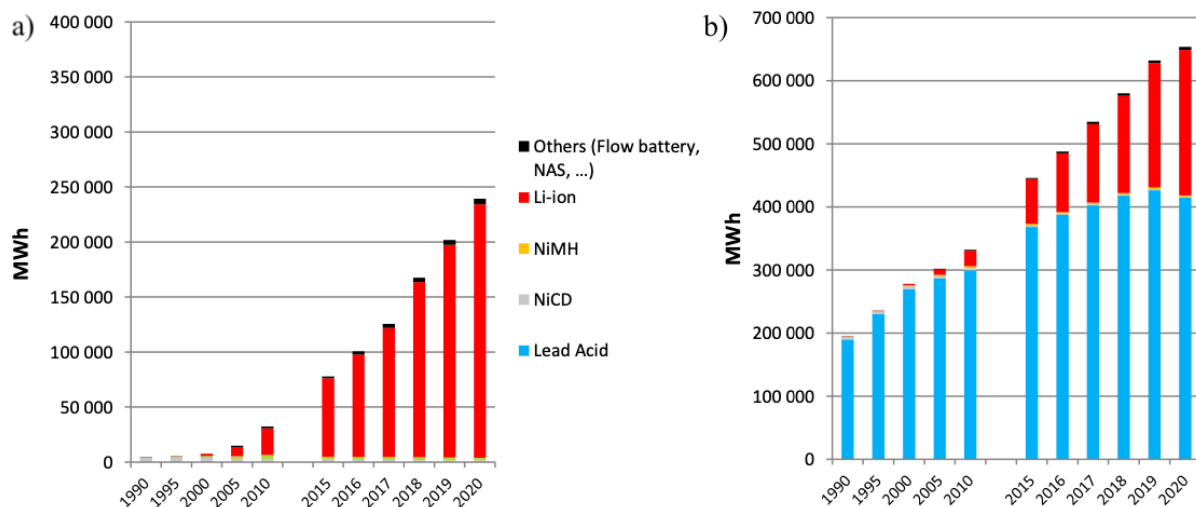


Figure 1 Évolution du nombre de batteries installées dans le monde selon l'année (a) sans compter les batteries acide-plomb ; (b) avec batteries acide-plomb[1]

Ce développement très rapide des batteries lithium-ion pose toutefois certaines questions, comme la capacité d'extraction des minerais nécessaires à leurs fabrications, la capacité de recyclage des batteries en fin de vie ou plus généralement la capacité pour un réseau électrique à absorber une électrification rapide pour les usages des batteries. De plus, le développement des technologies de batteries lithium-ion a induit un gain important en performances, mais cette progression pourrait à l'avenir être limitée, en raison des limites

théoriques quasi atteintes pour certains des matériaux. Enfin, la sécurité des batteries lithium-ion reste un sujet central, en particulier dans un contexte du développement massif de cette technologie dans le quotidien.

Afin de répondre à ces problématiques, les recherches sur les batteries lithium-ion ont évolué, ces dernières années, vers l'utilisation de nouveaux matériaux pouvant réduire l'utilisation de matériaux critiques ou bien toxiques (*e.g.* Ni, Co) et/ou améliorer leurs performances.

C'est notamment le cas des batteries dites « de conversion », visant à augmenter les capacités théoriquement accessibles vis-à-vis des technologies commercialisées aujourd'hui. Ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement aux matériaux de conversion  $\text{FeF}_3$ , s'affranchissant de matériaux critiques et permettant une augmentation importante de la capacité théoriquement atteignable par rapport aux matériaux actuels. L'objectif de cette étude est également d'utiliser comme électrolyte, un électrolyte polymère, permettant un gain en sécurité pour la batterie.

## II) Matériaux d'électrodes

Les matériaux utilisés dans les batteries lithium-ion déterminent les performances de ces dernières et leur durée de vie. Les matériaux d'électrodes imposent en particulier : la tension de la batterie (différence de potentiels chimiques entre les deux électrodes Figure 2), la capacité théorique  $Q_{th}$  (quantité d'électrons pouvant être extraits par unité de masse ou de volume, Équation 1), l'énergie  $E_{th}$  (avec  $V_{nom}$  la tension nominale de la batterie et  $m_{batt}$  la masse de la batterie, Équation 2) et la puissance  $P$  (avec  $E$  la quantité d'énergie consommée pendant une durée  $t$ , Équation 3).

$$Q_{th} = \frac{nF}{3600 * Mw} \quad \text{Équation 1}$$

$$E_{th} = \frac{Q_{th} * V_{nom}}{m_{batt}} \quad \text{Équation 2}$$

$$P = \frac{E}{t} \quad \text{Équation 3}$$



Ces électrodes doivent être compatibles avec les collecteurs de courant (*i.e.* dans le cas du lithium-ion : Al à l'électrode positive, Cu à l'électrode négative) et à l'électrolyte. En effet, si le potentiel chimique de l'électrode négative ( $\mu_N$ ) est supérieur à l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (*LUMO*) de l'un des composants de l'électrolyte, l'électrolyte va être réduit (sauf si une couche de passivation – SEI (Solid Electrolyte Interface) – protège l'électrode) ; de la même manière si le potentiel chimique de l'électrode positive  $\mu_P$  est inférieur à l'orbitale *HOMO* d'un des composants de l'électrolyte, l'électrolyte va être oxydé. La tension de la batterie à l'équilibre est donc le potentiel en circuit-ouvert  $OCV = \mu_P - \mu_C < E_g$ [2].

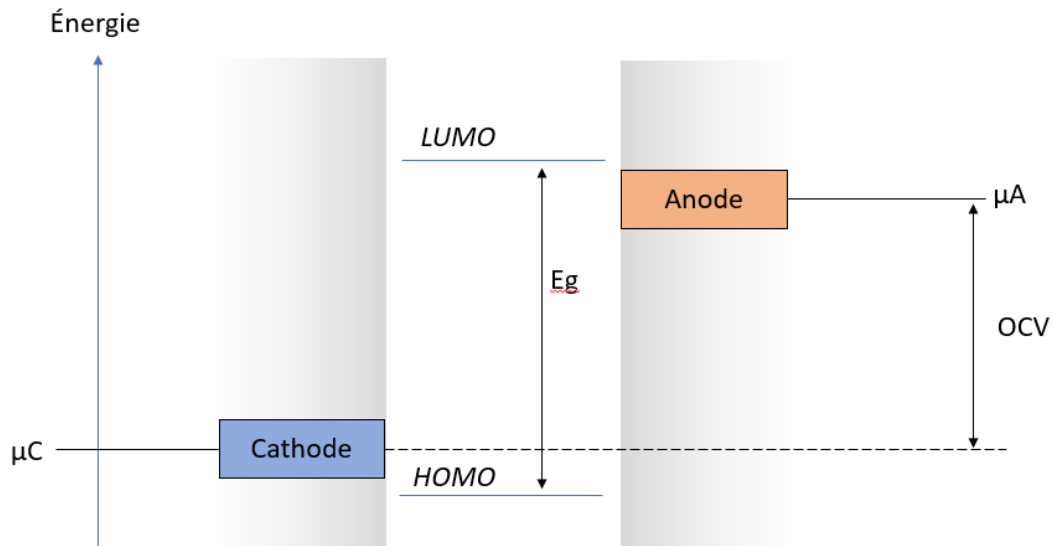


Figure 2 Schéma énergétique d'une batterie

Les matériaux d'électrodes peuvent être séparés en trois catégories : les matériaux d'insertion, les matériaux d'alliage et les matériaux de conversion. Les matériaux d'insertion sont les plus courants pour les batteries lithium-ion, mais peuvent montrer des limitations en capacité théorique en raison de la forte masse nécessaire à l'accueil d'un ion  $Li^+$ . Les matériaux d'alliage et de conversion répondent à cette problématique d'augmentation de capacité, mais possèdent des désavantages liés à leur forte évolution structurale lors du fonctionnement de la batterie.

## II.1) Matériaux d'insertion

Les matériaux d'insertion sont des structures d'accueil pour les ions. L'insertion/désinsertion des ions affectent la structure cristallographique du matériau d'électrode et le degré d'oxydation d'un ou de plusieurs éléments du matériau (pour les batteries lithium-ion, un ou des centres métalliques de la structure d'accueil gagnent en degré d'oxydation avec la désinsertion des cations  $\text{Li}^+$ ). Dans le cas où la structure cristallographique est peu affectée par l'insertion/désinsertion du cation, on parle d'insertion topotactique.

Différents mécanismes d'insertion/désinsertion d'ions dans des particules ont été montrés dans la littérature pour différents matériaux (*e.g.* le modèle *core-shell* [3] ou le modèle « cascade domino » proposé par Delmas *et al.* [4] pour  $\text{LiFePO}_4$ ). Le mécanisme suivi est gouverné par plusieurs facteurs relatifs aux particules composants l'électrode (taille des particules, chemin de diffusion des ions dans la structure cristalline, couche de passivation ...).

### II.1.a) Electrodes positives

#### *Oxydes lamellaires*

La première batterie au lithium, développée en 1972 par Stanley Whittingham pour Exxon, utilisait du  $\text{LiTiS}_2$  comme électrode positive, du lithium métal comme électrode négative et un électrolyte à base de perchlorate de lithium dissous dans du dioxolane [5], [6]. Cette batterie a montré rapidement les limites d'utilisation du lithium métal comme électrode négative en raison de la croissance dendritique de celui-ci. En 1981, John B. Goodenough proposa une alternative aux chalcogénures [7], avec le  $\text{LiCoO}_2$ , LCO. Celui-ci a une structure lamellaire semblable au  $\text{LiTiS}_2$  avec un potentiel de travail plus élevé (en raison de l'électronégativité supérieure de l'oxygène par rapport au soufre). Cette technologie a cependant des désavantages qui ont poussés à trouver des alternatives. Le cobalt est un sous-produit de l'extraction du cuivre, rare par nature dans la couche terrestre (le deuxième métal de transition le plus rare après le scandium)[8], ce qui en fait un matériau cher avec des capacités de production limitées. L'instabilité des phases partiellement délithiées ( $x < 0,5$  pour  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) mène à la formation d'oxygène ainsi qu'à la dissolution des ions  $\text{Co}^{4+}$  au sein de l'électrolyte, provoquant une transition de phase d'une structure lamellaire vers une structure spinelle, affectant les performances de la batterie et pouvant mener à un emballement

thermique dangereux[9], [10]. En conséquence, cette technologie a été utilisée avec une capacité pratique limitée à 50% de sa capacité spécifique (soit 140 mAh/g) à un potentiel élevé de 4,2V vs Li<sup>+</sup>/Li. Afin de stabiliser la structure délithiée du LCO, des additifs structuraux (e.g. Ti, Al, Mg) ont été utilisés avec succès, permettant d'augmenter la stabilité de la structure à haut potentiel (> 4,5V vs Li<sup>+</sup>/Li), augmentant ainsi l'énergie pratique accessible [11].

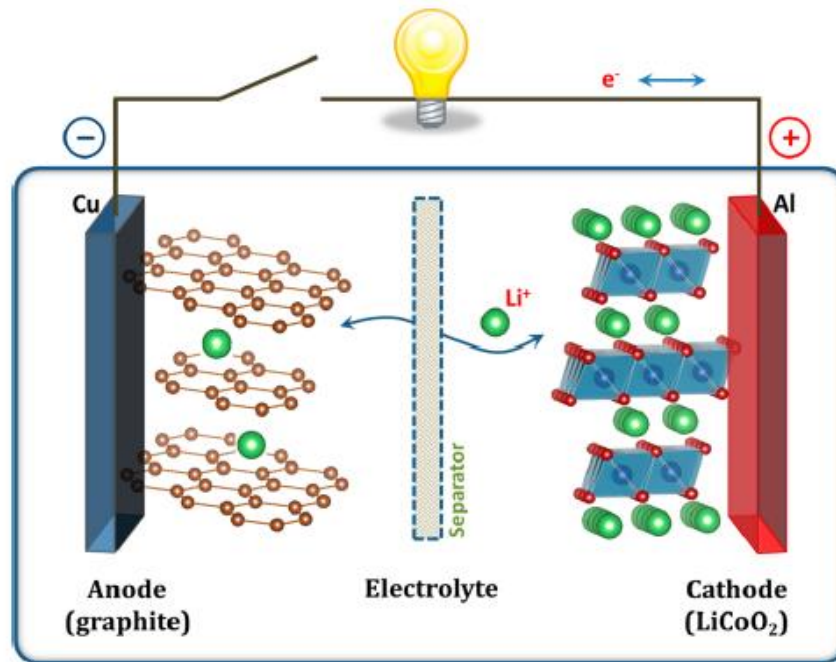


Figure 3 Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion avec LiCoO<sub>2</sub> [2]

Parmi les alternatives au cobalt, le Ni et Mn sont employés (respectivement LiNiO<sub>2</sub> et LiMnO<sub>2</sub>), cependant ces structures lamellaires sont moins stables que celles avec du Co par perte de Ni<sup>3+</sup> ou Mn<sup>3+</sup> par dissolution dans l'électrolyte, due à une distorsion Jahn-Teller, s'accompagnant d'une transition de phase d'oxyde lamellaire à spinelle. Des structures de deuxième génération, combinant plusieurs métaux de transition, ont ainsi été étudiées. Une faible proportion de Co assure une bonne stabilité, le Ni assure un haut potentiel de fonctionnement, le Mn permet de réduire le coût de ces matériaux d'électrodes et enfin l'Al (non électro-actif) a été utilisé dans certaines formulations afin d'améliorer la stabilité structurale et éviter la suroxydation de l'électrode. Ces matériaux multi-métalliques sont aujourd'hui très utilisés car garantissent de bonnes performances avec une densité d'énergie intéressante (e.g. LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> ou LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>). Désormais de nombreuses recherches visent à augmenter la quantité de Nickel et de Lithium (Ni-rich & Li-rich) afin

d'augmenter la densité d'énergie mais ces matériaux posent des problèmes de stabilité en tension et en capacité sur le long terme.

Pour ces structures lamellaires, les octaèdres ( $MO_6$ ) des cations  $M^{n+}$  sont liés par les arêtes sur le plan  $ab$  formant des feuillets empilés sur l'axe  $c$ . Cet empilement se répète toutes les trois couches avec une structure dite O3 allant vers une structure O1 par dé-lithiation (la structure O2 étant instable par insertion/désinsertion de lithium). Les sites octaédriques entre chaque plan sont occupés par les cations  $Li^+$  (ou sont vacants), ce qui donne un chemin de diffusion planaire en deux dimensions pour les oxydes lamellaires[12].

### *Structure spinelle*

Les structures spinelles sont une alternative aux oxydes lamellaires, ils ont une structure cristallographique similaire aux matériaux lamellaires (*i.e.* des octaèdres  $MO_6$  partageant des arêtes) mais cette fois avec une répartition des octaèdres dans les 3 dimensions (*i.e.* pas sur le même plan  $ab$ )[13], [14]. Les ions  $Li^+$  occupent ici des sites octaédriques interconnectés par des sites tétraédriques vacants. Ces structures ont donc des chemins de diffusion à trois dimensions, permettant une insertion de lithium plus rapide[15]. Les électrodes positives les plus étudiées avec une structure spinelle sont le  $LiMn_2O_4$  et  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (148 et 147 mAh/g théoriquement avec un potentiel plus élevé par une substitution de Mn par Ni et une meilleure stabilité). Ces matériaux sont moins performants que les matériaux lamellaires, en raison de la dissolution du  $Mn^{2+}$  dans l'électrolyte par effet Jahn-Teller, de l'oxydation irréversible des électrolytes standard au haut potentiel de fonctionnement de 4,7 V vs  $Li^+/Li$ [16] et de la plus faible capacité théorique, mais sont plus performants en puissance grâce à leur chemin de conduction tri-dimensionnel.

### *Structure olivine*

La structure olivine a été utilisée pour la première fois par John B. Goodenough *et al.* en 1996 dans une batterie lithium-ion[3]. Ce composé (LFP –  $LiFePO_4$ ) a l'avantage de ne pas contenir de Co mais seulement du fer et du phosphate. Ce matériau a rapidement été décrit comme très sûr car il ne forme pas d' $O_2$  gazeux par décomposition thermique ou suroxydation. Sa structure consiste en deux octaèdres  $FeO_6$  partageant un sommet sur le plan  $bc$ , avec les

tétraèdres  $\text{PO}_4$  liant les octaèdres entre eux[12]. Ici le chemin de diffusion de  $\text{Li}^+$  est possible le long des sites vacants des sommets d'octaèdres, le long de l'axe  $b$ , donnant un chemin unidirectionnel. Malgré des performances limitées en densité de puissance, ce matériau reste très attrayant en termes de non-toxicité, prix, densité énergétique (170 mAh/g), stabilité thermique, réversibilité et sécurité. Le potentiel redox de ce matériau est plus bas que les oxydes lamellaires ou spinelles précédemment cités (environ 3,4 V  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) mais a l'avantage d'avoir un plateau en potentiel. Cette caractéristique vient de la miscibilité des phases  $\alpha\text{-Li}_x\text{FePO}_4$  et  $\beta\text{-Li}_y\text{FePO}_4$ , appelée solution solide. L'insertion ou désinsertion de lithium induit une évolution linéaire en termes de potentiel chimique, ce qui se traduit par un plateau en charge et décharge[17]. Wagemaker *et al.* ont montré que la taille des particules de LFP a un impact à la fois sur le domaine de miscibilité de ces phases ainsi que sur la densité de puissance [18]–[20]. En réduisant la taille des particules (50 nm), la miscibilité des phases lithiées et non-lithiées est réduite, ce qui limite le domaine où le potentiel est constant, tandis qu'une taille réduite limite la probabilité de bloquer le chemin de conduction 1D du  $\text{Li}^+$ , permettant une plus haute densité de courant pour l'insertion/désinsertion. Des matériaux de structure olivine de deuxième génération ont été étudiés afin d'augmenter le potentiel de fonctionnement tout en conservant le mécanisme d'insertion en solution solide du LFP (*e.g.*  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ )[12].

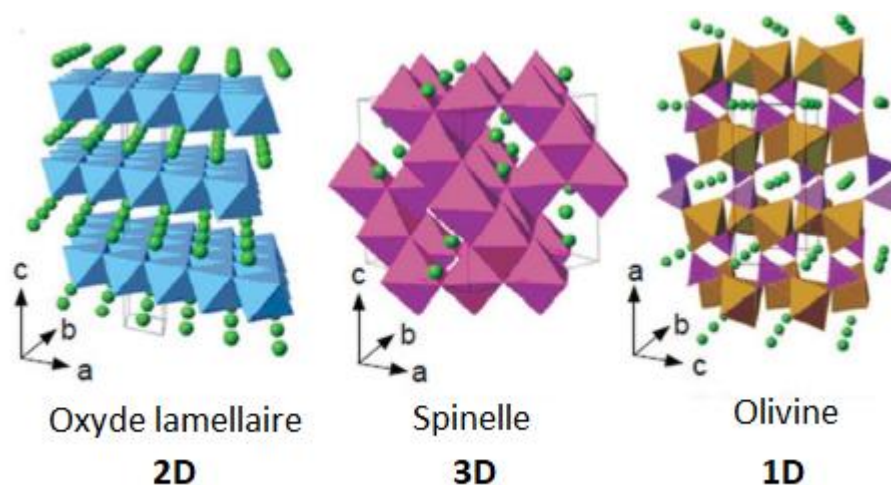


Figure 4 Structure cristallographique des trois catégories de matériaux d'insertion [21]

### Autres matériaux d'insertion

D'autres matériaux d'insertion ont été étudiés, mais concernent en général d'autres cations que  $\text{Li}^+$ . Pour les ions  $\text{Na}^+$  les structures NASICON (Na Super Ionic CONductor)[22] ont reçu beaucoup d'attention, notamment en raison de leur structure de type  $\text{Na}_x\text{M}_y\text{M}'_z(\text{PO}_4)_3$  permettant de faire varier le degré d'oxydation selon les métaux choisis (et donc pouvoir les utiliser aux deux électrodes et comme électrolyte)[23]. Cette structure a également des applications dans les batteries au lithium, comme électrolyte solide céramique (*e.g.*  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ). De même les matériaux d'électrodes à partir du Bleu de Prusse et Analogues (BPA) ont reçu beaucoup d'attention dernièrement, en particulier pour  $\text{Na}^+$  et les alcalino-terreux. Comme la structure NASICON, les BPA peuvent servir à la fois d'électrodes positive et négative, en adaptant leur structure de type  $\text{M}_x[\text{M}'_y(\text{CN})_6]_z$ [24].

#### II.1.b) Electrodes négatives

A la suite des incidents survenus sur les batteries de Moli Energy en 1989[25], le lithium métal a été abandonné en tant qu'électrode négative, en raison de sa tendance à former des dendrites lors du dépôt inhomogène du lithium métal. Cette croissance peut mener à un court-circuit et un échauffement soudain de la batterie, pouvant provoquer un feu ou une explosion de celle-ci. Il a fallu attendre 1991 pour le développement commercial par Sony de batteries au lithium avec du  $\text{LiCoO}_2$  comme électrode positive et du graphite comme électrode négative[26].

### Le Graphite

L'utilisation d'un système à deux électrodes d'insertion (« *rocking-chair* ») a été suggéré par M. Armand en 1972[27] avec notamment l'introduction de composés dérivés du graphite. Le graphite est connu pour permettre l'insertion de nombreux éléments entre ses plans graphitiques (*e.g.* métaux alcalins, alcalino-terreux, ...) nommés Composés d'insertion

du Graphite (CIG). En 1982, R. Yazami et Ph. Touzain ont démontré la possibilité d'insérer du lithium dans du graphite avec un électrolyte solide [28]. En 1983, Akira Yoshino a montré la possibilité d'utiliser du polyacétylène comme électrode négative[29], l'utilisation du graphite provoquant la décomposition du carbonate de propylène utilisé dans l'électrolyte liquide, s'intercalant entre les plans graphitiques et provoquant l'exfoliation des feuillets de graphène. La densité du polyacétylène étant limitée, Akira Yoshino a ensuite cherché à utiliser d'autres matériaux carbonés plus denses et ainsi montré qu'il était possible d'utiliser du graphite moins cristallisé (*soft carbon*) sans décomposer l'électrolyte[30]. Yazami et Touzain[31] ont ensuite montré en 1983 que l'utilisation d'éthylène carbonate en co-solvant dans l'électrolyte mène à la formation d'une SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) stable à la surface du graphite, empêchant l'intercalation de solvant entre les plans graphitiques et permettant l'insertion et désinsertion de lithium.

Le graphite permet l'insertion d'ions lithium avec plusieurs stades (i.e. nombre d'interplans entre chaque couche lithiée) jusqu'à une lithiation maximale à  $\text{LiC}_6$  pour 372 mAh/g théorique vers 0,1V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [32]. Lors des premières charges de la batterie, une partie de la quantité de lithium présent est consommée pour former une couche de passivation sur le graphite. Cette couche de passivation est primordiale pour le fonctionnement de la batterie, car la SEI bloque la réduction de l'électrolyte, retarde la croissance dendritique et prévient l'exfoliation du graphite par l'insertion de molécules de solvant, tout en permettant la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ . De nombreuses études se sont donc intéressées à la formation et la composition de cette SEI, en fonction de paramètres tels que la température, la densité de courant appliquée, la composition de l'électrolyte et la présence d'additifs. L'étude de la structure de cette SEI est complexe et l'impact de sa composition ainsi que sa formation sont toujours discutés aujourd'hui. En 1995, Peled *et al.*[33] ont proposé un premier modèle de SEI pour des électrodes de lithium métal et de graphite, modèle ayant évolué depuis grâce à de multiples méthodes de caractérisation *in-situ*, comme la spectroscopie photoélectronique X (XPS), la microscopie électronique à balayage avec spectroscopie de dispersion d'énergie (SEM-EDS), la diffraction des rayons X (DRX) ou plus récemment, la cryomicroscopie électronique [34][35].

## Titanates

L'oxyde de titane  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est, avec le graphite, une électrode d'insertion actuellement commercialisée. Ce matériau permet une très bonne réversibilité pour l'insertion/désinsertion de lithium avec une faible hystérésis en potentiel et permettant un fonctionnement à forte densité de courant. Toutefois ces bonnes performances sont limitées par la faible capacité théorique (175 mAh/g) et son haut potentiel (1,55 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Les ions  $\text{Li}^+$  ont un chemin de diffusion selon les sites tétraédriques de la spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et les sites octaédriques de la structure *rock-salt*  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [17], [36]. Ces phases sont, comme pour le cas du LFP, miscibles, ce qui donne un plateau pour le LTO. La variation volumique très faible et l'impossibilité d'y insérer des molécules de solvant (contrairement au graphite) en font un matériau très stable et avec un comportement électrochimique réversible même pour des densités de courant élevées (de 15000 à 20000 cycles avec une densité de courant de 3C[37]).

## Vanadates

Les vanadates ont été étudiés comme matériaux d'électrode positive par Tarascon *et al.* en 1997[38]–[40] mais n'ont pas été retenus en raison de leurs performances réduites. Récemment ces matériaux ont reçu une plus grande attention grâce aux progrès réalisés dans la synthèse et les performances obtenues par ces matériaux, en particulier comme électrode négative (environ 1000 mAh/g pour  $\text{CoV}_2\text{O}_6$  avec un potentiel entre 0,6 et 0,4V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )[41]. Les vanadates sont une famille de matériaux de type  $\text{M}_x\text{V}_y\text{O}_z$  avec  $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}$ . Le vanadium ayant des états d'oxydation de (II) à (V), il y a de nombreuses combinaisons possibles ayant chacune leur structure cristallographique et mécanisme électrochimique. Ces matériaux ont des mécanismes réactionnels encore aujourd'hui étudiés et ont la singularité de combiner deux des mécanismes connus : une insertion de  $\text{Li}^+$  et une conversion vers  $\text{Li}_2\text{O}$  (Figure 5). Les meilleures performances obtenues pour les vanadates à ce jour concernent le matériau  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , avec une capacité réversible de 2190 mAh/g après 750 cycles à 1 A/g[42]. Cependant, un désavantage certain de ces matériaux est l'augmentation croissante de la polarisation avec les cycles, étendant la plage de potentiel du matériau d'électrode négative à 2,5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  après 700 cycles.



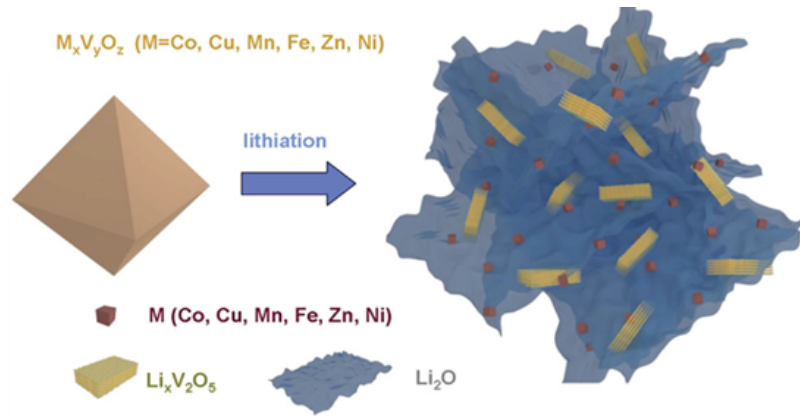


Figure 5 Mécanisme réactionnel pour la réduction de vanadates avec métal de transition

### II.1.c) Limites des électrodes d'insertion

Les matériaux d'insertion ont largement dominé le développement, ces dernières décennies, des batteries lithium-ion. Le graphite est le matériau de référence pour les électrodes négatives, étant le meilleur compromis entre sécurité, densité d'énergie, coût et réversibilité. Pour l'électrode positive, plusieurs matériaux sont utilisés aujourd'hui, le choix dépendant de l'application choisie. Ces dernières années, les densités d'énergies (massique et volumique) des batteries lithium-ion ont augmenté grandement, notamment grâce à des efforts d'optimisation sur la formulation d'électrodes (*e.g.* augmenter l'épaisseur de l'électrode positive ou réduire sa porosité), la réduction de la quantité d'électrolyte nécessaire ou la réduction de la quantité de matière inactive (collecteurs de courants et packaging)[43]. Toutefois ces améliorations ont leurs limites, augmenter davantage la densité d'énergie des batteries dépend des matériaux utilisés, leur capacité étant régie par la loi de Faraday (Équation 1).

Les matériaux d'insertion nécessitent une structure cristallographique capable d'accueillir les ions lithium, tout en leur laissant des chemins de diffusion. Les densités d'énergies massique et volumique des batteries lithium-ion sont donc limitées par le mécanisme d'insertion au sein des électrodes. Aujourd'hui les performances théoriques sont atteintes pour quelques matériaux (*e.g.* LFP) tandis que pour d'autres matériaux (LCO, LNO, LMO) des contraintes de structure limitent leur capacité à 50% de la capacité théorique (Figure 6).

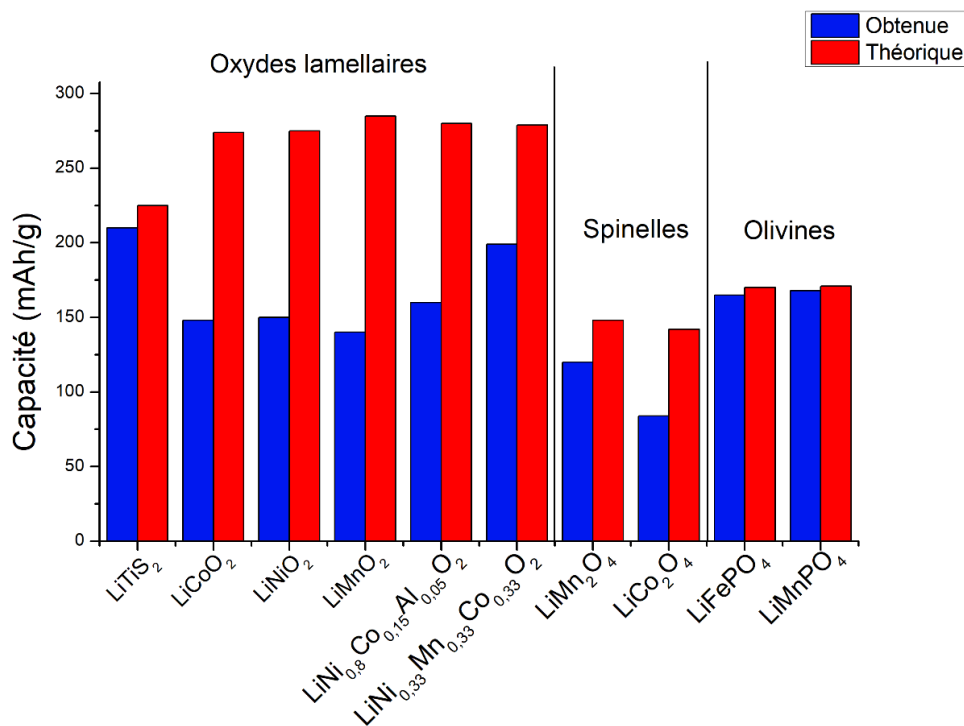


Figure 6 Capacités pratiques et théoriques de différents matériaux d'électrodes positives

[44]–[53]

## II.2) Nouvelles technologies

Afin d'augmenter la densité d'énergie accessible pour les batteries lithium, d'autres stratégies de stockage ont été étudiées. Pour limiter la quantité de matière nécessaire au stockage d'un ion  $\text{Li}^+$ , il faut soit réduire la masse des composés redox, soit augmenter la quantité de lithium stockée par composés redox. Les deux familles de matériaux étudiées dans ce sens sont les alliages et les matériaux de conversion.

### II.2.a) Les alliages

Le lithium a de bonnes affinités avec beaucoup de métaux et est parfois capable de former des alliages par contact mécanique à température ambiante (e.g. Li-Al, Li-In). Les alliages de lithium peuvent être utilisés comme électrode négative et ainsi offrir une plus

grande capacité que le graphite. Les alliages principalement étudiés comme matériaux d'électrode négative concernent les éléments du groupe IV, comme le silicium, l'étain et le germanium[54] ainsi que l'indium[55].

### *Lithium-silicium*

L'alliage lithium-silicium ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) a été le plus étudié en raison de sa très haute capacité théorique (4200 mAh/g) plus de dix fois celle du graphite[56]. La lithiation des particules de silicium suit un mécanisme cœur-coquille avec une croissance préférentielle orientée <110> à la surface des particules de Si cristallines[57], [58]. Cette croissance s'accompagne d'une forte expansion volumique (400%), pouvant mener à une fracturation des particules, une déconnexion entre le matériau actif et le carbone conducteur ou le collecteur de courant, ou une perte de matière active dans l'électrolyte et une destruction/reformation constante de la SEI. La perte de contact des particules de Si augmente la résistance interne de l'électrode, pouvant également provoquer un échauffement de cette dernière lors de l'application d'un courant. Afin de limiter les impacts négatifs de l'expansion volumique, des stratégies sont mises en œuvre comme la nano-structuration des particules initiales de Si, l'encapsulation (ou coating) des particules de Si dans des structures carbonées ou encore la maîtrise de la porosité de ces structures carbonées[56], [59]–[61].

### II.2.b) Les matériaux de conversion

Les matériaux de conversion sont la dernière catégorie de matériaux d'électrodes employés, découverts en 1997 par tarascon *et al.* [38]-[40]. Le mécanisme réactionnel de ces matériaux consiste à former une nouvelle espèce covalente avec le lithium ( $\text{LiX}$ ) à partir d'un composé initial ( $\text{MX}$ ) et d'un ion  $\text{Li}^+$  (Cf. Équation 4, Figure 7).

#### *Équation 4*

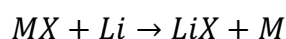




Figure 7 Mécanisme réactionnel et réversibilité des matériaux de conversion [62]

Les matériaux de conversion ont l'avantage de posséder une capacité théorique plus élevée que les matériaux d'insertion, en raison de la plus faible quantité de matière nécessaire au stockage d'ions (*e.g.*  $Li^+$ ). En revanche ces matériaux ont de multiples limitations affectant les performances électrochimiques et la réversibilité de ces derniers. Les matériaux de conversion souffrent d'une expansion volumique lors de la lithiation/dé-lithiation (*e.g.* environ 30% pour  $FeF_3$ ) pouvant mener à une perte de contact entre les particules et le collecteur de courant, une désintégration structurelle de l'électrode ou une diffusion d'espèces de conversion au sein de l'électrolyte. Les mécanismes de dégradation des électrodes de conversion sont nombreux et dépendants du matériau utilisé (Figure 8)[63]. Ces mécanismes restent aujourd'hui sujet à de nombreuses recherches afin d'améliorer les performances et la réversibilité de ces matériaux, les pistes les plus prometteuses étant la nano structuration des particules [54], [62], [64], [65] ou l'encapsulation de ces particules (dans une matrice carbonée conductrice, dans un polymère ou un isolant), afin de limiter les effets de l'expansion volumique et limiter la solubilité des espèces [66]–[70].

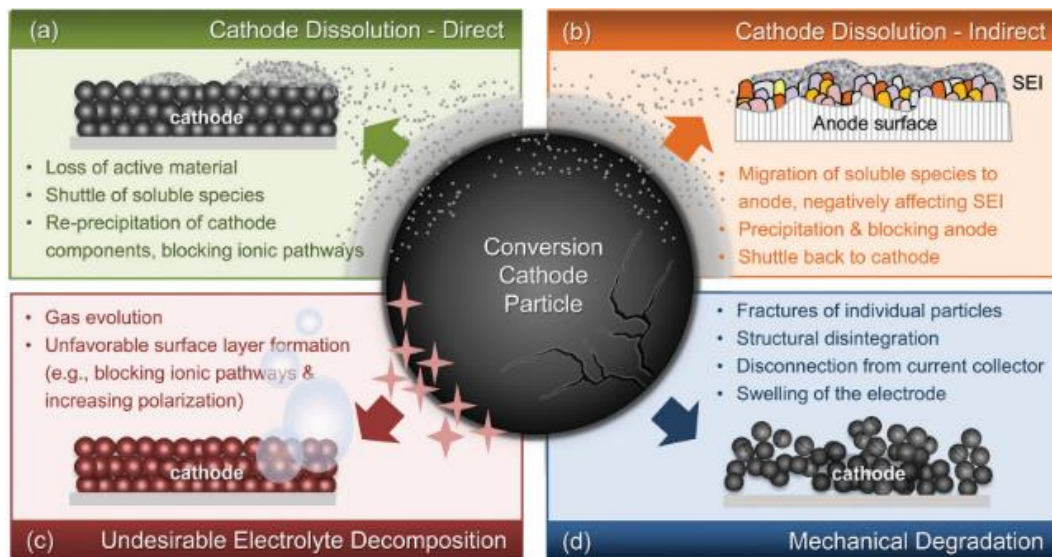


Figure 8 Mécanismes de dégradation observés pour les matériaux de conversion [63]

Les matériaux de conversion présentent en général une irréversibilité élevée entre la première réduction et les oxydations/réductions suivantes, en raison d'espèces de conversion formées devenues inactives. Le premier cycle (première réduction et première oxydation) de ces matériaux montre également une hystérèse plus élevée, due à une forte variation de la taille des particules entre l'état initial et la première réduction. Après cette réduction, le potentiel électrochimique est augmenté en raison d'un gain d'enthalpie libre lié à l'augmentation de la surface active [71]. Le premier cycle pour les matériaux de conversion est donc différent des cycles suivants, marqué par un potentiel plus bas et une capacité plus élevée.

Le choix de l'électrolyte est également un facteur important pour les performances et la réversibilité des matériaux de conversion. Les métaux de transition formés lors de la réduction ont souvent des tailles réduites (tailles nanométriques) et peuvent être responsables de la réduction électro catalytique de l'électrolyte utilisé. Amatucci *et al.* [72] ont montré en 2010 l'importance du choix du solvant pour le matériau de conversion  $\text{BiF}_3$ , où la présence de carbonates cycliques (PC ou EC) réduit les performances électrochimiques par rapport aux carbonates linéaires. Cette différence de performances provient de la réduction catalytique des carbonates cycliques en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en présence de nanoparticules de bismuth métallique.

Le matériau de conversion le plus étudié est le soufre, permettant d'atteindre une capacité spécifique théorique de 1675 mAh/g. La réduction de ce matériau se déroule en plusieurs étapes, passant de la structure annulaire de  $S_8$  à  $Li_2S$ , avec une première réduction pour former  $Li_2S_6$  vers 2,3V vs  $Li^+/Li$ , puis une seconde étape de réduction pour former les composés intermédiaires  $Li_2S_n$  entre 2,3 et 2,1 vs  $Li^+/Li$  et finalement la réduction complète pour former  $Li_2S$  à 2,1 V  $Li^+/Li$ . La matière active soufrée est soluble dans l'électrolyte, ce qui engendre plusieurs problèmes. Les polysulfures de lithium dissous peuvent diffuser au travers de l'électrolyte, corroder l'électrode négative de lithium métal et induire de l'autodécharge. De plus, si ces polysulfures réagissent jusqu'à former les composés  $Li_2S_2/Li_2S$ , ceux-ci peuvent se déposer sur l'électrode négative de lithium métal, passivant partiellement l'électrode. Il s'en suit une perte irréversible de matière active sur l'électrode négative. Enfin, la présence de polysulfures dissous dans l'électrolyte entraîne l'apparition d'un mécanisme de navette redox (Figure 9) et a pour conséquence une oxydation infinie et une perte progressive de capacité de la cellule [73], [74].

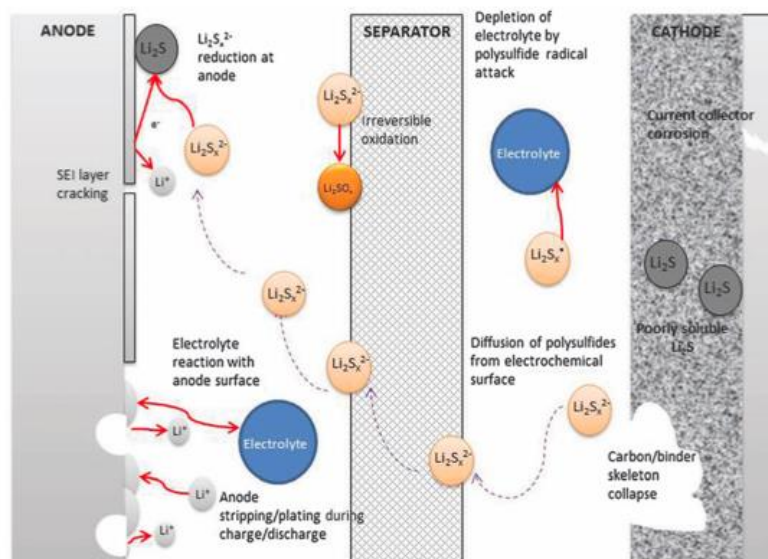


Figure 9 Navette redox du fait de la solubilité des polysulfures pour les électrodes de Li-S [73]

L'électrolyte utilisé pour le Li-S est composé de solvants de type éther, linéaires ou cycliques, avec le sel de lithium LiTFSI. Afin de limiter l'effet de navette redox des chaînes de polysulfures

dans l'électrolyte, plusieurs méthodes ont été étudiées. La principale stratégie pour améliorer les performances des batteries Li-S est la formation d'une structure d'accueil pour le soufre élémentaire, permettant de conserver les polysulfures dans la porosité du matériau. Ces structures d'accueil représentent une stratégie largement étudiée pour les matériaux de conversion, afin de s'adapter à la forte variation volumique et empêcher la perte d'espèces de conversion formées dans l'électrolyte. [75]–[77].

### Li – air

Une autre technologie de conversion très étudiée ces dernières années pour les batteries au lithium est le lithium-air. Ici les électrodes sont composées, théoriquement, de lithium métal à l'électrode négative et d'air à l'électrode positive. Toutefois, l'air étant considéré en large excès, la capacité théorique de cette technologie est définie comme celle du lithium métal, considéré limitant (*i.e.* 3860 mAh/g)[78]. Le design de ces batteries est donc en système ouvert, avec échange de gaz à l'électrode positive (Figure 10). Toutefois l'utilisation d'air « naturel » est limitée par sa composition, avec des quantités non négligeables de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ou N<sub>2</sub>, pouvant mener à la formation d'une couche de passivation sur l'électrode de lithium en présence de ces gaz (*e.g.* Li<sub>3</sub>N, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou LiOH)[79]. Les études en laboratoire sont donc menées en utilisant de l'O<sub>2</sub> pur à l'électrode positive.

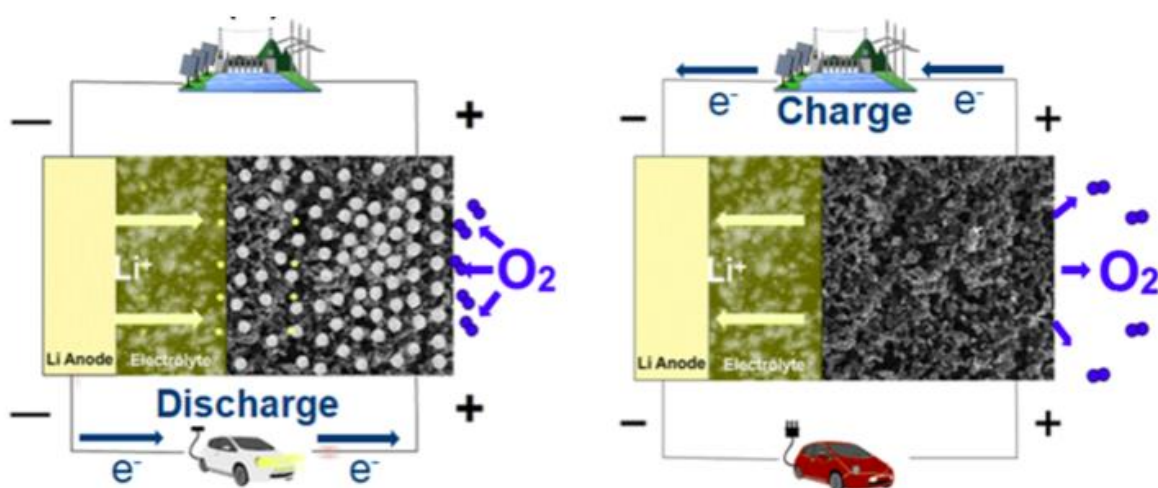


Figure 10 Schéma de principe d'une batterie Li-air en (à gauche) décharge ; (à droite) charge[78]

Le mécanisme réactionnel consiste en la réduction du O<sub>2</sub> gazeux (*ORR* pour *oxygen reduction reaction*) lors de la décharge, avec le mécanisme inverse (*OER* pour *oxygen evolution reaction*) lors de la charge. Différentes familles d'électrolytes ont été étudiées pour les batteries Li-air, avec des électrolytes non-aqueux et aqueux, formant des composés différents de conversion selon la composition de l'électrolyte[78], [80]. Ces dernières années les électrolytes non-aqueux ont été les plus étudiés, permettant une densité énergétique plus importante que les électrolytes aqueux, notamment en raison des produits finaux de conversion ayant une plus haute capacité spécifique[78].

Le développement de cette technologie connaît également des limitations liées à la réactivité chimique des espèces formées lors de la réaction de conversion. Dans le cas du lithium-air il s'agit en particulier du composé intermédiaire  $O_2^-$  formé lors de la formation du superoxyde de lithium LiO<sub>2</sub>. Chase *et al.*[81] ont montré par calculs de la densité fonctionnelle et des mesures de voltampérométrie cyclique et chromatographie en phase gazeuse couplée spectroscopie de masse, que plusieurs familles de solvants sont impactées par ce phénomène. C'est notamment le cas des carbonates ou des sulfoxydes, tandis que les solvants de type éther ou amides ne sont pas sujet à cette dégradation lors du fonctionnement des batteries lithium-air. L'adaptation de l'électrolyte est donc une des pistes privilégiées pour améliorer les performances des batteries lithium-air[79]–[81].



### II.3) Conclusion

Les matériaux de conversion les plus étudiés, le soufre et l'air, ont montré des performances intéressantes et un fort engouement leur est accordé. Toutefois, des limitations ont d'ores et déjà été observées. La forte expansion volumique de l'électrode de conversion peut provoquer la perte de contact électrique avec le collecteur de courant ou la fracture des particules la composant. Une des principales pistes de réponse aux limitations observées pour ces matériaux de conversion a été l'élaboration de matériaux actifs avec des structures pouvant contenir les matériaux de conversion formés.

Une autre piste permettant d'améliorer les performances de ces matériaux est de travailler sur la composition de l'électrolyte. En effet le mécanisme électrochimique de ces matériaux peut induire la formation de composés secondaires réactifs qui peuvent mener à la dégradation de l'électrolyte. Les technologies lithium-soufre et lithium-air ont par exemple montré leur incompatibilité avec les solvants carbonates, bien que ceux-ci soient les solvants couramment utilisés pour les électrodes d'insertion. De même, le sel de lithium ou le mélange de sels utilisé ont une influence sur les performances de ces matériaux de Le choix d'un électrolyte adéquat est donc primordial, surtout lorsqu'il s'agit de comparer des matériaux entre eux.

Bien que ces deux matériaux de conversion soient les plus étudiés, en raison de leur haute capacité spécifique, d'autres familles de composés de conversion sont à l'étude. C'est notamment le cas des halogénures ou chalcogénures de métaux de transition. Ces derniers ont une capacité spécifique plus faible que le lithium-air ou lithium soufre, mais pourraient présenter moins de désavantages que ces deux technologies. Ce sont donc cette famille de matériaux qui a retenu notre intérêt pour cette étude.



métal, une forte variation de l'enthalpie libre [82]. La forte ionicité de cette liaison métal-fluor a pour effet d'augmenter le potentiel redox du couple électrochimique par rapport aux autres halogénures, via l'équation :

$$\Delta G = -nFE$$

Pour un même métal de transition, le fluor permet d'obtenir les potentiels redox les plus élevés par rapport à d'autres ligands non halogénés (Tableau 1).

Tableau 1[83]

Ligand Métal	Composé (potentiel du plateau vs Li <sup>+</sup> /Li)				
	O	S	N	P	F
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,8V)	FeS <sub>2</sub> (1,5V)	Fe <sub>3</sub> N (0,7V)	FeP <sub>2</sub> (0,3V)	FeF <sub>3</sub> ( <b>2V</b> )
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,2V)	CrS (0,85V)	CrN (0,2V)		CrF <sub>3</sub> ( <b>1,8V</b> )
Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (1,1V)	CoS <sub>2</sub> (1,65V)	CoN (0,8V)	CoP <sub>3</sub> (0,3V)	CoF <sub>2</sub> ( <b>2,2V</b> )
Ni	NiO (0,6V)	NiS <sub>2</sub> (1,6V)	Ni <sub>3</sub> N (1V)	NiP <sub>3</sub> (0,7V)	NiF <sub>2</sub> ( <b>1,9V</b> )
Cu	CuO (1,4V)	CuS (2V)		CuP <sub>2</sub> (0,7V)	CuF <sub>2</sub> ( <b>3V</b> )

Un autre aspect à prendre en compte lors du développement d'une technologie d'électrode est l'abondance naturelle des matériaux utilisés. Le fluor n'est pas un matériau considéré comme critique, il est 30 fois plus abondant que le lithium, 5 fois plus que le nickel et 8 fois plus que le cuivre. C'est également l'halogénure le plus abondant dans la croûte terrestre, en faisant un matériau de choix pour les halogénures métalliques, le fer est ainsi le 4<sup>ème</sup> élément le plus abondant du tableau périodique dans la croûte terrestre après l'oxygène,

le silicium et l'aluminium (Figure 12)[63]. C'est de plus un élément non toxique, contrairement au Co(II) ou Mn(II) par exemple.

Abundance, price & toxicity																																			
H 1.52E-3 1.8-5.5 Danger																	He 5.5E-9 Warning																		
Li 1.80E-5 10 Danger 1000	Be 2.00E-6 Danger 0.496	<b>Values</b> <b>S</b> → Element 3.40E-4 → Fraction of Earth's Crust 0.04-0.15 → 5 Year Price Range (USD lb <sup>-1</sup> ) Warning → GHS signal word LD50 LC50 → Toxicity										<b>Colors</b> ■ Used mostly in Intercalation Cathodes ■ Used mostly in Conversion Cathodes ■ Used in Both Types of Cathodes ■ Potentially suitable for Conversion Cathodes				B 9.00E-6 Warning 650	C 1.80E-3 0.2-1.5 Warning >1440	N 1.90E-5 Warning	O 4.55E-1 none	F 5.44E-4 Danger	Ne 3E-9 Warning														
Na 2.27E-2 100-300 Danger	Mg 2.78E-2 1-1.5 Danger	Al 8.00E-2 0.6-1.3 Warning 0.12	Si 2.72E-1 0.5-2.0 Warning 3160	P 1.12E-3 Warning 33.2	S 3.40E-4 0.04-0.15 Warning >2000 866	Cl 1.26E-4 0.5-2.0 Danger 0.014	Ar 1.5E-6 Warning	K 1.84E-2 Danger	Ca 4.68E-2 Danger	Sc 2.50E-5 Danger	Ti 6.32E-3 2-4 none	V 1.36E-4 9-16 Warning	Cr 1.22E-4 0.7-1.4 Warning	Mn 1.06E-3 1.5-3.5 9000 Danger	Fe 8.2E-2 0.1-0.25 30000 Danger	Co 2.90E-5 10-24 6171 Danger	Ni 9.90E-5 5-13 1.3 Danger	Cu 6.80E-5 2-4.5 none Warning 0.45	Zn 7.60E-5 0.7-1.2 Warning	Ga 1.90E-5 Danger	Ge 1.50E-6 Danger	As 1.80E-6 0.5-1.0 15-25 145 9.9	Se 5.00E-8 15-25 6700 -7.8 2800 1.0	Br 2.5E-6 1-2 Danger	Kr 1.5E-10 Warning										
Rb 7.88E-5 1200 Danger	Sr 3.84E-4 Danger	Y 3.10E-5 Danger	Zr 1.62E-4 >5000 Danger	Nb 2.00E-5 15-25 5-19 >5000 800 Danger	Mo 1.20E-6 5-19 >5000 800 none	Tc	Ru 1.0E-10 1.2k-9k Danger	Rh 1.0E-10 Danger	Pd 1.5E-8 Danger	Ag 8.00E-8 188-720 None >5000	Cd 1.60E-7 0.5-2.5 2330 0.001 Danger	In 2.40E-7 5k-16k Warning	Sn 2.10E-6 6-15 Warning >2000	Sb 2.00E-7 3-7 Warning -8.3 83	Te 1.00E-9 55-200 Danger	I 4.60E-7 10-20 14000 Danger	Xe 2E-11 Warning	Cs 6.60E-5 1700 Danger	Ba 3.90E-4 Danger	Lu 5.6E-7 Danger	Hf 2.80E-6 Danger	Ta 1.70E-6 Warning	W 1.20E-6 11-25 >2000 Danger	Re 7.0E-10 Danger	Os 5.00E-9 Danger	Ir 1.00E-9 Danger	Pt 1.00E-8 Danger	Au 4.00E-9 14k-27k None Danger <27 0.16	Hg 8.00E-8 Danger <27 0.16	Tl 7.00E-7 21 Danger	Pb 1.30E-5 0.7-1.35 Warning 2.22000	Bi 8.00E-9 8-12 None	Po	At	Rn

Figure 12 Abondance, prix et toxicité des éléments pouvant être utilisés dans les matériaux de conversion[63]

Il existe deux fluorures de fer étudiés comme matériau de conversion pour batteries au lithium. Le Fe(II)F<sub>2</sub> permet une réactions électrochimiques à deux électrons, pour une conversion vers Fe(0) + 2LiF, soit une capacité spécifique de 571 mAh/g. Le Fe(III)F<sub>3</sub> permet, grâce à l'état d'oxydation +3 du fer, de travailler avec trois électrons pour une capacité spécifique de 713 mAh/g. C'est donc ce dernier qui semble le plus intéressant en termes de performances.

Le FeF<sub>3</sub> a donc, une des capacités spécifiques les plus élevées des halogénures métalliques, un potentiel élevé pour le couple Fe(III)/Fe(II) en raison de la présence du fluor fortement électronégatif et ne présente pas de contrainte en terme d'abondance naturelle. Ce matériau semble donc être un candidat idéal pour les matériaux de conversion.

## IV) Le fluorure de fer (III)

Le  $\text{FeF}_3$  est un solide, principalement cristallin bien qu'ayant été synthétisé sous une forme amorphe[84], antiferromagnétique[85] et connu pour être fortement hygroscopique[86]. Il trouve quelques applications dans des domaines divers en tant qu'additif comme la lubrification de pièces tournantes[87] ou la combustion[88], [89]. Toutefois, il est surtout connu pour sa formation non désirée dans les aciers au contact d'agents fluorant[90]. Il a, ces dernières années, connu un engouement certain comme matériau d'électrodes positives pour batteries au lithium ou au sodium.

### IV.1) Synthèses et structures

Le  $\text{FeF}_3$  cristallin existe sous différents polymorphismes, issus de différentes voies de synthèse ou avec différents traitements thermiques. Les trois polymorphismes les plus utilisés sont la phase pyrochlore ( $\text{pyr-FeF}_3$ )  $\text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [91], la phase Hexagonale Tungsten Bronze ( $\text{HTB-FeF}_3$ )  $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ [92] et la phase rhomboédrique  $\text{FeF}_3$ [93]. Parmi ces trois phases, les phases  $\text{pyr-FeF}_3$  et  $\text{HTB-FeF}_3$  contiennent de l'eau zéolitique issue de la synthèse hydrothermale. Seule la phase rhomboédrique est anhydre, ce qui lui confère un gain en capacité spécifique par rapport aux phases hydratées. De plus c'est cette dernière qui est stable thermodynamiquement, les deux phases hydratées pouvant subir des transitions de phases irréversibles en température.

La phase pyrochlore est la moins stable en température, à  $243^\circ\text{C}$  cette dernière va perdre une partie de son eau de structure et va être convertie de manière irréversible vers la phase plus stable HTB[94]. Toutefois cette dernière va également perdre l'eau de structure restante pour former une phase non hydratée qui est convertie, de manière irréversible en phase rhomboédrique à  $394^\circ\text{C}$ [94].

Les phases hydratées, moins stables que la phase rhomboédrique, ont également comme caractéristiques d'avoir un volume de maille supérieur, de  $1130 \text{ \AA}^3$  ( $Z=16$ ) pour la phase pyrochlore,  $710 \text{ \AA}^3$  ( $Z=12$ ) pour la phase HTB contre  $310 \text{ \AA}^3$  ( $Z=6$ ) pour la phase rhomboédrique[95]. Cet élargissement de la structure s'accompagne de sites vacants pour les

phases hydratées, permettant une meilleure insertion de métaux alcalins dans ces structures[95], cependant la conversion vers  $\text{Fe}^0$  est affectée par la présence d'eau dans ces phases, comme montré par Li *et al.*[96] ainsi l'absence d'eau dans la structure HTB améliore grandement les performances électrochimiques.

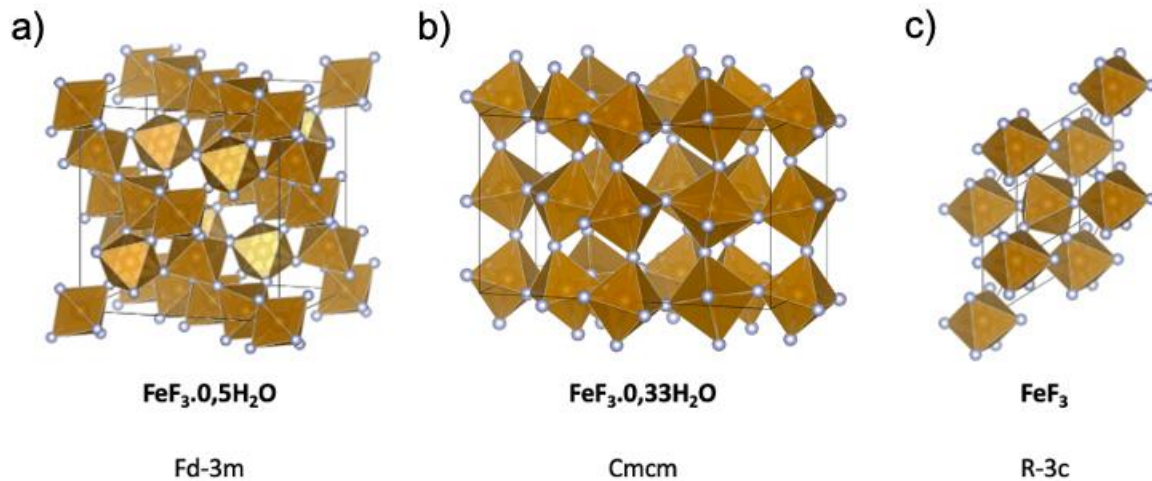


Figure 13 Structures du  $\text{FeF}_3$  (a) pyrochlore ; (b) HTB ; (c) Rhomboédrique

Afin d'accéder à de meilleures capacités théoriques et expérimentales[96], la phase rhomboédrique semble la plus adaptée, étant également la plus stable thermodynamiquement. Toutefois, cette phase non hydratée ne peut pas être synthétisée par des voies de synthèses couramment employées pour le  $\text{FeF}_3$ , les synthèses hydrothermales ou solvothermales. Ces synthèses utilisent des précurseurs de fer (usuellement  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) avec un agent fluorant ( $\text{HF}$  ou  $\text{NH}_4\text{F}$ ), les fluorures de fer sont ensuite obtenus par précipitation[97].

L'obtention de la phase rhomboédrique de  $\text{FeF}_3$  par recuit à haute température a pour conséquence la formation de particules fortement cristallisées et de plus grandes tailles. Cet aspect est un frein au potentiel électrochimique du  $\text{FeF}_3$ , étant par nature très isolant. Il est donc nécessaire afin de réduire la taille des particules et d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode, de former un composé d'un matériau conducteur avec le  $\text{FeF}_3$ . Il

s'agit en général d'un composé de carbone et de  $\text{FeF}_3$  obtenu par co-broyage[98], [99]. Une grande quantité de matériau conducteur (>15 wt%) est donc requise afin de réduire la taille initiale des particules de  $\text{FeF}_3$  tout en empêchant la formation de particules plus grosses lors de l'étape de co-broyage[98].

Une autre voie de synthèse du  $\text{FeF}_3$  anhydre, développée par Guérin *et al.*[100], est la fluoration directe solide-gaz (Figure 14). Ici un précurseur de fer ( $\text{FeSi}_2$ ) est fluoré directement sous flux dynamique de gaz  $\text{F}_2$ , permettant, contrairement aux synthèses solvothermales et hydrothermales, l'obtention de la phase anhydre de  $\text{FeF}_3$ . Cette fluoration nécessite une température inférieure à celle d'un recuit pour obtenir la phase rhomboédrique du  $\text{FeF}_3$ , et permet l'obtention d'un corps pur. De plus Delbegue *et al.*[93], [100] ont montré que le précurseur  $\text{FeSi}_2$  permet l'obtention d'un matériau poreux, en raison de la formation de  $\text{SiF}_4$  gazeux lors de la fluoration, améliorant ainsi la surface électro-active.

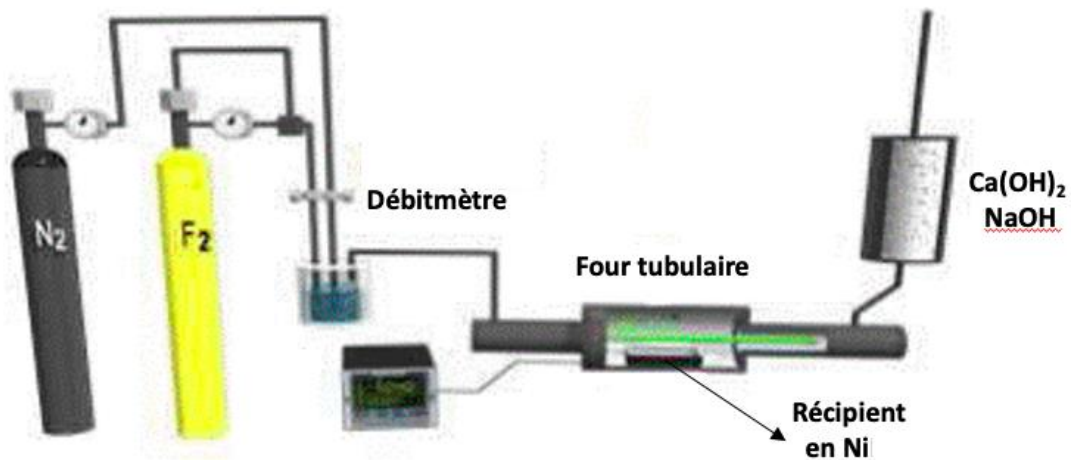


Figure 14 Montage expérimental de synthèse par fluoration directe au gaz  $\text{F}_2$  [100]

Cette voie de synthèse a donc été privilégiée pour cette étude, permettant d'obtenir un matériau pur du polymorphisme d'intérêt électrochimique (*i.e.* la phase rhomboédrique anhydre) et ayant une morphologie intéressante.

## IV.2) Mécanisme réactionnel

### IV.2.a) Mécanisme d'insertion

Le mécanisme de réduction du  $\text{FeF}_3$  permet d'échanger 3 électrons pour une capacité spécifique théorique de 713 mAh/g pour former  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$ . Badway *et al.*[101] ont été les premiers en 2003 à considérer le  $\text{FeF}_3$  comme matériau de conversion pour batteries au lithium. Ils ont prédit le comportement en réduction de ce matériau comme une succession de deux mécanismes : un premier mécanisme d'insertion entre  $\text{Fe}(\text{III})$  et  $\text{Fe}(\text{II})$  suivi d'un mécanisme de conversion entre  $\text{Fe}(\text{II})$  et  $\text{Fe}(0)$ . Ce constat vient de la présence de deux pseudos-plateaux à 3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et 1,5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , indiquant la présence de deux couples redox pour cette réduction à trois électrons. Le premier mécanisme d'insertion était en fait déjà connu, ayant été reporté par Arai *et al.*[102] en 1997 (Figure 15).

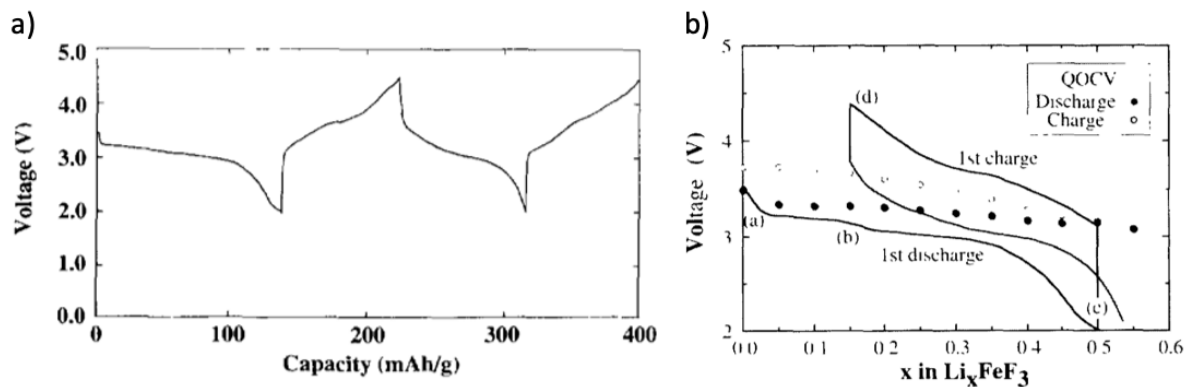
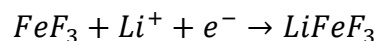


Figure 15 Premiers résultats électrochimiques obtenus par Arai *et al.* [102]

Ces premiers résultats sur l'insertion de lithium entre  $\text{Fe}(\text{III})$  et  $\text{Fe}(\text{II})$  ont montré une irréversibilité au premier cycle, puis une stabilisation de la capacité les cycles suivants. Ce premier résultat ne permettait d'obtenir lors de la première réduction que la moitié de la capacité théoriquement. Ce mécanisme d'insertion a par la suite été étudié plus en détail, en particulier pour les polymorphismes pyrochlore et HTB, possédant une structure plus adéquate à l'insertion, sans s'intéresser au mécanisme de conversion. En effet cette première réduction à 1 électron permet de récupérer une capacité spécifique de 237mAh/g, soit bien supérieure aux 170 mAh/g du matériau  $\text{LiFePO}_4$  pour un potentiel redox comparable, ce qui a motivé les recherches sur ce sujet.





L'optimisation des électrodes, notamment via le co-broyage du matériau actif avec un matériau conducteur, a permis d'améliorer ces performances, jusqu'à obtenir 100% de la capacité théorique au premier cycle, mais toujours avec une irréversibilité sur les premiers cycles[103].

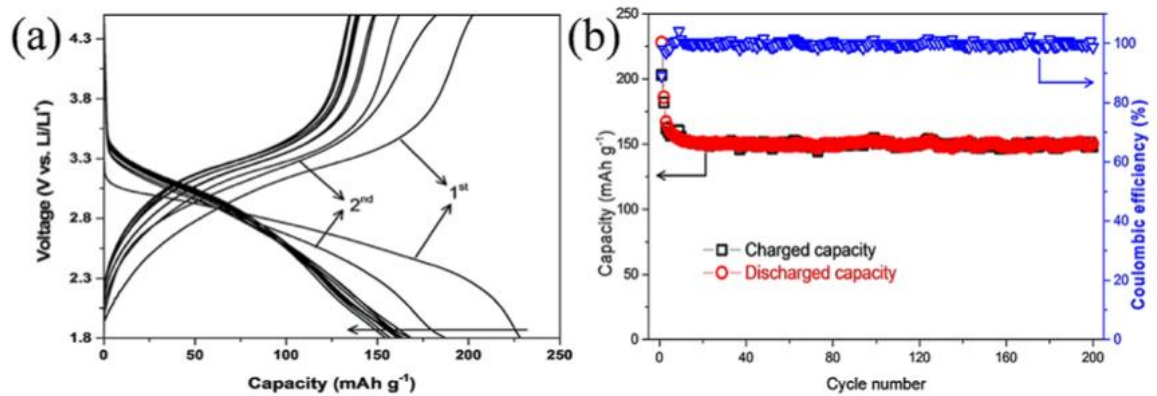


Figure 16 Résultats électrochimiques obtenus par Ali *et al.* [103] pour pyr-FeF<sub>3</sub> dopé Co

Badway *et al.*[101] ont prédit que cette insertion de lithium dans la structure R-3c avec les octaèdres FeF<sub>6</sub> partageant leurs sommets, donne lieu à une structure Li<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub> dans un groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm avec les octaèdres partageant les côtés. Yang *et al.*[104] ont calculé par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) l'existence de quatre phases lithiées Li<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub> stables, pour x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1 (Figure 17) dans ce groupe d'espace, semblant confirmer les prédictions de Badway *et al.*[101].

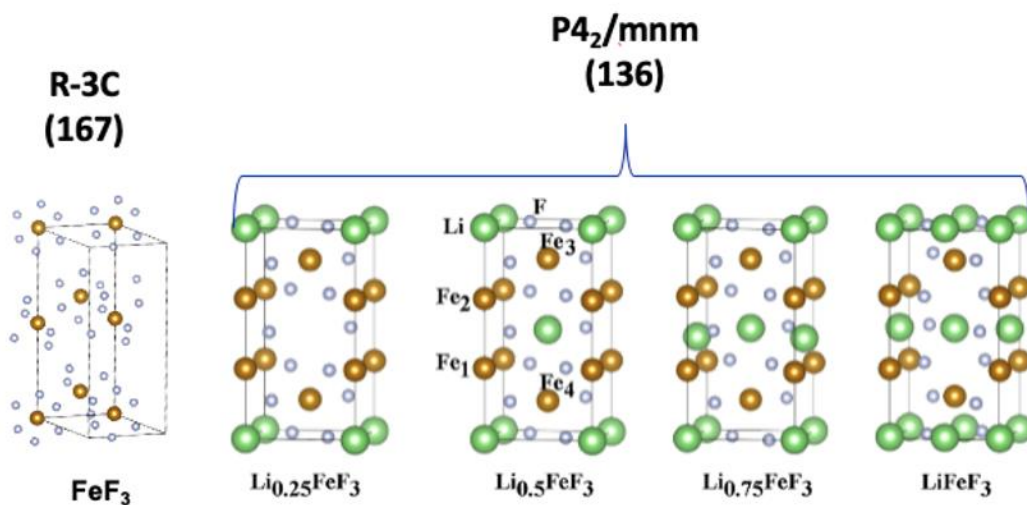


Figure 17 Mécanisme d'insertion à un électron proposé par Badway *et al.* [101]

Cependant, en 2008, Doe *et al.*[105] ont calculé par DFT l'existence d'une multitude de phases d'insertion topotactique  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_3$  dans un groupe d'espace R3c, pouvant exister lors de la réduction du  $\text{FeF}_3$ . Ils ont également déterminé que les phases  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  avec  $x > 0,5$  peuvent être métastables et mener à la formation d'autres composés fluorés plus stables thermodynamiquement, comme le  $\text{FeF}_2$  dans un groupe d'espace  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ . Ce mécanisme à un électron pourrait donc être composé d'une succession d'insertion jusqu'à  $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ , puis une conversion vers  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$  (Figure 18).

L'existence d'une phase d'insertion topotactique de lithium dans  $\text{FeF}_3$  dans un groupe d'espace R3c a ensuite été mise en évidence expérimentalement par Yang *et al.*[106] en 2013 par spectroscopie d'absorption des rayons X *in-situ*. Une valeur maximale de  $\text{Li}_{0,92}\text{FeF}_3$  a été déterminée dans leurs conditions expérimentales et a permis de déterminer les paramètres de maille de cette structure, jusque-là non répertoriée. Ces résultats semblent donc concorder avec les calculs de Doe *et al.*[105], sans prendre en compte la métastabilité des phases  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  avec  $x > 0,5$ .

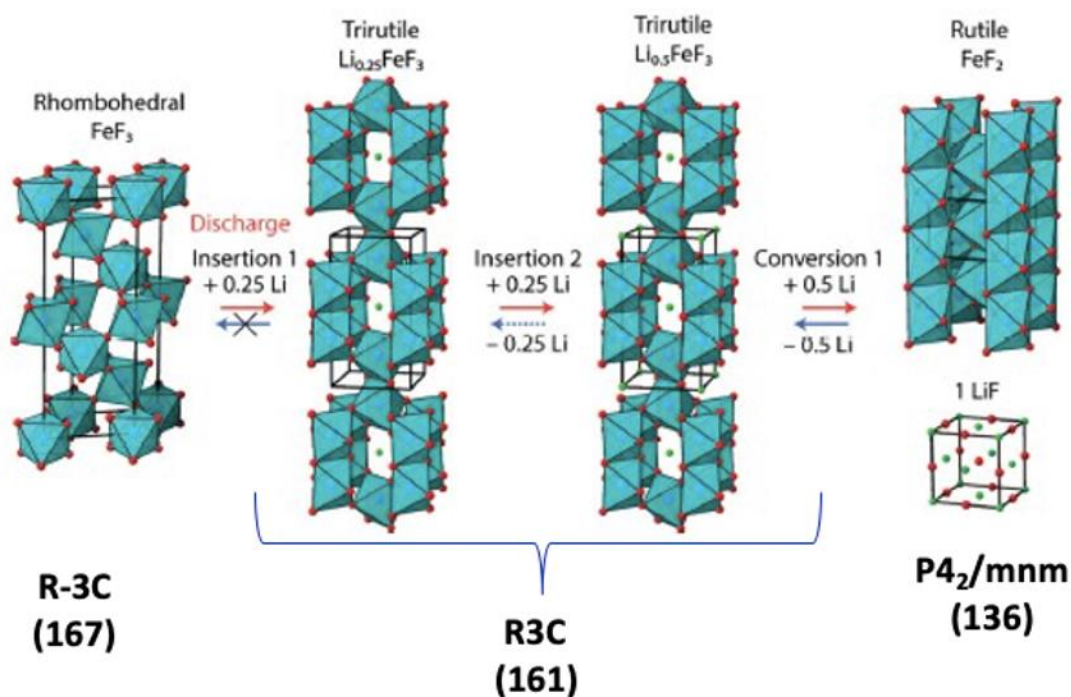


Figure 18 Mécanismes d'insertion puis de conversion proposés par Doe *et al.*[105]

Il existe donc deux principaux mécanismes réactionnels pour la réduction de Fe(III) vers Fe(II) pour le matériau  $\text{FeF}_3$ . Ces mécanismes sont toujours discutés aujourd'hui dans la littérature, l'identification de ces différentes phases étant complexe.

#### IV.2.b) Conversion vers Fe(0)

La conversion des phases Fe(II) obtenues après une première réduction à un électron, vers la phase Fe(0) ne fait en revanche pas débat dans la littérature, tout le monde s'accorde sur le fait que la conversion de Fe(II) vers Fe(0) forme des nanoparticules de fer, entourées d'une matrice de LiF amorphe (Figure 19)[107]. La présence de LiF isolant dans l'électrode affecte la polarisation de cette dernière, par rapport à une électrode n'ayant pas encore été réduite jusqu'à Fe(0). Cette différence de polarisation d'électrode est responsable d'une forte hystérésis entre la réduction et l'oxydation de ce matériau[108]. Le design de l'électrode ou l'optimisation de la microstructure des particules de matériau actif sont donc des pistes permettant de réduire cette hystérésis et ainsi améliorer les performances du matériau  $\text{FeF}_3$ .

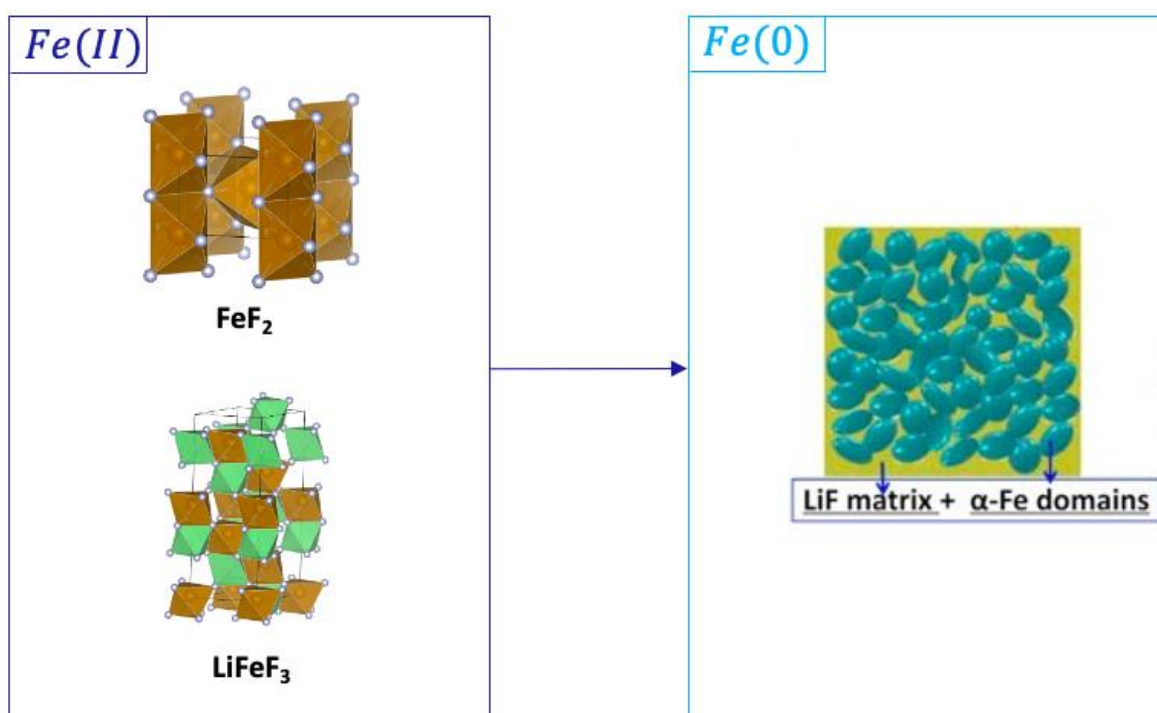


Figure 19 Mécanisme de conversion de Fe(II) vers Fe(0) avec formation de LiF amorphe

#### IV.2.c) L'oxydation depuis Fe(0)

L'oxydation du Fe(0) + 3 LiF, obtenue en fin de réaction, est sensée, si les mécanismes redox observés en réduction sont réversibles, passée par deux états d'oxydation : Fe(II) et Fe(III). Comme pour la réduction, les mécanismes proposés par Badway *et al.*[101] et calculés par Doe *et al.*[105] divergent (Figure 20).

Le mécanisme proposé par Badway *et al.*[101] en 2003 suggère une oxydation des nanoparticules de Fe(0) vers une structure tétragonale de FeF<sub>2</sub> dans un groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm. En effet, Badway *et al.* ont observé qu'après une première réduction, les cycles suivants, tant en réduction qu'en oxydation sont très similaires au comportement électrochimique du FeF<sub>2</sub>.

Pour Doe *et al.*[105], l'oxydation à partir de Fe(0) + 3 LiF passe par la formation successive de trois phases, Li<sub>15/8</sub>Fe<sub>3/8</sub>F<sub>3</sub> ; Li<sub>3/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>F<sub>3</sub> et Li<sub>3/4</sub>Fe<sub>3/4</sub>F<sub>3</sub>, de structures respectives spinelle, ilménite et rutile, avant de former finalement une structure trirutile défectueuse, dans un groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm. Cette phase est en pratique proche structurellement de FeF<sub>2</sub>, mais fait davantage sens pour Doe *et al.*[105] car sa formation fait intervenir davantage d'électrons et permet d'expliquer la capacité récupérée en oxydation.

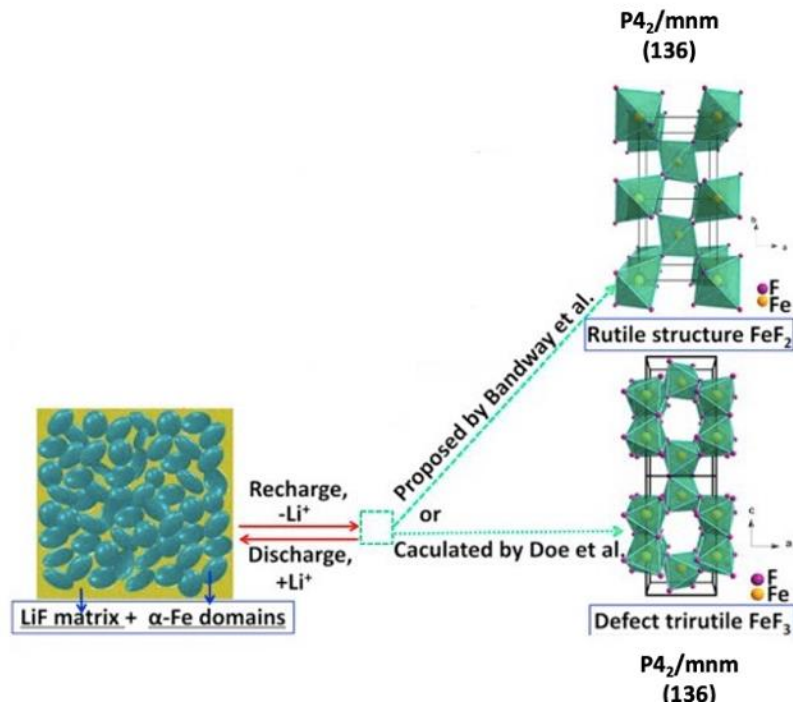


Figure 20 Mécanismes de conversion en oxydation, proposés par Badway *et al.*[101] et proposés par Doe *et al.*[105]

Pour la conversion du matériau en oxydation, il existe, comme pour la réduction, différents mécanismes réactionnels discutés dans la littérature. Les nombreuses phases  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_3$  calculées par Doe *et al.*[105] et la proximité des groupes d'espaces des différentes phases entrant dans les mécanismes réactionnels rendent complexe l'étude du mécanisme réactionnel du matériau  $\text{FeF}_3$ , et restent aujourd'hui un sujet de débat pour ce matériau. Récemment l'étude du mécanisme du  $\text{FeF}_3$  a été revisitée par Grey *et al.*[109] en couplant des calculs DFT avec de la diffraction des rayons X *PDF* (Pair Distribution Fonction) *ex-situ*. Leurs résultats semblent indiquer l'existence des deux mécanismes, proposés par Badway *et al.* et calculés par Doe *et al.* avec à la fois l'existence de phase  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_3$  dans un groupe d'espace  $R3c$ , ainsi que l'existence de la phase  $\text{FeF}_2$  du groupe d'espace  $P4_2/mnm$ . L'élucidation du mécanisme réactionnel du  $\text{FeF}_3$  ne semble donc pas totalement finalisée pour le moment.

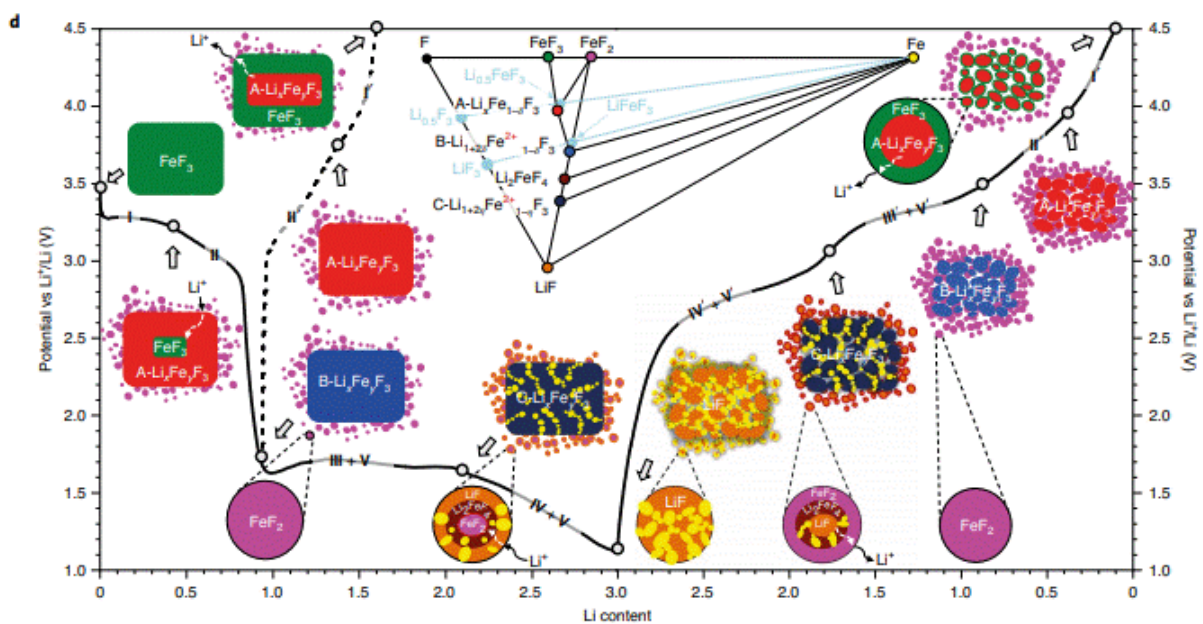


Figure 21 Evolution des phases de fluorures de fer selon le profil galvanostatique déterminée par Grey *et al.* [109]

#### IV.3) Améliorations des performances électrochimiques

Indépendamment du mécanisme réactionnel suivi, de nombreuses études se sont appliquées à améliorer les performances du matériau de conversion  $\text{FeF}_3$ . Les principales pistes d'amélioration essayent de répondre aux problématiques de ce matériau de conversion : la faible conductivité, les variations morphologiques pendant le fonctionnement

électrochimique, les réactions indésirables avec l'électrolyte ou la forte hystérésis entre l'oxydation et la réduction[110].

Comme pour les matériaux de conversion des systèmes lithium-soufre et lithium air, la formation de l'électrode joue un rôle important dans l'amélioration des performances du  $\text{FeF}_3$ . Comme cité plus haut, une piste privilégiée pour ce matériau, très isolant, est la réduction de la taille des particules de la matière active, en général par co-broyage avec un conducteur [99], [111]. Une autre méthode consiste à directement synthétiser le  $\text{FeF}_3$  sur une matrice conductrice, comme montré par Chung *et al.*[112] avec la synthèse in-situ de  $\text{FeF}_3$  sur feuillets de graphène. Ce contact privilégié entre le graphène conducteur et le  $\text{FeF}_3$  a permis d'améliorer les performances électrochimiques, notamment en termes de densité de courant. Cette stratégie a été améliorée à plusieurs reprises, en synthétisant in-situ le  $\text{FeF}_3$  dans diverses matrices carbonées (*e.g.* oxyde de graphène réduit[113], [114], nanofils[115] ou nanosphères[116] de carbone, ou autres conducteurs comme  $\text{MoS}_2$ [117] ou  $\text{V}_2\text{O}_5$ [98]). Ces incorporations de  $\text{FeF}_3$  de taille nanométrique à dans une matrice conductrice (Figure 22) ont également l'avantage d'augmenter la surface active du matériau actif et ainsi améliorer les performances en densité de courant, ce qui était également un frein au développement de ce matériau. Pour des structures encapsulant le matériau actif[101], [115], [116], [118], la matrice conductrice peut également confiner les espèces de conversion formées lors des réactions électrochimiques, limitant ainsi leur diffusion dans l'électrolyte. L'amélioration de la synthèse du  $\text{FeF}_3$  par nanostructuration et/ou intégration dans une matrice conductrice permet donc de répondre à quelques problématiques de ce matériau, comme la faible conductivité, les variations morphologiques ou la forte hystérésis. L'optimisation de ces structures permet également d'augmenter la capacité surfacique de ces électrodes, généralement limitée par la grande quantité de carbone nécessaire à la bonne conductivité[110].

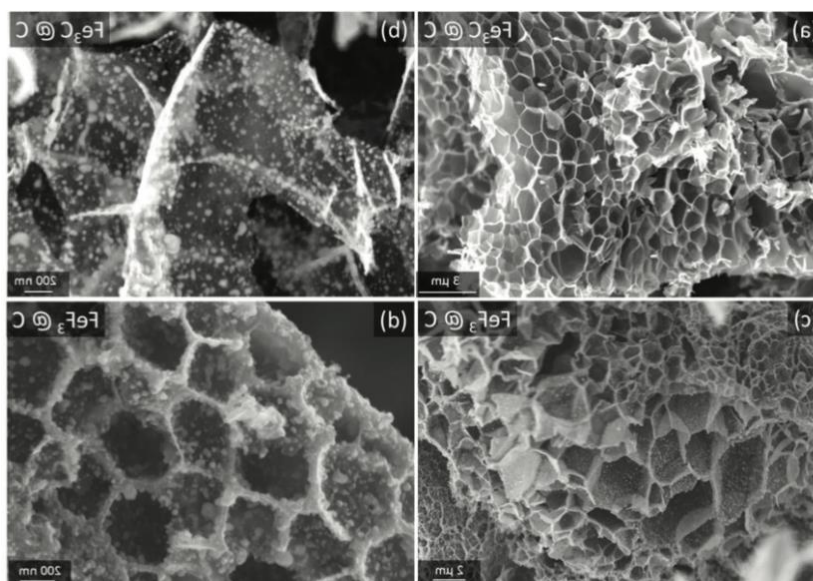


Figure 22  $\text{FeF}_3$  intégré à une structure de carbone en trois dimensions en nid d'abeille [119]

Tableau 2 Performances de différentes stratégies de structuration d'électrodes

Matériau	Performances				
	Courant (D/x)	Capacité (mAh/g)	Après $n$ cycles	Fenêtre électrochimique	Ref.
$\text{FeF}_3/\text{C}/\text{rGO}$	7h	220	200	1-4V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[113]
$\text{FeF}_3/\text{C}$	100h	250	100	1,5-4,5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[111]
$\text{FeF}_3$ enveloppé graphène	7h	155	100	1,5-4,5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[112]
$\text{FeF}_3/\text{rGO}$	0,7h	146	50	1,7-4,5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[114]
$\text{FeF}_3@\text{C}$	0,6h	164	1000	2-4,5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[119]
$\text{FeF}_3 - \text{CNF}$	7h	550	400	1-4V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[115]
$\text{FeF}_3\text{-CNS}$	0,35h	115	50	1,7-4V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[116]
$\text{FeF}_3/\text{MoS}_2$	10h	170	30	2-4,5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[117]
$\text{FeF}_3/\text{V}_2\text{O}_5$	10h	219	30	2-4,5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}$	[98]

Ces différentes stratégies permettent donc un gain considérable en performances pour le matériau  $\text{FeF}_3$ . Cependant il devient difficile de comparer ces différentes technologies, tant

les paramètres peuvent varier entre chaque étude, comme : la voie de synthèse, la fenêtre de potentiel utilisée, la densité de courant, le chargement surfacique de l'électrode ou l'électrolyte utilisé (Tableau 1)[110].

Une autre piste pouvant permettre un gain en performance du matériau  $\text{FeF}_3$  est, comme pour le lithium-soufre et lithium-air, l'adaptation de l'électrolyte utilisé. Cette piste a dans un premier reçu moins d'attention, mais a connu certains développements ces dernières années.

L'adaptation de l'électrolyte au matériau  $\text{FeF}_2$  a en particulier retenu l'attention du groupe de Gleb Yushin[120], qui ont montré que pour ce matériau la composition de l'électrolyte peut avoir un grand impact sur la réversibilité du système. En particulier le choix du solvant ou du sel influence l'interface entre l'électrode positive et l'électrolyte, par le mécanisme de formation d'une CEI. Ils ont montré que l'utilisation du sel LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl imide) à la place du  $\text{LiPF}_6$  permet la formation d'une CEI stable et homogène sur les particules de  $\text{FeF}_2$  et ainsi améliorer la réversibilité de ce matériau. La formation d'une CEI protectrice et conductrice pour les cations  $\text{Li}^+$  a également été démontrée par Yushin *et al.*[121] en utilisant des liquides ioniques, cette fois pour le matériau  $\text{FeF}_3$ , permettant également un gain en performance.

Récemment Yushin *et al.*[122] se sont intéressés à l'utilisation d'électrolytes solides polymères pour le  $\text{FeF}_2$ . L'utilisation de ce milieu polymère, perméable au  $\text{Li}^+$  et imperméable au  $\text{Fe}^{2+}$ , a montré être un excellent candidat pour ce fluorure de fer de par la formation d'une CEI stable et par l'élasticité du milieu permettant une adaptation aux changements morphologiques de la réaction de conversion.

#### IV.4) Conclusion

Le matériau  $\text{FeF}_3$ , bien qu'ayant reçu beaucoup d'attention récemment, reste aujourd'hui sujet à de nombreuses questions. Son mécanisme réactionnel lorsqu'utilisé comme matériau actif d'électrodes de conversion est encore aujourd'hui débattu. L'élucidation de ce dernier est primordiale afin de déterminer les moyens d'amélioration les performances électrochimiques de ce matériau. En effet la formation de certaines phases



peut être irréversible et ainsi limiter physiquement la quantité d'énergie disponible dans la batterie.

La plupart des études portant sur l'amélioration des performances de ce matériau portent sur le design de l'électrode, avec notamment la nano-structuration de  $\text{FeF}_3$  au contact d'une matrice conductrice. Ces améliorations ont permis de lever quelques points de blocage de ce matériau, notamment sa faible conductivité, qui était problématique pour son utilisation comme matériau d'électrode.

Plus récemment une piste d'amélioration prometteuse pour ces matériaux de conversion est l'optimisation de l'électrolyte. Cette piste a longtemps été ignorée, mais elle a récemment montré des gains en performance, sans avoir à modifier la voie de synthèse du matériau. L'utilisation de nouveaux électrolytes, comme les liquides ioniques[121] ou les électrolytes polymères[122], ont montré les résultats les plus intéressants pour des fluorures de fer. Cette piste a donc retenu notre attention, en l'appliquant pour notre étude au matériau  $\text{FeF}_3$  obtenu par synthèse solide-gaz, permettant l'obtention homogène du matériau rhomboédrique.

## V) Les électrolytes

L'électrolyte est un élément essentiel des batteries, permettant le transport des ions entre les électrodes. Dans la technologie lithium ion un électrolyte liquide, formé d'un sel de lithium dissous dans un solvant organique, imprègne dans une membrane microporeuse qui joue à la fois le rôle de séparateur d'isolant électrique entre les électrodes. L'avantage des électrolytes liquides consiste dans leurs fortes conductivités ioniques mais ils sont généralement considérés comme l'élément à risque pour les batteries lithium-ion, en raison de l'inflammabilité de leurs solvants non-aqueux. En plus de la conductivité ionique, l'électrolyte doit présenter une bonne stabilité chimique et électrochimique. Il est très important d'avoir un électrolyte stable dans la fenêtre électrochimique de fonctionnement des électrodes afin d'éviter sa dégradation.

## V.1) Les électrolytes liquides

Les électrolytes les plus répandus aujourd'hui pour les batteries au lithium sont composés de solvants non aqueux avec un sel de lithium en solution. Les solvants utilisés sont généralement polaires, à forte constante diélectrique et/ou nombre donneur, possédant une forte capacité de dissocier les sels de lithium et permettent le transport des  $\text{Li}^+$  entre les électrodes lors des processus électrochimiques. La mobilité des espèces ioniques est dépendante de la viscosité du milieu donc des solvants avec une viscosité suffisamment basse sont utilisés pour avoir une bonne conductivité à température ambiante. Ces critères limitent le nombre de candidats accessibles, il s'agit essentiellement : des esters (et plus particulièrement les carbonates), des sulfones ou sulfoxydes, des nitriles, des solvants phosphorés et des éthers[123].

Ces électrolytes qui peuvent contenir différents additifs, ont également pour rôle de créer, par réduction ou oxydation, une interface stable avec les électrodes (Solide Electrolyte Interphase, SEI). La composition de ces interphases et leur stabilité dans le temps sont directement liées à celle de l'électrolyte. Le contrôle de ces interphases a beaucoup d'intérêt pour les technologies d'électrodes, comme les matériaux d'alliage ou matériaux de conversion, souffrant d'une grande expansion volumique lors des processus redox. Des interphases trop fragiles ne vont pas supporter ces variations morphologiques et vont continuellement se dégrader et se reformer, consommant et contaminant continuellement l'électrolyte. C'est par exemple le cas pour le matériau  $\text{FeF}_3$ , pouvant faire apparaître de larges fissures au cœur de l'électrode lors des tests électrochimiques, témoignant de la forte expansion volumique[63], [124].

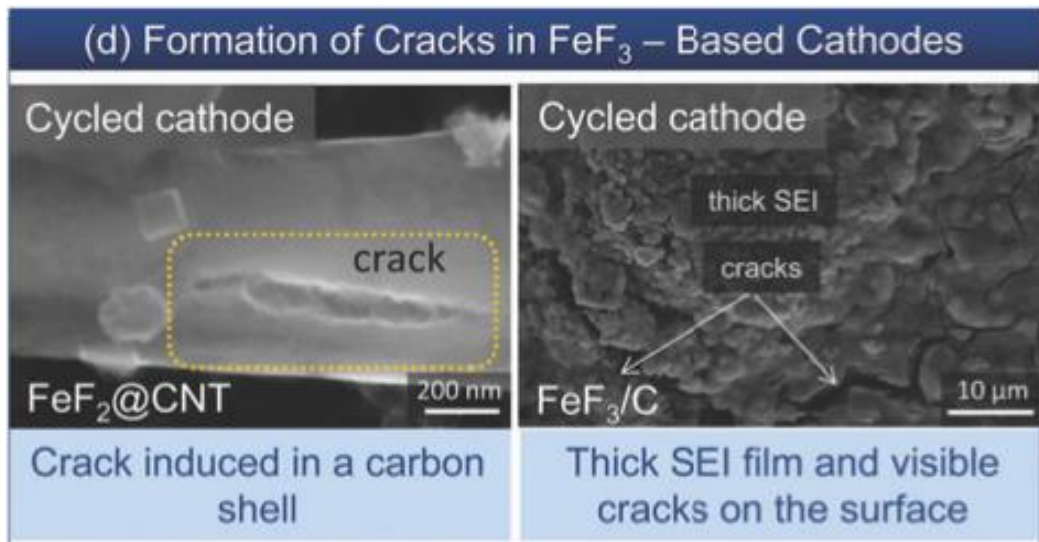


Figure 23 Électrode de  $FeF_3/C$  après avoir été cyclée [63]

La formation continue d'une couche de passivation entre l'électrode positive et l'électrolyte, appelé CEI (*Cathode Electrolyte Interphase*), peut s'accompagner d'une faible efficacité coulombique et d'une large hystérésis, en raison d'une formation irréversible d'une couche de passivation à chaque cycle.

Ainsi le choix d'un électrolyte adapté à ces technologies est primordial, car il peut affecter les performances électrochimiques d'une cellule et donc dégrader les performances réelles du matériau étudié.

#### V.1.a) Électrolytes liquides utilisés avec les matériaux de conversion

Les carbonates sont de loin les plus utilisés, remplissant tous les critères et pouvant permettre une stabilité électrochimique jusque 4,2V vs  $Li^+/Li$ . Cependant ces derniers ont montré des limites de compatibilité chimique avec les matériaux de conversion des systèmes lithium-soufre et lithium-air[125], [126]. Ces technologies ont trouvé les éthers comme remplaçants, ne souffrant pas des mêmes mécanismes de dégradation que les carbonates, pouvant former une SEI stable sur l'électrode négative de lithium et ayant une fenêtre de stabilité électrochimique adaptée à ces technologies.

## Sels de lithium

Le sel de lithium le plus utilisé aujourd'hui reste le  $\text{LiPF}_6$ . Bien qu'il ait plusieurs désavantages, il reste aujourd'hui un bon compromis pour les matériaux d'électrode couramment utilisés. Ce sel a l'inconvénient de ne pas être stable en température (à partir de  $60^\circ\text{C}$ ), se décomposant et pouvant mener à une formation de gaz au sein de l'électrolyte. Le sel concurrent, étant stable jusque  $180^\circ\text{C}$  est le LiTFSI (*Lithium bis(trifluorométhane sulfonylimide)*). Néanmoins ce sel induit une fenêtre de potentiel limitée par rapport au  $\text{LiPF}_6$ , corrodant le collecteur de courant en aluminium vers  $4\text{V vs Li}^+/\text{Li}$ .

Les batteries utilisant des électrodes de conversion ont montré des différences de performances selon le sel utilisé, avec une amélioration de performances pour les sels LiTFSI (Lithium bis(trifluorométhane sulfonyl)imide) ou LiOTf (triflate de lithium) pour le système lithium-air par rapport au sel  $\text{LiPF}_6$ , indépendamment du solvant de l'électrolyte[127]. L'influence de la composition de l'électrolyte a récemment attiré l'attention pour améliorer les performances des matériaux de conversion fluorés, en particulier pour le  $\text{FeF}_2$ . Yushin *et al.* ont montré des performances améliorées avec les sels imides (LiTFSI et LiFSI) par rapport au  $\text{LiPF}_6$  dans les solvants éthers. Le LiTFSI montrant les meilleures performances par rapport au LiFSI et  $\text{LiPF}_6$  dans les solvants carbonates. La molarité du sel semble également avoir une influence sur les performances obtenues, Yushin *et al.* proposent une moindre dissolution du LiF formé électrochimiquement pour expliquer les meilleures performances obtenues avec  $\text{FeF}_2$  pour l'électrolyte 3M LiFSI dans DME (diméthoxyéthane)[120]. Les performances obtenues avec LiFSI restent toutefois questionnables, plus particulièrement en ce qui concerne la stabilité de ce sel à bas potentiel à l'interface avec le lithium métal[128]. De manière générale, les améliorations des performances selon le sel de lithium utilisé sont attribuées à la formation d'une CEI plus stable à la surface des particules de  $\text{FeF}_3$ . Cette CEI pouvant, par analogie avec la formation d'une SEI stable pour l'électrode négative, limiter les réactions indésirables entre le matériau actif et l'électrolyte. Plus récemment, le groupe de Gleb Yushin ont montré de bonnes performances en réversibilité pour le système  $\text{FeF}_3$  avec les ions sodium en employant des liquides ioniques avec  $\text{FSI}^-$  comme anion, à température ambiante et à haute température ( $60^\circ\text{C}$ ). L'utilisation de ces liquides ioniques apporte également un gain en sécurité pour ces systèmes, ces électrolytes n'étant pas inflammables[121]. Ces différents résultats montrent que l'adéquation sel, solvant, matériau

actif est très importante pour les matériaux de conversion afin d'optimiser ses performances en terme réversibilité et durabilité.

### Solvant

Les solvants carbonates ont montré des limites de stabilité chimique avec ces systèmes, les solvants éthers sont donc préférés pour leur meilleure stabilité et leur capacité à former une SEI stable à l'interface avec l'électrode négative. Les récents résultats sur l'influence du sel de lithium sur les performances du matériau  $\text{FeF}_3$  ont motivé des recherches sur l'adéquation du solvant de l'électrolyte avec ce matériau de conversion.

En 2019 Matsubara *et al.*[129] ont montré une amélioration des performances avec des carbonates cycliques (EC, PC) par rapport au carbonate linéaire DMC (diméthyl carbonate) en présence du sel de lithium  $\text{LiPF}_6$ . La différence de performance a été attribuée aux différents processus de formation de la CEI, il a été rapporté que le  $\text{LiPF}_6$  se décompose en présence du carbonate linéaire pour former une couche de passivation riche en phosphates isolantes (Figure 24).

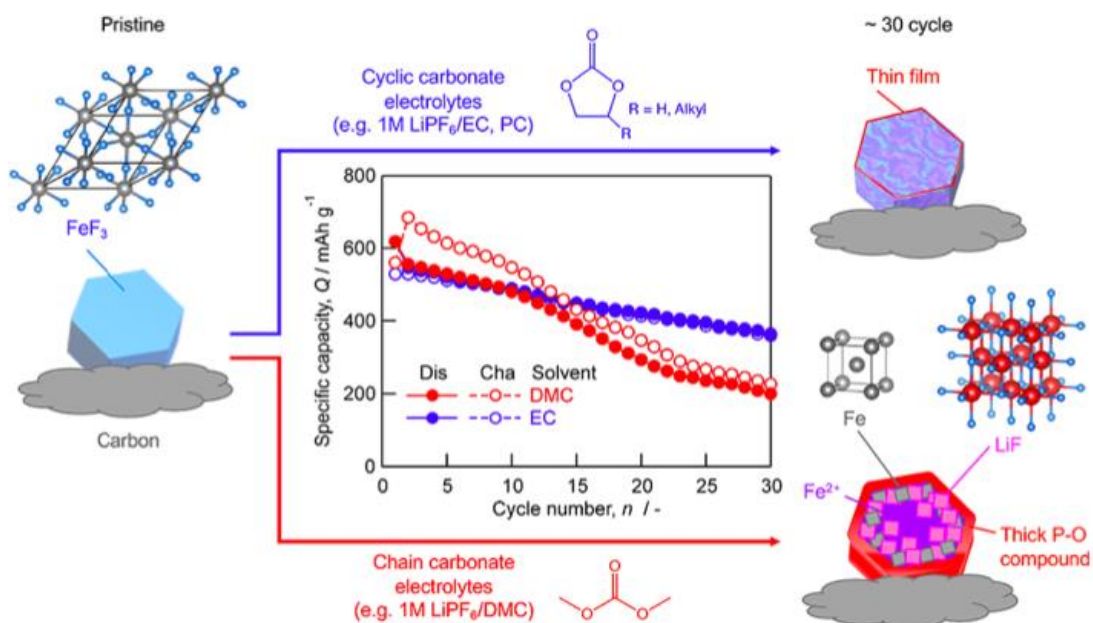


Figure 24 Performances en cyclage galvanostatique du  $\text{FeF}_3$  pour les électrolytes  $1\text{M LiPF}_6$  dans (en bleue) EC ou PC ; (en rouge) DMC, à D/20 entre 1 et 4,5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à  $25^\circ\text{C}$ [129]

En 2021 Lambert *et al.*[130] ont étudié différentes compositions d'électrolytes (Figure 25) en faisant varier la nature du solvant et du sel et sa concentration. Ils ont comparé l'électrolyte standard 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC (1 :1), un électrolyte avec les sels LiFSI et LiTFSI dans dioxolane et diméthoxyéthane, un électrolyte avec LiFSI dans diméthoxyéthane avec l'éther fluoré 1,1,2,2-tétrafluoroéthyl 2,2,3-tétrafluoropropyl éther (noté TTE dans la Figure 25, noté TFETFPE plus loin dans ce rapport) et enfin l'électrolyte LiFSI en milieu liquide ionique. Le choix de ces électrolytes s'appuie sur des résultats de la littérature, avec notamment les résultats du groupe de Gleb Yushin sur l'utilisation du sel LiFSI[120]. Ces études sur les électrolytes montrent l'importance du choix du sel de lithium et du solvant pour améliorer les performances du matériau FeF<sub>3</sub>.

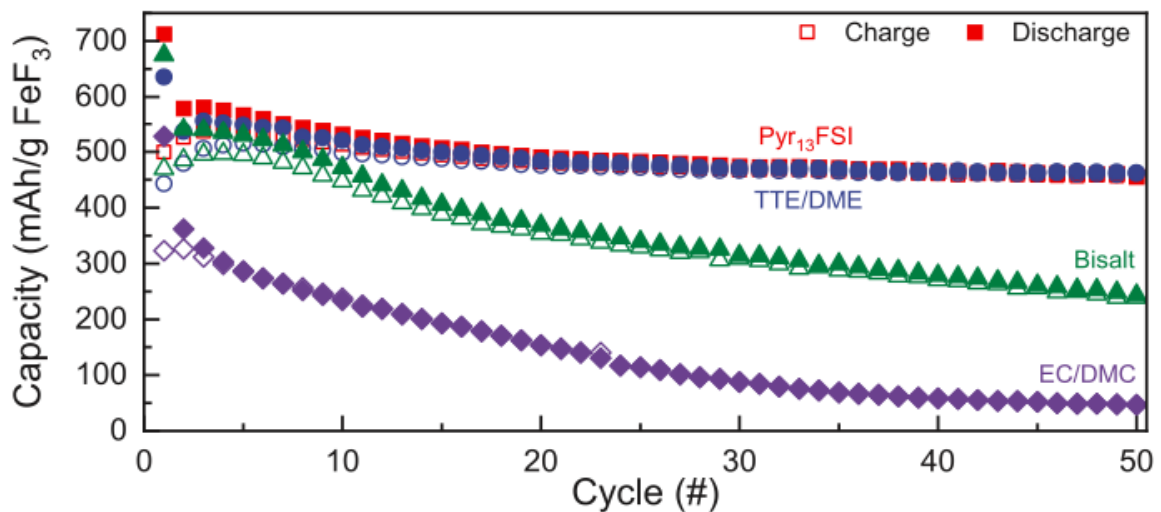


Figure 25 Performances en cyclage galvanostatique du FeF<sub>3</sub> pour les électrolytes (en mauve) 1M LiPF<sub>6</sub> dans EC/DMC 1:1 (v/v) ; (en vert) 2M LiFSI + 1M LiTFSI dans 1,3-dioxolane + 1,2 diméthoxyéthane, 1 :1 (v/v) ; (en bleu) 1,73M LiFSI dans 1,1,2,2-tétrafluoroéthyl 2,2,3-tétrafluoropropyl éther + 1,2 diméthoxyéthane 3,65 :1 (v/v) ; (en rouge) 1M LiFSI dans n-propyl-n-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide ; à D/20 entre 1 et 4V vs Li<sup>+</sup>/Li

## V.2) Les électrolytes polymères

Les systèmes « tout solide » (ASSB – All Solid State Batteries), utilisant des électrolytes solides sont dernièrement largement étudiés afin de répondre aux problématiques

sécuritaires posées par les électrolytes liquides inflammables. Les électrolytes solides consistent principalement en trois catégories : les électrolytes polymères, les électrolytes céramiques et les électrolytes hybrides polymère-céramique. Les électrolytes céramiques et hybrides ont récemment connu un développement soutenu, mais les électrolytes polymères restent toujours la technologie d'électrolyte solide la plus prometteuse et la plus appliquée, en particulier l'électrolyte polymère standard POE (polyoxyéthylène) LiTFSI.

#### V.2.a) Le POE / LiTFSI

Depuis les accidents survenus sur des batteries au lithium de Moli Energy en 1989, le lithium métal a été abandonné comme électrode négative, remplacé par le graphite comme composé d'insertion. De nombreux travaux sur les compositions d'électrolytes ont visé à rendre l'utilisation de lithium métal possible, comme l'utilisation d'additifs dans l'électrolyte liquide, ou l'utilisation d'électrolytes solides, non inflammables et moins réactif avec le Li .

Les électrolytes polymères pour batteries au lithium à base de POE ont été développés en 1983 par Michel Armand, ils sont formés d'un mélange de POE et un sel de lithium[131]. La phase amorphe du POE permet la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  par un mécanisme de solvation/désolvation du cation par les fonctions éthers et les mouvements segmentaires des chaînes polymères. Toutefois, ce polymère étant semi-cristallin à température ambiante, il est nécessaire de travailler au-delà de sa température de fusion pour obtenir des conductivités intéressantes (de l'ordre de 0,1 mS/cm à 80°C). La structure polymère POE/LiTFSI, lui confère une bonne stabilité thermique, chimique plus particulièrement vis-à-vis du lithium métal et a permis l'utilisation de ce dernière comme électrode négative. En revanche, même si une amélioration est observée par rapport à l'utilisation d'un électrolyte liquide, la croissance dendritique du lithium n'est pas empêchée par l'utilisation du PEO/sel, du fait de sa faible tenue mécaniques et son faible nombre de transport cationique.

Ces électrolytes polymères ont également pour limitation le potentiel d'oxydation des groupes éthers vers 3,9V vs Li<sup>+</sup>/Li[115], rendant ces électrolytes inutilisables pour certains matériaux d'insertion (*e.g.* LCO, NMC, LNMO). L'utilisation de cet électrolyte s'est donc essentiellement limitée aux matériaux d'insertion ayant une fenêtre électrochimique compatible avec le polymère (*e.g.* LFP ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ces électrolytes ont été étudiés également dans les systèmes de conversion lithium-soufre et lithium-air, toutefois leurs performances n'ont pas été satisfaisantes. Pour le système lithium-air, la présence d'oxygène dans l'électrolyte favorise davantage son oxydation, réduisant la durée de vie de ces batteries[133]. En revanche, l'électrolyte polymère POE LiTFSI a reçu une plus grande attention pour le système lithium-soufre. Cet électrolyte polymère seul dans un assemblage lithium-soufre (ASSLSB – *All Solid State Lithium-Sulfur Batteries*) souffre de son faible nombre de transport cationique, permettant aux polysulfures de se déplacer au sein de l'électrolyte polymère par le phénomène de *shuttle effect*[134]. Cet effet, couplé à la formation d'une SEI peu stable, atténue fortement les performances électrochimiques de ces assemblages. Récemment cette problématique a partiellement été résolue, en limitant la diffusion des polysulfures par dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe sur l'électrolyte polymère[135], ou bien par formation d'une SEI plus stable par modification du sel de lithium, en utilisant du lithium (fluorosulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imide[136].

L'électrolyte polymère POE LiTFSI a récemment été utilisé avec le matériau FeF<sub>2</sub> par le groupe de Gleb Yushin[122], montrant de bonnes performances avec une capacité de 450 mAh/g après 300 cycles à 50°C. Ces performances ont été attribuées à l'élasticité de cet électrolyte, lui permettant de s'accommoder de la variation volumique du matériau de conversion et de conserver la structure de l'électrode lors du cyclage. De plus, cet électrolyte permet la formation d'une CEI stable et flexible à l'interface des particules de matière active. Cet électrolyte a aussi été utilisé avec le matériau de conversion FeF<sub>3</sub> pour la première fois par le groupe de Chilin Li *et al.* en 2021[137]. Les résultats obtenus montrent des performances intéressantes pour ce matériau avec une capacité de 150 mAh/g après 200 cycles à D/2 et à 60°C. Plus récemment, ce même groupe a montré une amélioration de ces performances en formulant un électrolyte polymère composite à partir de POE LiTFSI renforcé avec des nanoplaquettes de CeF<sub>3</sub>. Le CeF<sub>3</sub> ajouté dans l'électrolyte polymère interagit avec les oxygènes du POE par interaction acide-base de Lewis, favorisant la dissociation du LiTFSI, leur



permettant d'arriver à des capacités de 200 mAh/g après 600 cycles à D/2, ainsi qu'une haute capacité de 240 mAh/g à 5D(Figure 26)[138].

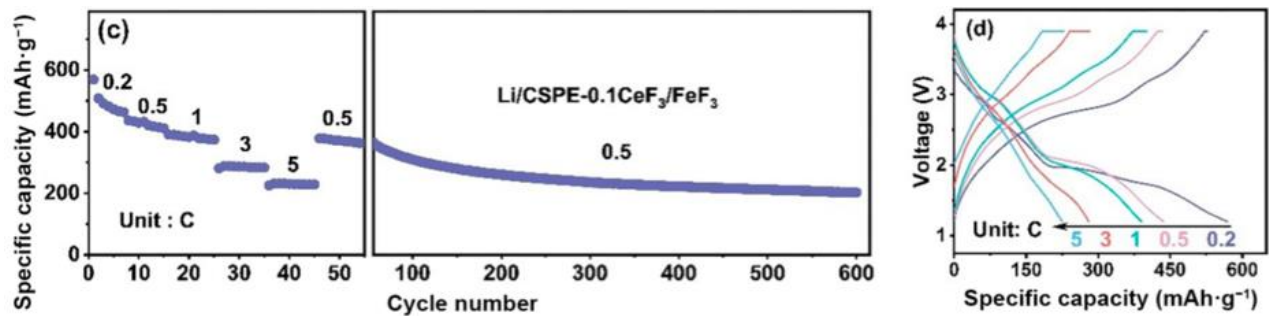


Figure 26 (à gauche) performances en capacité pour le matériau FeF<sub>3</sub> avec l'électrolyte polymère composite POE LiTFSI avec CeF<sub>3</sub>; (à droite) profils galvanostatiques ; à 60°C[138]

## VI) Conclusion et cheminement de la thèse

Le développement des batteries au lithium ces dernières années soulève certaines inquiétudes concernant l'approvisionnement de métaux critiques tels que le cobalt et le nickel, grandement utilisés dans les électrodes positives actuelles. De plus, le besoin croissant en capacité de stockage de l'énergie électrique appelle une augmentation de la densité énergétique de ces moyens de stockage, atteignant aujourd'hui leurs limites physiques pour les électrodes d'insertion. Dans ce contexte, les électrodes de conversion représentent une alternative attrayante comme solution de remplacement des électrodes d'insertion, utilisant des matériaux plus abondants et amenant un gain substantiel de densité énergétique.

Parmi ces matériaux de conversion, les fluorures de fer ont dernièrement reçu une grande attention en raison de la grande disponibilité du fer et de leur forte capacité spécifique, en particulier le FeF<sub>3</sub> avec ses 713 mAh/g. L'utilisation de ce matériau comme matériau de conversion pour batteries au lithium a connu ces dix dernières années de grandes améliorations de performances électrochimiques, principalement par l'optimisation des moyens de synthèse du FeF<sub>3</sub> et de formulation des électrodes. Ces dernières années les travaux de recherche sur la compatibilité de l'électrolyte avec le FeF<sub>3</sub> ont montré être d'une importance primordiale afin d'obtenir les meilleures performances avec ce matériau. Les

électrolytes usuels pour les matériaux d'insertion ont en effet montré des limites pour différents matériaux de conversion, l'adaptation du sel et du solvant de l'électrolyte est donc une étape nécessaire afin d'accéder à de bonnes performances pour ces matériaux. L'influence de différents paramètres comme la nature du groupement solvant et de la structure du sel de lithium sur les performances est nécessaire et sera traité dans ce manuscrit de thèse, avec pour objectif de vérifier l'adéquation du  $\text{FeF}_3$  avec des électrolytes de type POE LiTFSI.

Ce matériau de conversion a également la singularité de mettre en jeu deux mécanismes réactionnels, aux potentiels redox  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  et  $\text{Fe(II)/Fe(0)}$ . Le premier est généralement associé à un mécanisme d'insertion tandis que le second correspond à un mécanisme de conversion, toutefois le fonctionnement réel de ces mécanismes redox n'est toujours pas totalement identifié et reste sujet à débat dans la littérature scientifique. Dans ce contexte, ce travail tente d'apporter une réponse à ces questionnements par études électrochimiques et physicochimiques du  $\text{FeF}_3$ .

## VII) Bibliographie

- [1] C. Pillot, "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2020-2030," *Batteries Event 2021*, 2021.
- [2] J. B. Goodenough and K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: A perspective," *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 4, pp. 1167–1176, 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [3] 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. 1188–1194, 1997, doi: 10.1149/1.1837571.
- [4] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, and F. Weill, "Lithium deintercalation in LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles via a domino-cascade model," *Nat Mater*, vol. 7, no. 8, pp. 665–671, 2008, doi: 10.1038/nmat2230.
- [5] M. S. Whittingham and F. R. Gamble, "The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides," *Mater Res Bull*, vol. 10, no. 5, pp. 363–371, 1975, doi: 10.1016/0025-5408(75)90006-9.
- [6] M. S. Whittingham, "Intercalation chemistry and energy storage," *J Solid State Chem*, vol. 29, no. 3, pp. 303–310, 1979, doi: 10.1016/0022-4596(79)90187-7.
- [7] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 1): A NEW CATHODE MATERIAL FOR BATTERIES OF HIGH ENERGY DENSITY," *Solid State Ion*, vol. 3–4, pp. 171–174, 1981.
- [8] D. Lindsay and W. Kerr, "Cobalt close-up," *Nat Chem*, vol. 3, no. 6, p. 494, 2011, doi: 10.1038/nchem.1053.
- [9] H. Wang, E. Rus, T. Sakuraba, J. Kikuchi, Y. Kiya, and H. D. Abruna, "CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution at high voltage cathode materials of li-ion batteries: A differential electrochemical mass spectrometry study," *Anal Chem*, vol. 86, no. 13, pp. 6197–6201, 2014, doi: 10.1021/ac403317d.
- [10] M. Yoon *et al.*, "Unveiling Nickel Chemistry in Stabilizing High-Voltage Cobalt-Rich Cathodes for Lithium-Ion Batteries," *Adv Funct Mater*, vol. 30, no. 6, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/adfm.201907903.

- [11] Y. Lyu *et al.*, “An Overview on the Advances of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Lithium-Ion Batteries,” *Adv Energy Mater*, vol. 11, no. 2, pp. 1–29, 2021, doi: 10.1002/aenm.202000982.
- [12] R. C. Massé, C. Liu, Y. Li, L. Mai, and G. Cao, “Energy storage through intercalation reactions: Electrodes for rechargeable batteries,” *Natl Sci Rev*, vol. 4, no. 1, pp. 26–53, 2017, doi: 10.1093/nsr/nww093.
- [13] W. Xiao *et al.*, “Insight into fast Li diffusion in Li-excess spinel lithium manganese oxide,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 21, pp. 9893–9898, 2018, doi: 10.1039/c8ta01428k.
- [14] D. Liu *et al.*, “Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries,” *RSC Adv*, vol. 4, no. 1, pp. 154–167, 2014, doi: 10.1039/c3ra45706k.
- [15] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, and X. Chen, “Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries,” *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 17, pp. 5926–5940, 2015, doi: 10.1039/c4cs00442f.
- [16] J. H. Kim, N. P. W. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris, and B. R. Powell, “Understanding the capacity fading mechanism in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/graphite Li-ion batteries,” *Electrochim Acta*, vol. 90, pp. 556–562, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.12.069.
- [17] D. Li and H. Zhou, “Two-phase transition of Li-intercalation compounds in Li-ion batteries,” *Materials Today*, vol. 17, no. 9, pp. 451–463, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.06.002.
- [18] X. Zhang *et al.*, “Rate-induced solubility and suppression of the first-order phase transition in olivine LiFePO<sub>4</sub>,” *Nano Lett*, vol. 14, no. 5, pp. 2279–2285, 2014, doi: 10.1021/nl404285y.
- [19] M. Wagemaker *et al.*, “Dynamic solubility limits in nanosized olivine LiFePO<sub>4</sub>,” *J Am Chem Soc*, vol. 133, no. 26, pp. 10222–10228, 2011, doi: 10.1021/ja2026213.
- [20] X. Zhang *et al.*, “Direct view on the phase evolution in individual LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles during Li-ion battery cycling,” *Nat Commun*, vol. 6, no. May, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1038/ncomms9333.
- [21] J. Banerjee and K. Dutta, “Materials for Electrodes of Li-Ion Batteries: Issues Related to Stress Development,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 42, no. 3, pp. 218–238, 2017, doi: 10.1080/10408436.2016.1173011.

- [22] S. Chen *et al.*, “Challenges and Perspectives for NASICON-Type Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 48, pp. 1–21, 2017, doi: 10.1002/adma.201700431.
- [23] H. Wang, H. Zhang, Y. Cheng, K. Feng, X. Li, and H. Zhang, “All-NASICON LVP-LTP aqueous lithium ion battery with excellent stability and low-temperature performance,” *Electrochim Acta*, vol. 278, pp. 279–289, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.047.
- [24] W. J. Li, C. Han, G. Cheng, S. L. Chou, H. K. Liu, and S. X. Dou, “Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues,” *Small*, vol. 15, no. 32, pp. 1–21, 2019, doi: 10.1002/smll.201900470.
- [25] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, and P. Dan, “Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries,” *J Electrochem Soc*, vol. 147, no. 4, p. 1274, 2000, doi: 10.1149/1.1393349.
- [26] K. Ozawa, “Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO<sub>2</sub> and carbon electrodes: the LiCoO<sub>2</sub>/C system,” *Solid State Ion*, vol. 69, no. 3–4, pp. 212–221, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90411-1.
- [27] D. W. Murphy, J. Broadhead, and B. C. H. Steele, *Materials for advanced batteries*. NATO conference series, 1972.
- [28] R. Yazami and P. Touzain, “A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators,” *J Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [29] F. K. Akira Yoshino, B. Sanechika; Takayuki Nakajima, and of Kawasaki, “Secondary Battery,” 1987 doi: 10.1038/scientificamerican07131889-22.
- [30] A. Yoshino, “The birth of the lithium-ion battery,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 24, pp. 5798–5800, 2012, doi: 10.1002/anie.201105006.
- [31] R. Yazami and P. Touzain, “A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators,” *J Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [32] Q. Liu *et al.*, “Kinetically Determined Phase Transition from Stage II (LiC<sub>12</sub>) to Stage I (LiC<sub>6</sub>) in a Graphite Anode for Li-Ion Batteries,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 18, pp. 5567–5573, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02750.

- [33] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, "Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes," *J Electrochem Soc*, vol. 144, no. 8, pp. L208–L210, Aug. 1997, doi: 10.1149/1.1837858.
- [34] E. Peled and S. Menkin, "Review—SEI: Past, Present and Future," *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 7, pp. A1703–A1719, 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.
- [35] W. Huang, H. Wang, D. T. Boyle, Y. Li, and Y. Cui, "Resolving Nanoscopic and Mesoscopic Heterogeneity of Fluorinated Species in Battery Solid-Electrolyte Interphases by Cryogenic Electron Microscopy," *ACS Energy Lett*, vol. 5, no. 4, pp. 1128–1135, 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.0c00194.
- [36] M. G. Verde *et al.*, "Elucidating the Phase Transformation of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Lithiation at the Nanoscale," *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4312–4321, 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b07875.
- [37] P. Cicconi *et al.*, "A life cycle costing of compacted lithium titanium oxide batteries for industrial applications," *J Power Sources*, vol. 436, no. April, p. 226837, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226837.
- [38] S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, and J. Tarascon, "Synthesis and Electrochemical Properties of Amorphous Vanadates of General Formula RVO<sub>4</sub> (R = In, Cr, Fe, Al, Y) vs. Li," *J Electrochem Soc*, vol. 144, no. 12, pp. 4099–4109, 1997, doi: 10.1149/1.1838150.
- [39] S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul, and J. M. Tarascon, "Synthesis and electrochemical properties of numerous classes of vanadates," *J Power Sources*, vol. 81–82, pp. 79–84, 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00137-8.
- [40] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, "From the vanadates to 3d-metal oxides negative electrodes," *Ionics (Kiel)*, vol. 6, no. 5–6, pp. 321–330, 2000, doi: 10.1007/BF02374148.
- [41] D. Xia, H. Gao, M. Li, F. Gong, and M. Li, "Transition metal vanadates electrodes in lithium-ion batteries: A holistic review," *Energy Storage Mater*, vol. 35, pp. 169–191, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.10.023.
- [42] Q. Zhang, J. Pei, G. Chen, C. Bie, J. Sun, and J. Liu, "Porous Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Nanosheets with Ultrahigh Performance as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *Adv Mater Interfaces*, vol. 4, no. 13, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/admi.201700054.
- [43] J. Liu *et al.*, "Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries," *Nat Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 180–186, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0338-x.

- [44] D. Choi *et al.*, "LiMnPO<sub>4</sub> nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode," *Nano Lett*, vol. 10, no. 8, pp. 2799–2805, 2010, doi: 10.1021/nl1007085.
- [45] M. J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, and J. Cho, "High performance LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-Ion batteries," *Nano Lett*, vol. 14, no. 2, pp. 993–999, 2014, doi: 10.1021/nl404430e.
- [46] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, "Optimized LiFePO<sub>4</sub> for Lithium Battery Cathodes," *J Electrochem Soc*, vol. 148, no. 3, p. A224, 2001, doi: 10.1149/1.1348257.
- [47] S. Choi and A. Manthiram, "Synthesis and Electrochemical Properties of LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Cathodes," *J Electrochem Soc*, vol. 149, no. 2, p. A162, 2002, doi: 10.1149/1.1431574.
- [48] G. Che, K. B. Jirage, E. R. Fisher, C. R. Martin, and H. Yoneyama, "Chemical-Vapor Deposition-Based Template Synthesis of Microtubular TiS<sub>2</sub> Battery Electrodes," *J Electrochem Soc*, vol. 144, no. 12, pp. 4296–4302, 1997, doi: 10.1149/1.1838181.
- [49] P. G. Bruce, A. R. Armstrong, and R. L. Gitzendanner, "New intercalation compounds for lithium batteries: Layered LiMnO<sub>2</sub>," *J Mater Chem*, vol. 9, no. 1, pp. 193–198, 1999, doi: 10.1039/a803938k.
- [50] J. Cho, Y. W. Kim, B. Kim, J. G. Lee, and B. Park, "A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with AlPO<sub>4</sub> nanoparticles," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 42, no. 14, pp. 1618–1621, 2003, doi: 10.1002/anie.200250452.
- [51] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, "Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO<sub>2</sub> (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells," *J Electrochem Soc*, vol. 140, no. 7, pp. 1862–1870, 1993.
- [52] S. K. Martha *et al.*, "On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries," *J Electrochem Soc*, vol. 158, no. 10, p. A1115, 2011, doi: 10.1149/1.3622849.
- [53] F. Lin *et al.*, "Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries," *Nat Commun*, vol. 5, p. 3529, 2014, doi: 10.1038/ncomms4529.

- [54] H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He, and W. Han, "High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries," *Journal of Materiomics*, vol. 1, no. 3, pp. 153–169, 2015, doi: 10.1016/j.jmat.2015.06.002.
- [55] W. Jing *et al.*, "Li-Indium alloy anode for high-performance Li-metal batteries," *J Alloys Compd*, vol. 924, p. 166517, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166517.
- [56] Z. Çelikbilek, S. Can, E. Lökçü, and M. Anik, "Effect of rGO loading on the electrochemical performance of Li<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>/rGO composite anodes for lithium-ion batteries," *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 2, pp. 1137–1145, 2022, doi: 10.1002/er.7234.
- [57] Z. Zhang *et al.*, "Confining invasion directions of Li<sup>+</sup> to achieve efficient Si anode material for lithium-ion batteries," *Energy Storage Mater*, vol. 42, no. June, pp. 231–239, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.07.036.
- [58] J. Ryu, D. Hong, H. W. Lee, and S. Park, "Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications," *Nano Res*, vol. 10, no. 12, pp. 3970–4002, 2017, doi: 10.1007/s12274-017-1692-2.
- [59] H. Wu and Y. Cui, "Designing nanostructured Si anodes for high energy," *Nano Today*, vol. 7, pp. 414–429, 2012.
- [60] X. Li and L. Zhi, "Managing voids of Si anodes in lithium ion batteries," *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 8864–8873, 2013, doi: 10.1039/c3nr03197g.
- [61] W.-R. Liu, J.-H. Wang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, M.-H. Yang, and N.-L. Wu, "Electrochemical Characterizations on Si and C-Coated Si Particle Electrodes for Lithium-Ion Batteries," *J Electrochem Soc*, vol. 152, no. 9, p. A1719, 2005, doi: 10.1149/1.1954967.
- [62] Y. Lu, L. Yu, and X. W. (David) Lou, "Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries," *Chem*, vol. 4, no. 5, pp. 972–996, 2018, doi: 10.1016/j.chempr.2018.01.003.
- [63] F. Wu and G. Yushin, "Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries," *Energy Environ Sci*, vol. 10, no. 2, pp. 435–459, 2017, doi: 10.1039/c6ee02326f.
- [64] A. S. Aricò *et al.*, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," vol. 4, no. May, 2005.
- [65] E. Zhao *et al.*, "Lithium–Iron (III) Fluoride Battery with Double Surface Protection," *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 26, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1002/aenm.201800721.



- [66] X. Fan, C. Luo, J. Lamb, Y. Zhu, K. Xu, and C. Wang, "PEDOT Encapsulated FeOF Nanorod Cathodes for High Energy Lithium-Ion Batteries," *Nano Lett*, vol. 15, no. 11, pp. 7650–7656, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03601.
- [67] G. Liu, K. Feng, H. Cui, J. Li, Y. Liu, and M. Wang, "MOF derived in-situ carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C to mediate polysulfides redox for ultrastable Lithium-sulfur batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, no. June 2019, p. 122652, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122652.
- [68] L. P. Hou *et al.*, "Weakening the Solvating Power of Solvents to Encapsulate Lithium Polysulfides Enables Long-Cycling Lithium–Sulfur Batteries," *Advanced Materials*, vol. 2205284, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1002/adma.202205284.
- [69] X. Wang *et al.*, "Structural and chemical synergistic encapsulation of polysulfides enables ultralong-life lithium-sulfur batteries," *Energy Environ Sci*, vol. 9, no. 8, pp. 2533–2538, 2016, doi: 10.1039/c6ee00194g.
- [70] S. Li and Z. Fan, "Encapsulation methods of sulfur particles for lithium-sulfur batteries: A review," *Energy Storage Mater*, vol. 34, no. August 2020, pp. 107–127, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.09.005.
- [71] 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," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 170–192, 2010, doi: 10.1002/adma.201000717.
- [72] A. J. Gmitter *et al.*, "Formation, dynamics, and implication of solid electrolyte interphase in high voltage reversible conversion fluoride nanocomposites," *J Mater Chem*, vol. 20, no. 20, pp. 4149–4161, 2010, doi: 10.1039/b923908a.
- [73] M. Wild *et al.*, "Lithium sulfur batteries, a mechanistic review," *Energy and Environmental Science*, vol. 8, no. 12. Royal Society of Chemistry, pp. 3477–3494, Dec. 01, 2015. doi: 10.1039/c5ee01388g.
- [74] W. Ren, W. Ma, S. Zhang, and B. Tang, "Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 23. Elsevier B.V., pp. 707–732, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.ensm.2019.02.022.
- [75] Y. Li, Y. Zeng, Y. Chen, D. Luan, S. Gao, and X. W. Lou, "Mesoporous N-rich Carbon with Single-Ni Atoms as a Multifunctional Sulfur Host for Li-S Batteries," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 61, no. 47, Nov. 2022, doi: 10.1002/anie.202212680.

- [76] X. Li *et al.*, "Optimization of mesoporous carbon structures for lithium-sulfur battery applications," *J Mater Chem*, vol. 21, no. 41, pp. 16603–16610, Nov. 2011, doi: 10.1039/c1jm12979a.
- [77] W. Ren, W. Ma, S. Zhang, and B. Tang, "Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 23. Elsevier B.V., pp. 707–732, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.ensm.2019.02.022.
- [78] T. Liu, J. P. Vivek, E. W. Zhao, J. Lei, N. Garcia-Araez, and C. P. Grey, "Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium-Air Batteries," *Chem Rev*, vol. 120, no. 14, pp. 6558–6625, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00545.
- [79] H. F. Wang and Q. Xu, "Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries," *Matter*, vol. 1, no. 3, pp. 565–595, 2019, doi: 10.1016/j.matt.2019.05.008.
- [80] J. Lai, Y. Xing, N. Chen, L. Li, F. Wu, and R. Chen, "Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 59, no. 8, pp. 2974–2997, 2020, doi: 10.1002/anie.201903459.
- [81] V. S. Bryantsev *et al.*, "Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries: Nucleophilic substitution by the superoxide anion radical ( $O_2^{\bullet-}$ )," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 44, pp. 12399–12409, 2011, doi: 10.1021/jp2073914.
- [82] S. V. Gopinadh, P. V. R. L. Phanendra, B. John, and T. D. Mercy, "Fluoride-ion batteries: State-of-the-art and future perspectives," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 32, no. March, p. e00436, 2022, doi: 10.1016/j.susmat.2022.e00436.
- [83] 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," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 170–192, 2010, doi: 10.1002/adma.201000717.
- [84] G. Ferey, F. Varret, and J. M. D. Coey, "Amorphous  $FeF_3$ : A non-crystalline magnet with antiferromagnetic interactions," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, no. 13, 1979, doi: 10.1088/0022-3719/12/13/009.
- [85] A. Y. Li, S. Q. Wu, Y. Yang, and Z. Z. Zhu, "Structural and electronic properties of Li-ion battery cathode material  $MoF_3$  from first-principles," *J Solid State Chem*, vol. 227, pp. 25–29, 2015, doi: 10.1016/j.jssc.2015.03.019.

- [86] T. Chen *et al.*, "Liquid phase exfoliation of nonlayered non-van der Waals iron trifluoride (FeF<sub>3</sub>) into 2D-platelets for high-capacity lithium storing cathodes," *FlatChem*, vol. 33, no. March, p. 100360, 2022, doi: 10.1016/j.flatc.2022.100360.
- [87] E. Hu, K. Dearn, B. Yang, R. Song, Y. Xu, and X. Hu, "Tribofilm formation and characterization of lubricating oils with biofuel soot and inorganic fluorides," *Tribol Int*, vol. 107, no. September 2016, pp. 163–172, 2017, doi: 10.1016/j.triboint.2016.11.035.
- [88] Y. Wang, R. Liu, and Y. Wan, "Thermal reaction properties of aluminum/iron fluoride nanothermites," *J Therm Anal Calorim*, no. March, 2023, doi: 10.1007/s10973-023-12117-0.
- [89] X. Wang *et al.*, "Capsule structured Al/FeF<sub>3</sub>/AP energetic microspheres with enhanced combustion performance and energy release efficiency by a microexplosion reaction," *Fuel*, vol. 340, no. October 2022, p. 127546, 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.127546.
- [90] V. Pavlík, M. Kontrík, and M. Boča, "Corrosion behavior of Incoloy 800H/HT in the fluoride molten salt FLiNaK + MF<sub>x</sub> (MF<sub>x</sub> = CrF<sub>3</sub>, FeF<sub>2</sub>, FeF<sub>3</sub> and NiF<sub>2</sub>)," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 12, pp. 9841–9847, 2015, doi: 10.1039/c5nj01839k.
- [91] J. N. Reimers *et al.*, "Short-range magnetic ordering in the highly frustrated pyrochlore systems FeF<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Institute," *Phys Rev B*, vol. 43, no. 7, pp. 5692–5697, 1991.
- [92] M. Leblanc, G. Ferey, P. Chevallier, Y. Calage, and R. De Pape, "Hexagonal tungsten bronze-type Fe<sup>III</sup> fluoride: (H<sub>2</sub>O)<sub>0.33</sub>FeF<sub>3</sub>; crystal structure, magnetic properties, dehydration to a new form of iron trifluoride," *J Solid State Chem*, vol. 47, no. 1, pp. 53–58, 1983, doi: 10.1016/0022-4596(83)90041-5.
- [93] K. Guérin *et al.*, "Rhombohedral iron trifluoride with a hierarchized macroporous/mesoporous texture from gaseous fluorination of iron disilicide," *Mater Chem Phys*, vol. 173, pp. 355–363, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.023.
- [94] R. De Pape and G. Ferey, "A new form of FeF<sub>3</sub> with the pyrochlore structure : Soft chemistry synthesis, crystal structure, thermal transitions and structural correlations with the other forms of FeF<sub>3</sub>," *Mater Res Bull*, vol. 21, no. 8, pp. 971–978, 1986, doi: 10.1016/0025-5408(86)90134-0.

- [95] C. Li *et al.*, "An  $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  polytype: A microporous framework compound with intersecting tunnels for Li and Na batteries," *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 31, pp. 11425–11428, 2013, doi: 10.1021/ja402061q.
- [96] J. Hu, Y. Zhang, D. Cao, and C. Li, "Dehydrating bronze iron fluoride as a high capacity conversion cathode for lithium batteries," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 41, pp. 16166–16174, 2016, doi: 10.1039/c6ta05929e.
- [97] R. D. P. G. Ferey, M. Leblanc, "Cristallisation par voie hydrothermale des fluorures  $\text{FeF}_3$ ;  $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; et  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ ," *J Cryst Growth*, vol. 29, pp. 209–211, 1975.
- [98] W. Wu *et al.*, "Structure and electrochemical performance of  $\text{FeF}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  composite cathode material for lithium-ion battery," *J Alloys Compd*, vol. 486, no. 1–2, pp. 93–96, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.07.063.
- [99] C. Li, L. Gu, J. Tong, S. Tsukimoto, and J. Maier, "A mesoporous iron-based fluoride cathode of tunnel structure for rechargeable lithium batteries," *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 8, pp. 1391–1397, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002213.
- [100] D. DELBEGUE, "Accumulateur lithium-ion à cathode de fluorures de métaux de transition," 2017.
- [101] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, and G. G. Amatucci, "Carbon Metal Fluoride Nanocomposites," *J Electrochem Soc*, vol. 150, no. 10, p. A1318, 2003, doi: 10.1149/1.1602454.
- [102] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J. I. Yamaki, "Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides," *J Power Sources*, vol. 68, no. 2, pp. 716–719, 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02580-3.
- [103] G. Ali, G. Rahman, and K. Y. Chung, "Cobalt-doped pyrochlore-structured iron fluoride as a highly stable cathode material for lithium-ion batteries," *Electrochim Acta*, vol. 238, pp. 49–55, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.04.006.
- [104] Y. Zheng, R. F. Li, S. Q. Wu, Y. H. Wen, Z. Z. Zhu, and Y. Yang, "First-principles investigation on the lithium ion insertion/extraction in trirutile  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$ ," *Electrochemistry*, vol. 81, no. 1, pp. 12–15, 2013, doi: 10.5796/electrochemistry.81.12.
- [105] R. E. Doe, K. A. Persson, Y. S. Meng, and G. Ceder, "First-principles investigation of the Li-Fe-F phase diagram and equilibrium and nonequilibrium conversion reactions of iron fluorides with lithium," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 16, pp. 5274–5283, 2008, doi: 10.1021/cm801105p.

- [106] W. Zhang *et al.*, “In situ electrochemical XAFS studies on an iron fluoride high-capacity cathode material for rechargeable lithium batteries,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 22, pp. 11498–11505, 2013, doi: 10.1021/jp401200u.
- [107] R. Singh *et al.*, “Reversible control of magnetism: On the conversion of hydrated FeF<sub>3</sub> with Li to Fe and LiF,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 41, pp. 24005–24011, 2019, doi: 10.1039/c9ta08928d.
- [108] L. Li *et al.*, “Origins of Large Voltage Hysteresis in High-Energy-Density Metal Fluoride Lithium-Ion Battery Conversion Electrodes,” *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 8, pp. 2838–2848, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b00061.
- [109] X. Hua *et al.*, “Revisiting metal fluorides as lithium-ion battery cathodes,” vol. 20, no. June, 2021.
- [110] L. Sun, Y. Li, and W. Feng, “Metal Fluoride Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries: Focus on Iron Fluorides,” *Small Methods*, vol. 7, no. 2, pp. 1–20, 2023, doi: 10.1002/smt.202201152.
- [111] Y. L. Shi, M. F. Shen, S. D. Xu, Q. C. Zhuang, L. Jiang, and Y. H. Qiang, “Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the FeF<sub>3</sub>/C cathode for lithium-ion batteries,” *Solid State Ion*, vol. 222–223, pp. 23–30, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.06.024.
- [112] R. Ma *et al.*, “Large-scale fabrication of graphene-wrapped FeF<sub>3</sub> nanocrystals as cathode materials for lithium ion batteries,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 14, pp. 6338–6343, 2013, doi: 10.1039/c3nr00380a.
- [113] D. He *et al.*, “A flexible free-standing FeF<sub>3</sub>/reduced graphene oxide film as cathode for advanced lithium-ion battery,” *J Alloys Compd*, vol. 909, p. 164702, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164702.
- [114] Q. Chu *et al.*, “Reduced graphene oxide decorated with FeF<sub>3</sub> nanoparticles: Facile synthesis and application as a high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries,” *Electrochim Acta*, vol. 111, pp. 80–85, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.006.
- [115] W. Fu, E. Zhao, Z. Sun, X. Ren, A. Magasinski, and G. Yushin, “Iron Fluoride–Carbon Nanocomposite Nanofibers as Free-Standing Cathodes for High-Energy Lithium Batteries,” *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 32, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/adfm.201801711.

- [116] Q. Chu *et al.*, “Facile preparation of porous FeF<sub>3</sub> nanospheres as cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 236, pp. 188–191, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.026.
- [117] W. Wu, X. Wang, X. Wang, S. Yang, X. Liu, and Q. Chen, “Effects of MoS<sub>2</sub> doping on the electrochemical performance of FeF<sub>3</sub> cathode materials for lithium-ion batteries,” *Mater Lett*, vol. 63, no. 21, pp. 1788–1790, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2009.05.041.
- [118] L. Zhang, L. Yu, O. Lun, S. Young, G. Saeed, and S. Bo, “FeF<sub>3</sub> · 0.33H<sub>2</sub>O @ C Nanocomposites Derived from Pomegranate Structure as High-performance Cathodes for Sodium- and Lithium-”.
- [119] F. Wu *et al.*, “3D Honeycomb Architecture Enables a High-Rate and Long-Life Iron (III) Fluoride–Lithium Battery,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 43, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/adma.201905146.
- [120] Q. Huang *et al.*, “Insights into the Effects of Electrolyte Composition on the Performance and Stability of FeF<sub>2</sub> Conversion-Type Cathodes,” *Adv Energy Mater*, vol. 9, no. 17, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1002/aenm.201803323.
- [121] Z. Sun *et al.*, “Stability of FeF<sub>3</sub>-Based Sodium-Ion Batteries in Nonflammable Ionic Liquid Electrolytes at Room and Elevated Temperatures,” *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, doi: 10.1021/acsami.2c10851.
- [122] Q. Huang *et al.*, “Cycle stability of conversion-type iron fluoride lithium battery cathode at elevated temperatures in polymer electrolyte composites,” *Nat Mater*, vol. 18, no. 12, pp. 1343–1349, 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0472-7.
- [123] Q. Wang, L. Jiang, Y. Yu, and J. Sun, “Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect,” *Nano Energy*, vol. 55, no. August 2018, pp. 93–114, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.10.035.
- [124] A. J. Gmitter *et al.*, “Formation, dynamics, and implication of solid electrolyte interphase in high voltage reversible conversion fluoride nanocomposites,” *J Mater Chem*, vol. 20, no. 20, pp. 4149–4161, 2010, doi: 10.1039/b923908a.
- [125] G. Liu, Q. Sun, Q. Li, J. Zhang, and J. Ming, “Electrolyte Issues in Lithium-Sulfur Batteries: Development, Prospect, and Challenges,” *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 13, pp. 10405–10427, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00990.

- [126] M. Balaish, A. Kraytsberg, and Y. Ein-Eli, "A critical review on lithium-air battery electrolytes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 7, pp. 2801–2822, 2014, doi: 10.1039/c3cp54165g.
- [127] P. Du *et al.*, "Compatibility of lithium salts with solvent of the non-aqueous electrolyte in Li-O<sub>2</sub> batteries," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 15, pp. 5572–5581, 2013, doi: 10.1039/c3cp50500f.
- [128] A. W. Xiao *et al.*, "Understanding the conversion mechanism and performance of monodisperse FeF<sub>2</sub> nanocrystal cathodes," *Nat Mater*, vol. 19, no. 6, pp. 644–654, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-0621-z.
- [129] H. Senoh *et al.*, "Degradation Mechanism of Conversion-Type Iron Trifluoride: Toward Improvement of Cycle Performance," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 34, pp. 30959–30967, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b10105.
- [130] B. R. Wygant, L. C. Merrill, K. L. Harrison, A. A. Talin, D. S. Ashby, and T. N. Lambert, "The Role of Electrolyte Composition in Enabling Li Metal-Iron Fluoride Full-Cell Batteries," *Advanced Science*, vol. 9, no. 12, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1002/adv.202105803.
- [131] M. Armand, "Polymer solid electrolytes - an overview," *Solid State Ion*, vol. 9–10, no. PART 2, pp. 745–754, 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.
- [132] L. Seidl, R. Grissa, L. Zhang, S. Trabesinger, and C. Battaglia, "Unraveling the Voltage-Dependent Oxidation Mechanisms of Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Electrolytes for Solid-State Batteries," *Adv Mater Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1002/admi.202100704.
- [133] J. R. Harding, C. V. Amanchukwu, P. T. Hammond, and Y. Shao Horn, "Instability of poly(ethylene oxide) upon oxidation in lithium air batteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 13, pp. 6947–6955, 2015, doi: 10.1021/jp511794g.
- [134] X. Zhu, Z. Wen, Z. Gu, and Z. Lin, "Electrochemical characterization and performance improvement of lithium/sulfur polymer batteries," *J Power Sources*, vol. 139, no. 1–2, pp. 269–273, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.002.
- [135] Z. Fan *et al.*, "Solid/Solid Interfacial Architecturing of Solid Polymer Electrolyte-Based All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries by Atomic Layer Deposition," *Small*, vol. 15, no. 46, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1002/smll.201903952.

- [136] G. G. Eshetu *et al.*, "Ultrahigh Performance All Solid-State Lithium Sulfur Batteries: Salt Anion's Chemistry-Induced Anomalous Synergistic Effect," *J Am Chem Soc*, vol. 140, no. 31, pp. 9921–9933, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04612.
- [137] J. Hu, K. Chen, Z. Yao, and C. Li, "Unlocking solid-state conversion batteries reinforced by hierarchical microsphere stacked polymer electrolyte," *Sci Bull (Beijing)*, vol. 66, no. 7, pp. 694–707, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.scib.2020.11.017.
- [138] M. Lei, X. Wu, Y. Liu, K. Chen, J. Hu, and C. Li, "Polymer electrolytes reinforced by 2D fluorinated filler for all-solid-state Li-Fe-F conversion-type lithium metal batteries," *Nano Res*, 2023, doi: 10.1007/s12274-023-5406-7.



---

# CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

---



## Partie expérimentale

### 1) Synthèse du $\text{FeF}_3$

La synthèse du  $\text{FeF}_3$  utilisé lors de ce travail de thèse a été réalisée à l'ICCF par Fabien Eveillard, en poursuivant les travaux réalisés par Diane Delbègue sur différentes méthodes de synthèse de fluorures de fer[1]. Parmi les différentes variétés allotropiques du fer, on recense la phase rhomboédrique qui a été préparée pour cette étude par fluoration directe qui consiste à fluorer du siliciure de fer (200 mg) sous flux dynamique de gaz  $\text{F}_2$  pur à une température de  $350^\circ\text{C}$  pendant 4h. En raison de la libération de  $\text{SiF}_4$  du  $\text{FeSi}_2$  lors de la fluoration, la phase  $\text{FeF}_3$  obtenue présente une macroporosité développée (cf Figure 2). La Figure 1 ci-dessous montre le montage expérimental utilisé pour la fluoration directe.

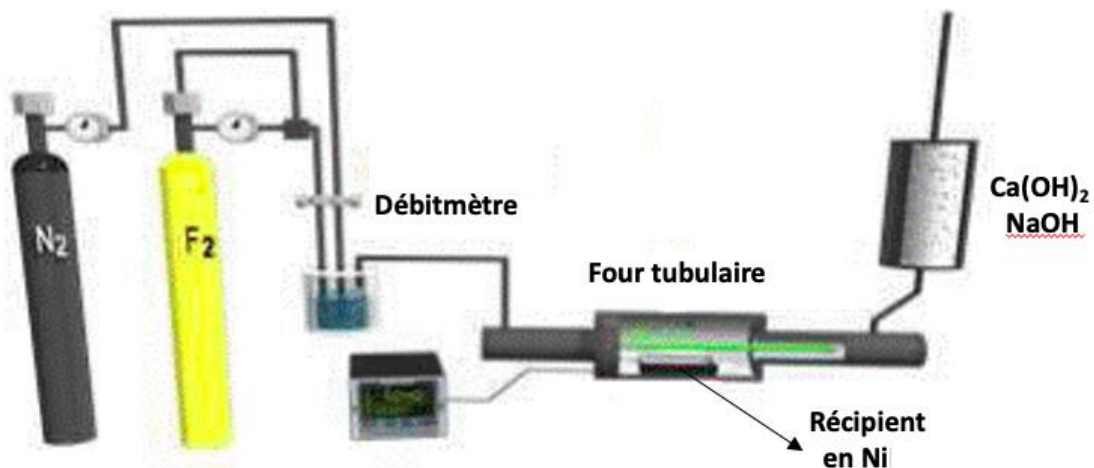


Figure 1 Montage expérimental pour la fluoration directe du  $\text{FeSi}_2$

La poudre de  $\text{FeF}_3$  une fois obtenue est caractérisée par microscopie électronique (Figure 2) et diffraction des rayons X afin de vérifier la pureté du produit final :

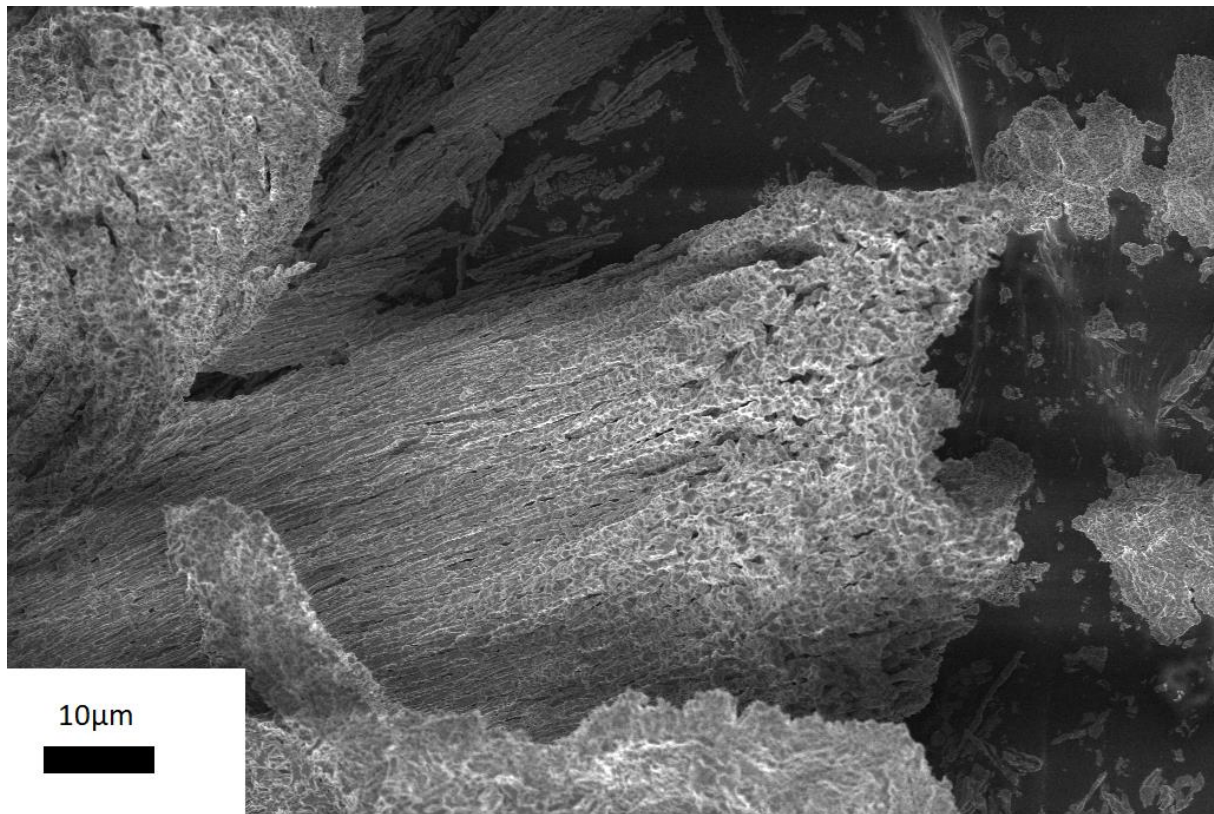


Figure 2 Cliché MEB de la poudre de  $\text{FeF}_3$  obtenue après synthèse et cobroyage

## II) Elaboration du mélange $\text{FeF}_3$ + carbone

Comme expliqué en partie bibliographique, un inconvénient du  $\text{FeF}_3$  est son caractère isolant, nécessitant l'ajout d'une grande proportion (> 15%) d'un matériau conducteur par broyage mécanique[2]. Dans notre cas nous avons utilisé le noir d'acétylène comme agent conducteur avec un rapport massique 1:1 entre  $\text{FeF}_3$  et le carbone. Cette étape de broyage est réalisée en mélangeant le carbone préalablement séché avec le  $\text{FeF}_3$  en boîte à gants dans une jarre et avec des billes en acier inoxydable. Cette jarre remplie sous argon est ensuite centrifugée à 350 rpm pendant 6h, puis réintroduite en boîte à gants avant utilisation du mélange  $\text{FeF}_3/\text{C}$ .

## III) Formulation d'électrodes

Le matériau  $\text{FeF}_3$  est réputé être très hygroscopique[3], cependant, peu d'études existent concernant sa stabilité en présence d'eau. L'exposition à l'air de ce matériau, ou de façon générale, des différentes phases de fluorures de fer formées électrochimiquement, doit donc être limitée au maximum. Pour éviter toute dégradation de  $\text{FeF}_3$  après la synthèse, il est rapidement transféré en boîte à gants et lors d'autres étapes, comme le cobroyage, on prend

des précautions pour éviter au maximum son exposition à l'air. Pour la formulation d'électrodes, un protocole a été adapté à cette contrainte. Comme liant dans les électrodes, nous avons utilisé soit du PVDF (fluorure de polyvinylidène) pour l'application électrolyte liquide, soit du POE (poly oxyde d'éthylène) pour l'application électrolyte polymère.

### III.1) Électrodes pour électrolytes liquides

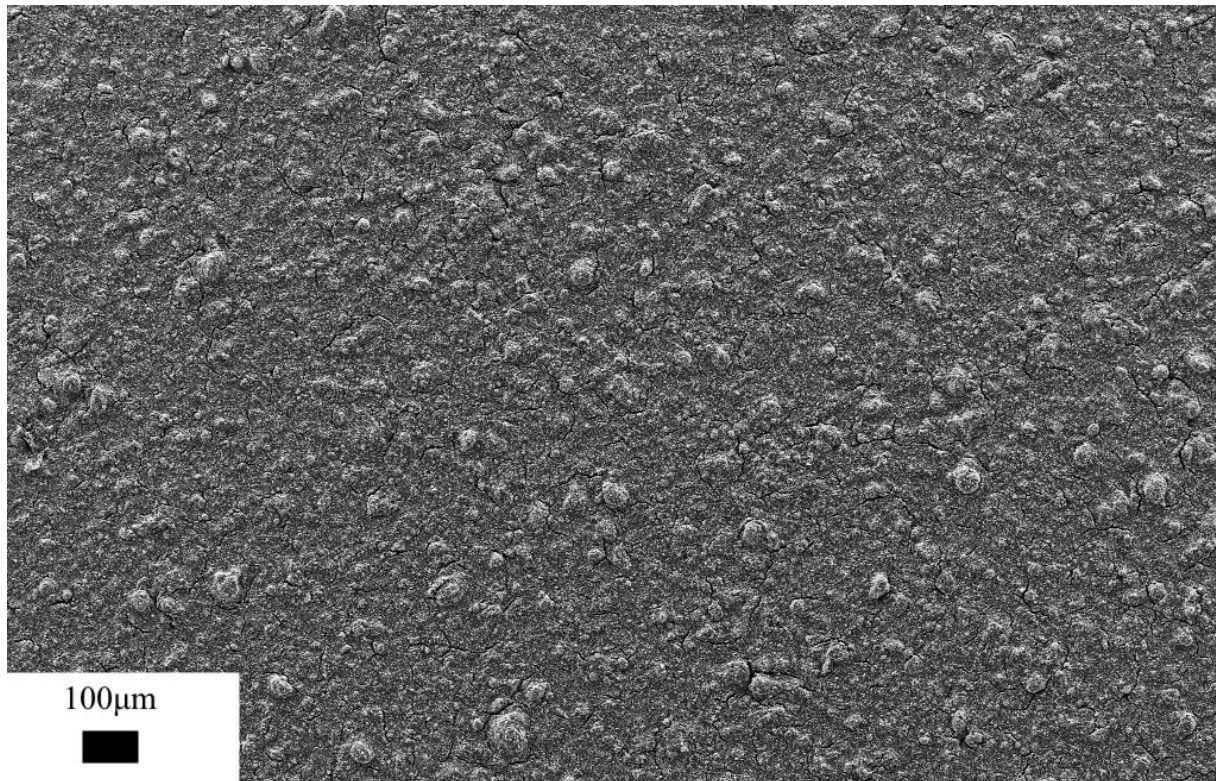
Pour les électrodes utilisées avec des électrolytes liquides, la composition de l'électrode est : 45% FeF<sub>3</sub>, 45% NA (Noir d'Acétylène), 10% PVDF. La formulation de cette encre est faite en boîte à gants et nécessite donc d'avoir préalablement séché les différents produits. Le solvant utilisé, NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone, Acros, >99,5% pur), est directement acheté anhydre et le PVDF (Kynar® Flex 1300) est séché 24h à 120°C sous vide dynamique. La préparation de l'encre en boîte à gants est décrite ci-dessous :

- Dans un flacon, solubiliser le PVDF dans la NMP (4 wt%) sous agitation magnétique à 60°C pendant 3h
- Couper la chauffe et ajouter le mélange broyé FeF<sub>3</sub>/C dans le flacon et laisser l'agitation magnétique pendant 4h

L'encre va donc ensuite être sortie de boîte à gants pour finaliser son élaboration, en essayant de minimiser le contact avec l'air et le temps d'exposition. L'encre est, dans un premier temps, homogénéisée mécaniquement avec un Ultra-Turrax® à 2,3 krpm pendant 15 minutes afin de disperser tous les agrégats. L'encre homogénéisée est ensuite coulée sur un collecteur de courant en aluminium, préalablement nettoyé à l'acétone, avec un doctor blade. La lame du doctor blade est réglée à 400 µm, permettant, après séchage d'obtenir une électrode de 37 µm d'épaisseur, pour un chargement en matière active de 1,4 mg/cm<sup>2</sup>. Une fois enduit sur le collecteur de courant, l'électrode est tout suite placée dans le sas d'une boîte à gants. Le sas est tiré sous semi-vide (-0,5 bar) puis rempli d'argon à trois reprises, puis est laissé sous semi-vide statique pendant une nuit. Ces étapes de balayage d'argon servent à éliminer au maximum l'eau présente dans l'encre, sans aller à un vide dynamique qui pourrait évaporer le NMP. L'électrode est ensuite rentrée en boîte à gants et y est laissée à sécher pendant une semaine.

Après séchage l'électrode est découpée à l'emporte-pièce en boîte à gants puis transférée dans un büchi et séchée une nuit à 120°C sous vide avant d'être rentrée à nouveau dans une boîte à gants pour être assemblée.

Un cliché MEB d'une électrode est présenté dans la Figure 3, on observe une surface homogène avec des agrégats correspondant à des agglomérations de polymère et de  $\text{FeF}_3$  avec peu de fissures observables.



*Figure 3 Cliché MEB d'une électrode 45%  $\text{FeF}_3$ / 45% NA/ 10% PVDF*

### III.2) Électrodes pour électrolyte polymère POE LiTFSI

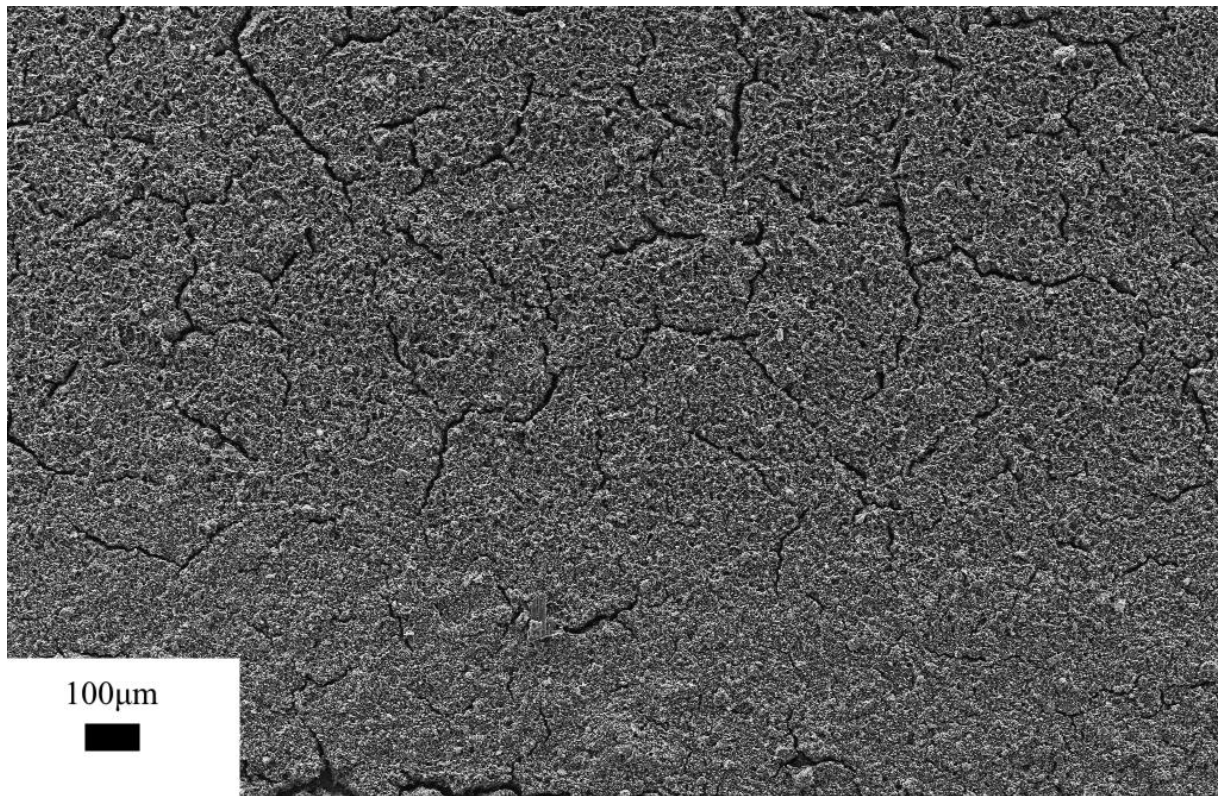
Les électrodes pour les électrolytes polymères nécessitent l'utilisation d'un liant/électrolyte conducteur ionique pour assurer la conductivité des ions lithium dans l'électrode jusqu'aux particules de  $\text{FeF}_3$ . Nous avons utilisé pour cela du POE LiTFSI. La composition de l'électrode est : 35%  $\text{FeF}_3$ , 35% NA, 30% [POE LiTFSI (O/Li=25)]. Le POE (Thermo Fischer, 250-400 kg/mol) est séché 48h à température ambiante sous vide

dynamique et le LiTFSI est séché 24h à 140°C sous vide dynamique. La préparation de l'encre en boîte à gants suit le protocole suivant :

- Dans un flacon, solubiliser le POE dans la NMP (6 wt%) sous agitation magnétique à température ambiante pendant 2h
- Ajouter le LiTFSI dans le mélange POE/NMP et laisser l'agitation magnétique à température ambiante pendant 1h
- Ajouter le mélange broyé  $\text{FeF}_3/\text{C}$  dans le flacon et laisser l'agitation magnétique pendant 4h

L'encre est ensuite sortie de boîte à gants pour être homogénéisée puis coulée. L'encre est homogénéisée mécaniquement par Ultra- Turrax® à 2,3 krpm dans un bain de glace pendant 5 minutes puis laissée reposée pendant 5 minutes. Cette opération est répétée trois fois avant de couler l'encre sur un collecteur de courant en aluminium au doctor blade, avec la même épaisseur que pour les électrodes avec du PVDF. Ces étapes d'homogénéisation à froid puis repos servent à minimiser les ruptures des longues chaînes de POE, plus fragiles que le PVDF[4]. Les étapes de coulage, de séchage et de découpe sont identiques aux électrodes pour les électrolytes liquide. Le chargement de ces électrodes est légèrement inférieur (environ  $1,2 \text{ mg/cm}^2$ ) que pour les électrodes avec le PVDF.

Les électrodes avec le POE LiTFSI comme liant (Figure 4), observées en MEB, n'ont pas les mêmes morphologies que les électrodes avec le PVDF. Sur la surface de l'électrode, on peut noter que quelques agrégats, moins que ce qui a pu être obtenu avec le PVdF, par contre l'électrode présente des fissures.



*Figure 4 Cliché MEB d'une électrode 35% FeF<sub>3</sub>/ 35% NA/ 30% [POE LiTFSI (O/Li=25)]*

#### IV) Électrolytes

##### IV.1) Formulation d'électrolytes liquides

Afin de tester l'influence de la nature des solvants et sels de lithium sur les performances du FeF<sub>3</sub>, divers produits ont été utilisés et listés ci-dessous :



Tableau 1 Liste des produits utilisés

ACRONYME	NOMENCLATURE	FORMULE	FOURNISSEUR	PURETE
TEGDME	Tétraéthylène glycol diméthyléther	$C_{10}H_{22}O_5$	Acros	>99%
PC	Propylène carbonate	$C_4H_6O_3$	Sigma-Aldrich	>99,7%
DMC	Diméthyl carbonate	$C_3H_6O_3$	Acros	>99%
TFETPE	1,1,2,2-Tétrafluoroéthyl 2,2,3,3-Tétrafluoropropyl Ether	$C_5H_4F_8O$	TCI	>95%
LP30	-	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC (1:1)	Sigma-Aldrich	>99,9%
LiPF <sub>6</sub>	Hexafluorophosphate de Lithium	LiPF <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich	99,99%
LiTFSI	bis(trifluorométhane Sulfonyl)imidure de Lithium	LiC <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> F <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	>99%
LiFSI	bis(fluorosulfonyl)imidure de Lithium	LiNO <sub>4</sub> F <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		
LiOTf	Trifluorométhanesulfonate de Lithium	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Fluorochem	>97%
LiClO <sub>4</sub>	Perchlorate de Lithium	LiClO <sub>4</sub>	TCI	>98%
LiNO <sub>3</sub>	Nitrate de Lithium	LiNO <sub>3</sub>		
LiBOB	Lithium bis(oxalato)borate	LiB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	>99,99%
LiF	Fluorure de lithium	LiF	Alfa Aesar	>98,5%
POE	Poly(oxyde d'éthylène)	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	Thermo Fisher	250-400 kg/mol

Les solvants utilisés qui ne sont pas anhydres et stockés sous atmosphère inerte (*i.e.* TEGDME et TFETPPE) sont distillés puis stockés en boîte à gants sur du tamis moléculaire. Avant d'être utilisés pour la formulation d'électrolytes, le taux d'humidité des solvants est mesurée par titration Karl Fischer, tous les solvants ont présenté un taux inférieur à 5 ppm. Les sels de lithium sont séchés à 140°C pendant 24h sous vide dynamique avant d'être introduits en boîte à gants, à l'exception du LiClO<sub>4</sub>, séché à 60°C.

Les électrolytes liquides sont formulés en boîte à gants en solubilisant le ou les sels de lithium utilisés dans le solvant utilisé, sous agitation magnétique pendant 4h à température ambiante avant de pouvoir être utilisés.

#### IV.2) Formulation des membranes POE LiTFSI

L'électrolyte polymère POE LiTFSI est généralement défini par : la longueur des chaînes de POE (ayant un impact sur la viscosité) et le rapport molaire entre les unités éthers et le lithium (O/Li). Le POE utilisé a une masse molaire comprise entre 250 et 400 kg/mol, soit entre 5600 et 9000 groupes éthers par chaîne de polymère.

Le protocole de formulation des membranes de POE LiTFSI (O/Li=25) est décrit ci-dessous :

- Solubiliser dans un flacon le POE dans de l'acétonitrile par agitation magnétique à 60°C pendant 2h (jusqu'à ce que le mélange soit translucide)
- Ajouter le LiTFSI (avec O/Li=25) et conserver l'agitation magnétique 1h en arrêtant la chauffe
- Dégazer le mélange en tirant sous vide avec une trompe à eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles
- Couler le mélange dans une boîte de pétri en adaptant le diamètre à l'épaisseur de membrane souhaitée
- Sécher dans une étuve à 60°C pendant 4h.
- Mettre la membrane dans le sas d'une boîte à gants une nuit
- Rentrer la membrane en boîte à gants et laisser quelques jours avant utilisation

Toutefois ces membranes formulées avec le POE LiTFSI en contact avec des électrodes de FeF<sub>3</sub> ont systématiquement souffert de courts-circuits, sans avoir rencontré ce problème dans

d'autres configurations (e.g. cellules Li//Li), probablement due à la topologie de la cathode. Pour renforcer les membranes afin de travailler avec le matériau actif  $\text{FeF}_3$ , des nano charges de cellulose (NCC) ont été ajoutées à la composition de ces membranes [5].

#### *IV.2.a) Préparation des membranes POE LiTFSI 6% NCC*

La première étape pour la formulation des membranes POE LiTFSI renforcées par des NCC est de disperser ces dernières dans de l'eau distillée. Une solution de 4 m% de NCC dans  $\text{H}_2\text{O}$  est préparée en ajoutant 100 mL d'eau distillée dans un bécher contenant 4 g de NCC, préparés sous hotte. Les NCC sont, dans un premier temps, dispersées par Ultra- Turrax® à 13 krpm pendant 10 minutes suivies de 10 minutes de repos. Cette étape est répétée une seconde fois avant d'homogénéiser la solution par ultrasons avec une sonde VCX130 Vibra-Cell™. Trois cycles de 10 minutes à 20 kJ puis 10 minutes de repos sont effectués, afin d'éviter un trop fort échauffement de la solution. Cette dernière est ensuite stockée au réfrigérateur avant d'être utilisée[6].

Le protocole de formulation des membranes POE LiTFSI renforcées par des NCC est :

- Solubiliser dans un flacon le POE dans de l'eau distillée par agitation magnétique à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2h (jusqu'à ce que le mélange soit translucide)
- Ajouter le LiTFSI (avec O/Li=25) et conserver l'agitation magnétique 1h en arrêtant la chauffe
- Ajouter la quantité nécessaire de NCC dans  $\text{H}_2\text{O}$
- Couler le mélange dans une boîte de pétri en adaptant le diamètre à l'épaisseur de membrane souhaitée
- Sécher dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24h
- Mettre la membrane dans le sas d'une boîte à gants une nuit
- Rentrer la membrane en boîte à gants et laisser une semaine avant utilisation

L'ajout de NCC impose de changer les solvants d'élaboration de la membrane, l'acétonitrile provoque l'agrégation de NCC et ne permet pas l'obtention d'une membrane homogène, il faut donc utiliser de l'eau distillée, solvant de la solution de NCC, pour solubiliser le POE. Nous avons supprimé l'étape de dégazage de la solution car nous avons observé une

précipitation des NCC lors de cette étape. Toutefois, cette étape n'est plus nécessaire du fait du temps plus long nécessaire à l'évaporation de l'eau.

Des membranes avec des NCC ont pu être formulées avec plusieurs épaisseurs (40, 60, 80 et 100  $\mu\text{m}$ ) sans connaître de courts-circuits avec des électrodes de  $\text{FeF}_3$  et ont donc été utilisées par la suite. Dans le manuscrit de thèse, les électrolytes POE LiTFSI se réfèrent donc aux membranes POE LiTFSI (O/Li=25) + 6% NCC.

#### V) Caractérisations

L'objectif de cette étude est de déterminer le comportement et les performances du  $\text{FeF}_3$  avec différents milieux électrolytiques et à différentes températures. Pour y parvenir différentes techniques de caractérisations ont été utilisées : caractérisations électrochimiques et caractérisations physicochimiques ex-situ ou operando. Les techniques électrochimiques permettent de mesurer des grandeurs (tension et intensité) donnant une image de l'état moyen de la batterie. Ces informations sont précieuses pour comprendre le fonctionnement d'un matériau mais ne sont pas suffisantes pour pouvoir expliquer en détail les phénomènes mis en jeu. Ces techniques sont donc souvent couplées à des techniques de caractérisations physicochimiques, toutefois l'enjeu est de pouvoir réaliser ces différentes mesures dans des conditions comparables, sans affecter le comportement électrochimique du matériau.

## V.1) Caractérisation électrochimique

Les mesures électrochimiques ont principalement été réalisées en assemblant des cellules « pile bouton » CR2032 (Figure 5).

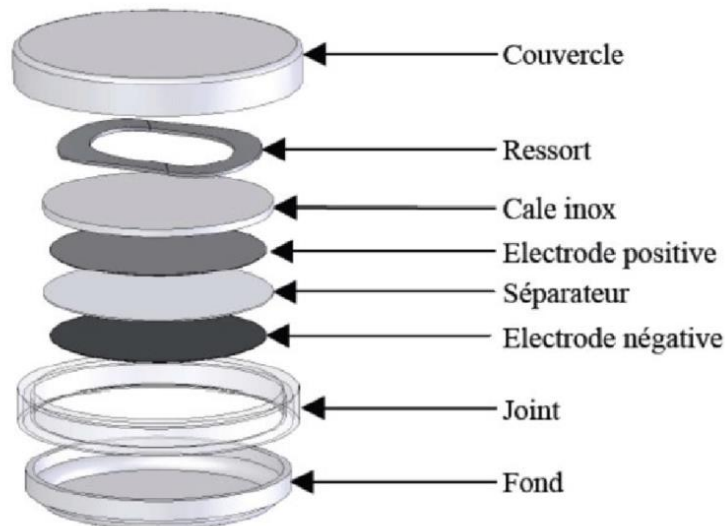


Figure 5 Assemblage d'une pile bouton CR2032

### V.1.a) La voltampérométrie cyclique

Cette technique permet d'observer la réponse de la batterie, en courant, lorsqu'un balayage en potentiel lui est appliqué entre des bornes prédéfinies. L'apparition de pics à des potentiels donnés témoigne de l'existence de mécanismes redox à ces potentiels (Figure 6). La voltampérométrie cyclique a été particulièrement utile pour différencier les mécanismes redox du matériau  $\text{FeF}_3$ . En effet, ce matériau a la particularité de présenter deux mécanismes redox différents :  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  et  $\text{Fe(II)/Fe(0)}$ . Ces mécanismes sont difficilement identifiables par cyclage galvanostatique. La voltampérométrie cyclique permet donc de déterminer plus précisément que par cyclage galvanostatique, les contributions respectives des deux mécanismes redox du  $\text{FeF}_3$ .

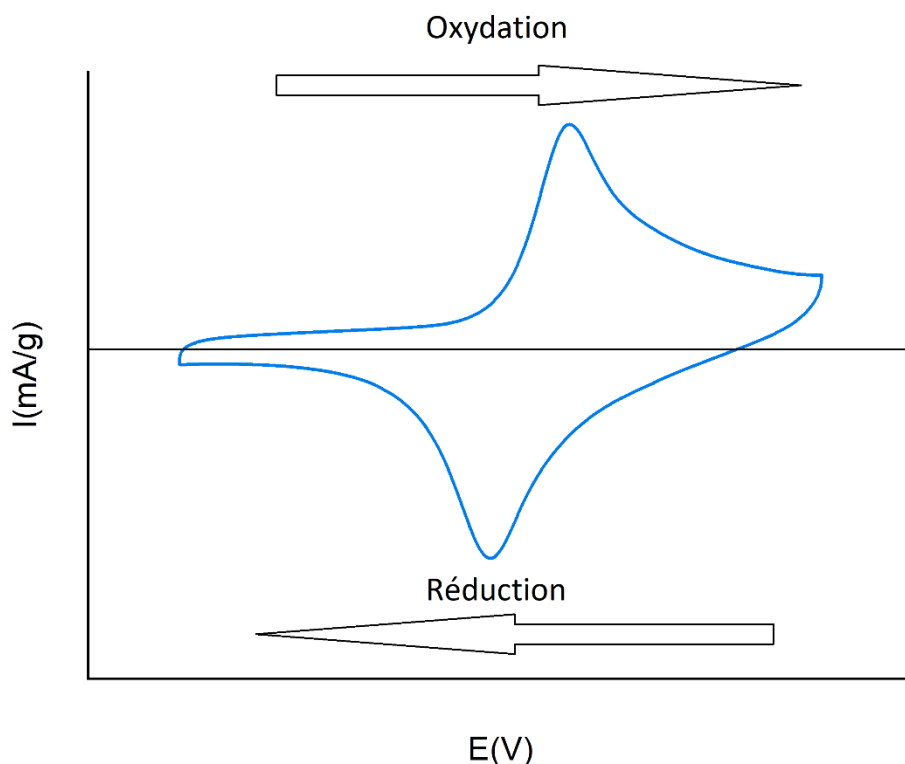


Figure 6 Exemple de voltampérométrie cyclique, 4<sup>ème</sup> cycle de  $\text{FeF}_3$  avec 1M LiTFSI TEGDME à 25°C, 0,02mV/s entre 2,3 et 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$

Les mesures de voltampérométrie cyclique et cyclage galvanostatique ont été réalisées sur les appareils : Solartron analytical 1470, VMP-300 ou BCS-805 de Biologic. Ces mesures ont été effectuées sur des piles boutons, avec différents potentiels d'arrêt, différentes vitesses de balayage et à différentes températures. La température est contrôlée par des étuves Memmert réglées à la température souhaitée.

#### V.a.2) La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour mesurer la conductivité ionique des électrolytes. Cette technique consiste à imposer un signal sinusoïdal en potentiel (PEIS) ou en courant (GEIS), dans une large gamme de fréquence. L'amplitude du signal doit permettre de rester dans le domaine de linéarité de la réponse. L'utilisation de deux électrodes bloquantes, permet de déterminer la résistance de l'électrolyte et donc sa conductivité.

Les mesures de conductivités des électrolyte liquides ont été réalisées sur une plage de température de 20°C à 90°C (Figure 7.a), dans une cellule de conductivité (Figure 7.b). La

cellule en verre a été remplie en boîte à gants et rendue étanche avec du parafilm. La cellule de conductivité a préalablement été calibrée en mesurant la conductivité d'une solution de 0,01M KCl dans de l'eau distillée.

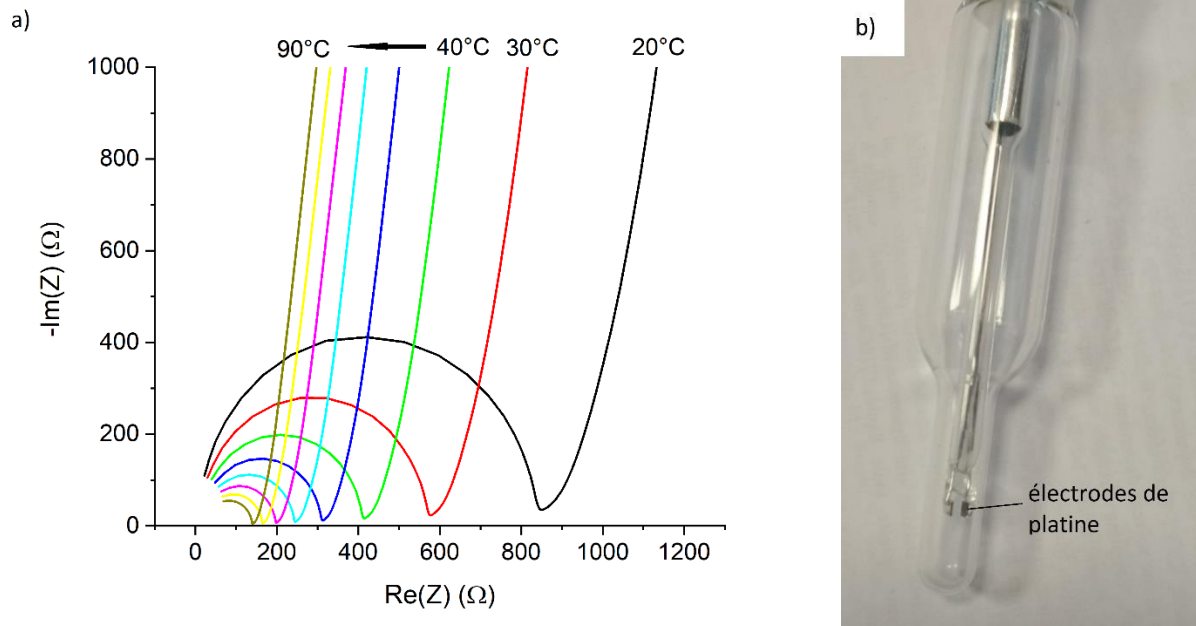


Figure 7 (a) Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance obtenus à différentes températures de 1M LiTFSI dans TEGDME; (b) photo de la cellule de conductivité utilisée pour les mesures de conductivité

Les mesures d'impédance ont été obtenues en utilisant un impédancemètre sur le VMP-300 de Biologic, les résultats ont été traités sur le logiciel EC-Lab.

#### V.a.3) Protocole avec $FeF_3$

Nous avons observé que le  $FeF_3$  nécessite un long maintien à l'OCV avant d'atteindre un potentiel stable. L'évolution continue de l'OCV comme montrée dans la figure 10 témoigne d'une évolution lente de l'interface électrode/électrolyte.

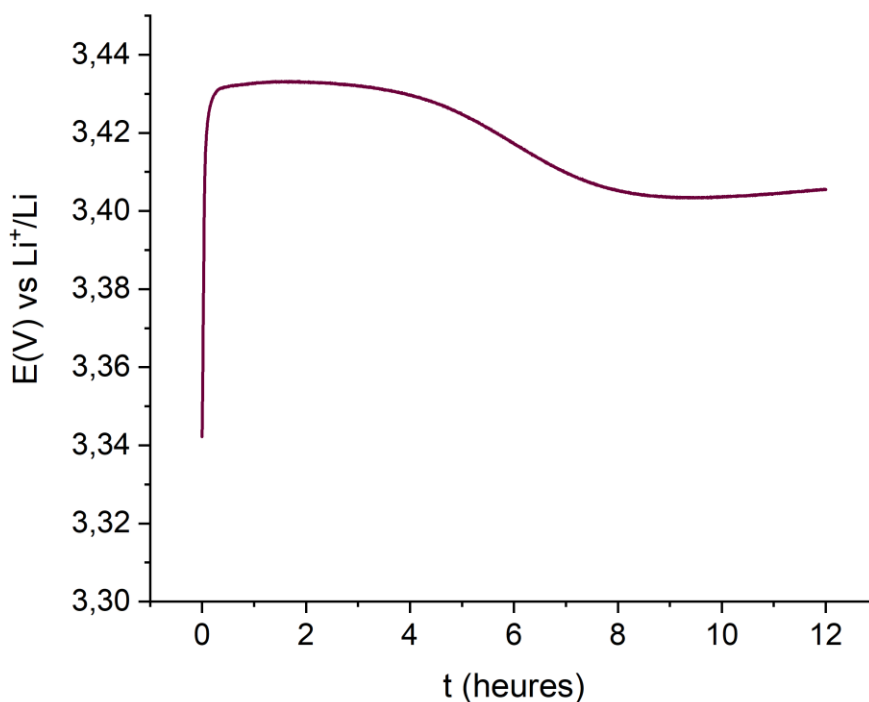


Figure 8 OCV de 12h pour l'assemblage  $\text{FeF}_3/\text{POE LiTFSI/Li}$  à  $80^\circ\text{C}$

Les profils en potentiel lors de l'étape de relaxation peuvent fortement varier d'une cellule à l'autre, mais la stabilité est toujours atteinte pour une OCV de 12h. Un temps de relaxation de 12 H a donc systématiquement été réalisé.

#### V.b) Diffraction des rayons X ex-situ

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation permettant l'identification de phases cristallines et la résolution des paramètres cristallographiques d'un échantillon. Ce dernier peut être sous la forme d'un solide mono ou polycristallin, mais est en général sous forme de poudre. Il existe plusieurs montages expérimentaux pour l'acquisition de diffractogrammes X, avec différents axes de rotation permettant différentes techniques d'analyses de la matière. Dans le cadre de cette thèse le montage  $\theta - \theta$  a été utilisé. Ce montage est très adapté à la mesure en diffraction de poudres, ici le goniomètre consiste en une source de rayons X et un détecteur mobile, tandis que le porte échantillon est fixe, conservant la poudre immobile lors de la mesure, contrairement à un goniomètre  $\theta - 2\theta$  où le porte d'échantillon s'incline pendant la mesure. La source utilisée ici est la raie  $K\alpha_1$  du



cuire, bien que les échantillons contiennent du fer, l'utilisation d'un monochromateur n'a pas montré de gain, la quantité de fer n'étant probablement pas suffisamment importante dans les échantillons pour provoquer une fluorescence visible.

<b>Appareil</b>	X'Pert PRO MPD PANalytical; montage ( $\theta - \theta$ )
<b>Source</b>	Cu $K\alpha$ ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ); filtre 1mm Ni
<b>Acquisition</b>	12-90° ; 0,013°/s
<b>Mesure d'échantillon</b>	7x7 mm ; rotation 0,25 Hz

*Tableau 2 Caractéristiques du diffractomètre utilisé et du protocole d'enregistrement*

Cette technique a particulièrement été utile pour étudier le mécanisme réactionnel du matériau  $\text{FeF}_3$ , en analysant les électrodes de  $\text{FeF}_3$  à différents points caractéristiques du mécanisme électrochimique. L'obtention de ces diffractogrammes s'effectue ex-situ et nécessite donc de s'assurer que le matériau soit stable aux différents points d'arrêt du processus électrochimique (*i.e.* que les phases indexées par diffraction des rayons X correspondent au potentiel électrochimique choisi). Pour ce faire, les électrodes ont été arrêtées à des potentiels intermédiaires des mécanismes redox (*e.g.* 3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en Figure 9.a) puis ont été maintenues à ce potentiel pendant 24h (Figure 9.b). Après cette étape de floating, les électrodes sont relaxées pendant une heure, si le potentiel n'évolue pas, l'électrode peut être analysée par diffraction des rayons X. Cette étape de floating à un potentiel donné permet un meilleur taux de conversion, sans affecter le mécanisme réactionnel du matériau.

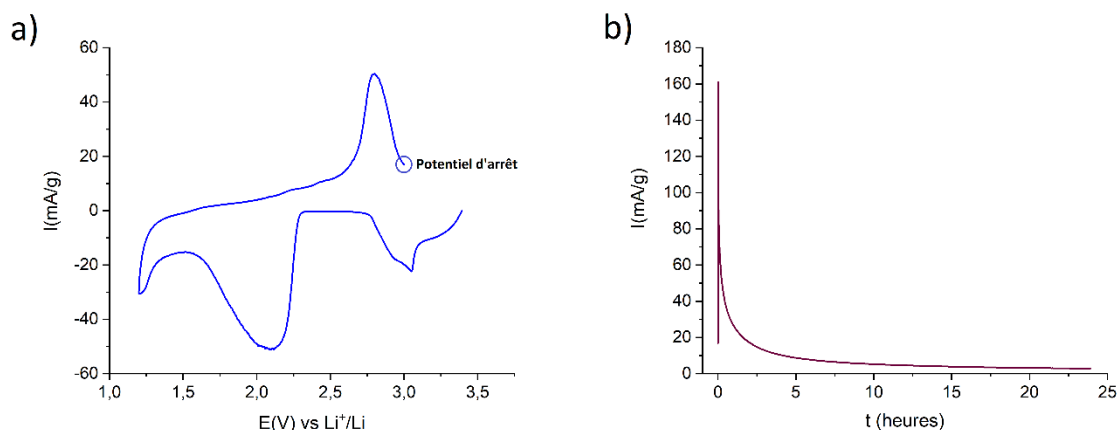


Figure 9 (a) voltampérométrie à 0,02mV/s ; (b) Etape de floating appliquée à 3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pendant 24h ; de  $\text{FeF}_3$  dans 1M LiTFSI dans TEGDME à 80°C

Cette étude s'est limitée aux électrodes avec électrolytes liquides (45%  $\text{FeF}_3$ , 45% NA ; 10% PVDF), car les assemblages avec un électrolyte liquide permettent de récupérer facilement l'électrode. Les assemblages avec l'électrolyte polymère, ayant travaillé à 80°C ne permettent pas, ou difficilement, de séparer les différents composants, électrodes positive et négative, électrolyte,).

Avant d'être mesurées par diffraction, les électrodes ont été séchées en boîte à gants en pressant délicatement un papier absorbant Kimtech™ sur la surface. La présence d'électrolyte dans l'électrode peut affecter les diffractogrammes en augmentant la quantité de matière amorphe et possiblement faire apparaître les contributions de sels de lithium.

Afin de limiter les interactions des électrodes avec l'air, une cellule étanche, fabriquée par Anton Paar, a été utilisée. Cette cellule, assemblée en boîte à gants, conserve une atmosphère inerte pendant 4h, soit plus que nécessaire pour les mesures (1h35). L'étanchéité de cette cellule (Figure 10) est assurée par un dôme en PEEK (Polyéther éther kéténe) avec un joint torique en caoutchouc, maintenu par un support en acier inoxydable. La cavité accueillant d'habitude la poudre est cependant trop grande pour les électrodes. L'électrode repose donc sur un substrat de silicium monocristallin orienté de manière à ne pas diffracter les rayons X, lui-même déposé sur une couche de pâte à modeler sans carbonate de calcium, permettant

d'adapter la hauteur de l'électrode pour être rasante avec le faisceau à 0°. Les contributions de l'aluminium et du dôme en PEEK apparaissent donc sur les diffractogrammes et seront identifiées.

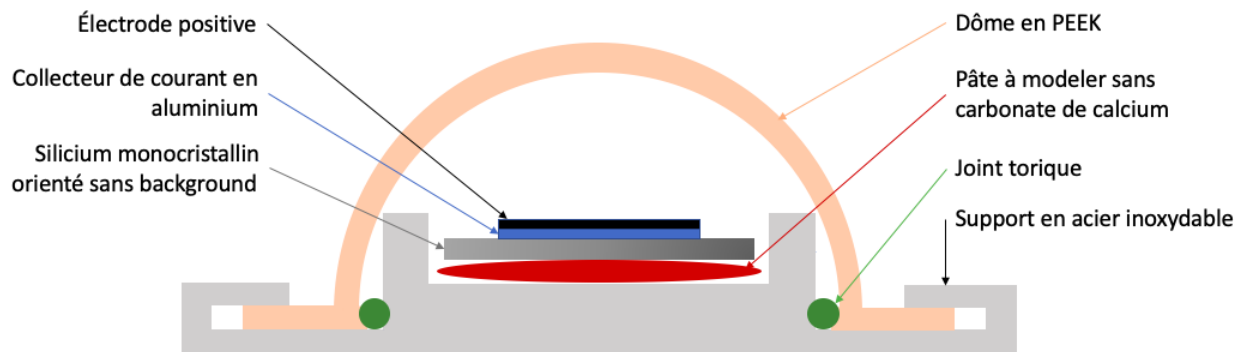


Figure 10 Schéma de la cellule étanche Anton Paar

La présence de matériaux cristallisés parasites l'aluminium, le PEEK, le PVDF et de carbone amorphe dans l'électrode induisent une ligne de base notable et la présence de contributions amorphes sur les diffractogrammes. Ces échantillons ne sont donc pas adaptés aux affinements de raies spectrales, ce qui est limitant pour l'indexation des phases d'intérêt.

#### V.c) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la surface et la coupe des électrodes, et les poudres de  $\text{FeF}_3$  avant et après broyage mécanique. Les mesures ont été effectuées sur un MEB FEG ZEISS GeminiSEM 500. (microscope électronique à balayage à effet de champ). Cette mesure consiste à arracher un flux d'électrons d'une pointe en tungstène et à le focaliser jusqu'à l'échantillon à observer. Ces électrons vont interagir de plusieurs manières avec l'échantillon. Lors de ce travail de thèse, les échantillons ont été observés par électrons secondaires et par électrons rétrodiffusés. La première technique permet d'observer la surface de l'échantillon, faisant apparaître par contraste le relief de ce dernier, la seconde technique pénètre plus en profondeur et est plus sensible à la masse des atomes rencontrés. Dans le cas d'électrodes au  $\text{FeF}_3$ , ces deux observations permettent de voir l'état de surface des électrodes par électrons secondaires et de voir la taille et la position des particules riches en fer proches de la surface de l'électrode (Figure 11). En revanche, la

quantification des rapports entre fer et fluor pour ces particules n'est pas possible par EDS (*energy dispersive spectroscopy*), les raies  $L\alpha$  du fer (0,705 keV) et  $k\alpha$  du fluor (0,677 keV) étant trop proches pour être discriminées et la raie  $k\alpha$  du fer étant trop haute en énergie pour avoir une résolution suffisamment intéressante.

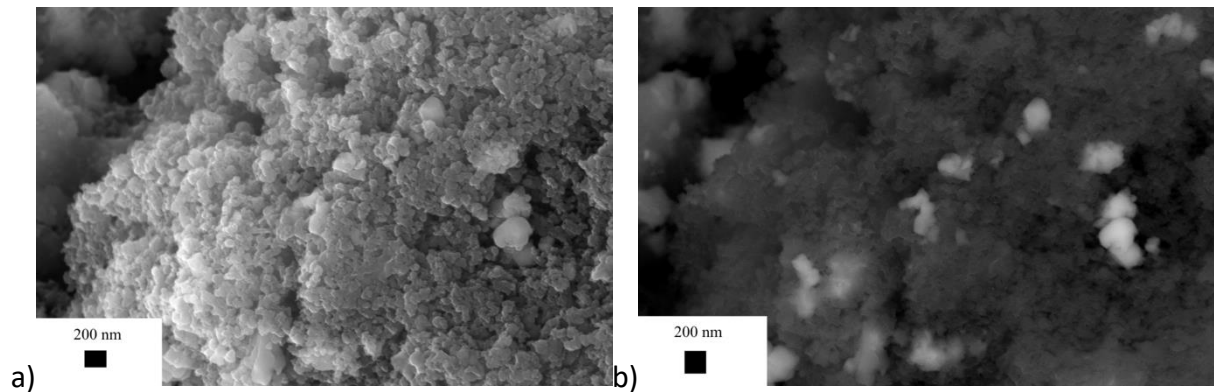


Figure 11 Clichés MEB de la surface d'une électrode de  $FeF_3$  (a) en électrons secondaires ; (b) en électrons rétrodiffusés

Les électrodes observées par MEB ont, en général, été mesurées dans un premier temps par diffraction des rayons X, afin de pouvoir comparer l'évolution des compositions des électrodes par DRX et leur morphologie par MEB. La préparation de ces électrodes ne peut pas s'effectuer en boîte à gants car elle nécessite une étape de métallisation. En effet, la composition de l'électrode, bien que riche en carbone, n'est pas assez conductrice pour évacuer l'accumulation d'électrons. Les électrodes sont donc métallisées sous vide par PVD (*physical vapor deposition*) par dépôt en surface de 2 Å d'or-palladium. L'électrode métallisée est collée par adhésif carbone au substrat conducteur en acier inoxydable.

#### V.d) Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique de caractérisation de la matière, complémentaire à la diffraction des rayons X. Cette technique mesure l'absorbance  $A$  d'un faisceau de rayons X traversant un échantillon,  $A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)$ , avec  $I_0$  l'intensité du faisceau incident et  $I$  l'intensité du faisceau sortant de l'échantillon. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a l'avantage d'être une technique spectrale sélective, permettant d'isoler un élément et déterminer son spectre d'absorption à proximité d'une raie définie. Pour ce faire, cette technique nécessite une source de rayons X d'une très bonne

résolution spectrale (inférieure à l'électronvolt) et un bon rapport signal sur bruit, ces mesures sont donc généralement réalisées sur une ligne de lumière d'un synchrotron.

Le faisceau de rayons X utilisé est spectralement situé autour d'une énergie de transition électronique de l'élément à observer, la raie  $K$  a été utilisée dans le cadre de cette étude sur le  $\text{FeF}_3$ . Le spectre XAS obtenu par différence entre le faisceau sortant et le faisceau incident donne de nombreuses informations sur l'état du fer au moment où la mesure est réalisée. Le XAS est le plus souvent découpé en deux techniques : le XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) et l'EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) (Figure 12). Plusieurs zones sont discernables sur le spectrogramme obtenu : l'intensité et la position du pré-seuil se trouvant quelques eV avant le seuil d'absorption de la transition électronique donnent des informations sur le degré de symétrie de la structure du fer tandis que la position du seuil donne des informations sur le degré d'oxydation du fer ainsi que son champ de ligands. Les données peuvent être comparées à des spectres XAS de composés de référence pour indexer de manière qualitative les phases en présence dans l'échantillon mesuré. L'EXAFS concerne les oscillations d'absorbance après le seuil et correspondent à des interférences des photoélectrons émis par l'atome absorbant les rayons X avec ses proches voisins. Cette mesure donne des informations quantitatives sur l'environnement atomique de l'atome absorbant, notamment les distances interatomiques pour ses différentes sphères de coordination. Contrairement à la diffraction des rayons X, le XANES et l'EXAFS ne nécessitent pas une structure cristallisée pour obtenir des résultats, ces méthodes sont donc complémentaires pour l'étude de l'évolution des phases.

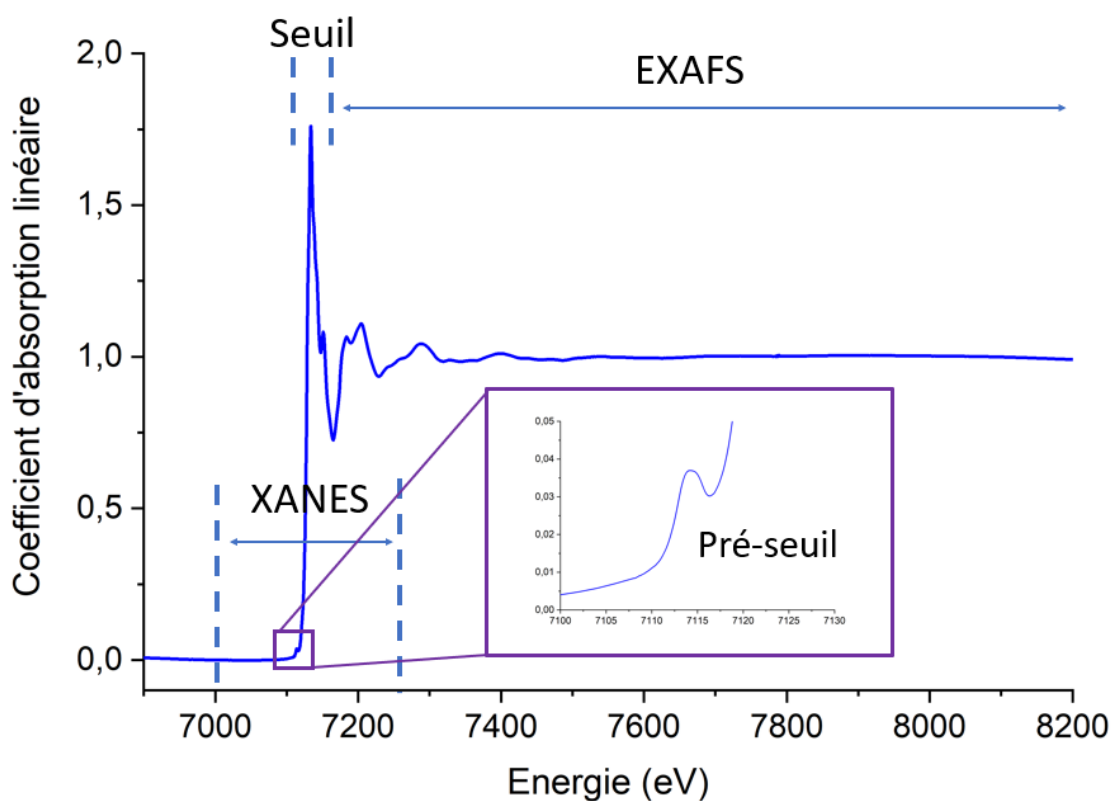


Figure 12 Exemple de spectre XAS d'une électrode avec  $\text{FeF}_3$  au seuil K du fer

Les mesures expérimentales de XAS ont été réalisées sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL, lors de la décharge et de la charge galvanostatique du  $\text{FeF}_3$  avec électrolyte polymère. Ces résultats ont été obtenus *operando* avec une cellule (Figure 13) et une boîte de contrôle en température de la ligne ROCK. La cellule *operando* comprend deux fenêtres de béryllium aux extrémités de la cellule. Ce matériau est fréquemment utilisé pour les mesures faisant intervenir les rayons X, ces derniers étant absorbés proportionnellement à la masse des atomes, le béryllium est le matériau le plus léger à l'état solide, stable à l'air. Ces fenêtres ont été protégées par un film de graphite pyrolytique de  $22 \mu\text{m}$  d'épaisseur pour ne pas être en contact direct avec les électrodes. Dans le cadre de cette expérience, les protocoles pour la réalisation des formulations ont été adaptés aux contraintes de la spectroscopie des rayons X. En effet, l'objectif ici est de maximiser le rapport signal sur bruit du faisceau absorbé traversant l'ensemble de la cellule. La membrane polymère POE LiTFSI a donc été réduite à  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Une électrode plus épaisse a été formulée avec  $1,8 \text{ mg/cm}^2$  de matière

active, favorisant la quantité de photons absorbés au seuil K du fer. Cette électrode a été coulée sur un collecteur de courant en graphite pyrolytique de  $22\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, l'aluminium étant trop absorbant pour les rayons X et étant souvent contaminé en fer, ce qui aurait dégradé la précision des mesures.

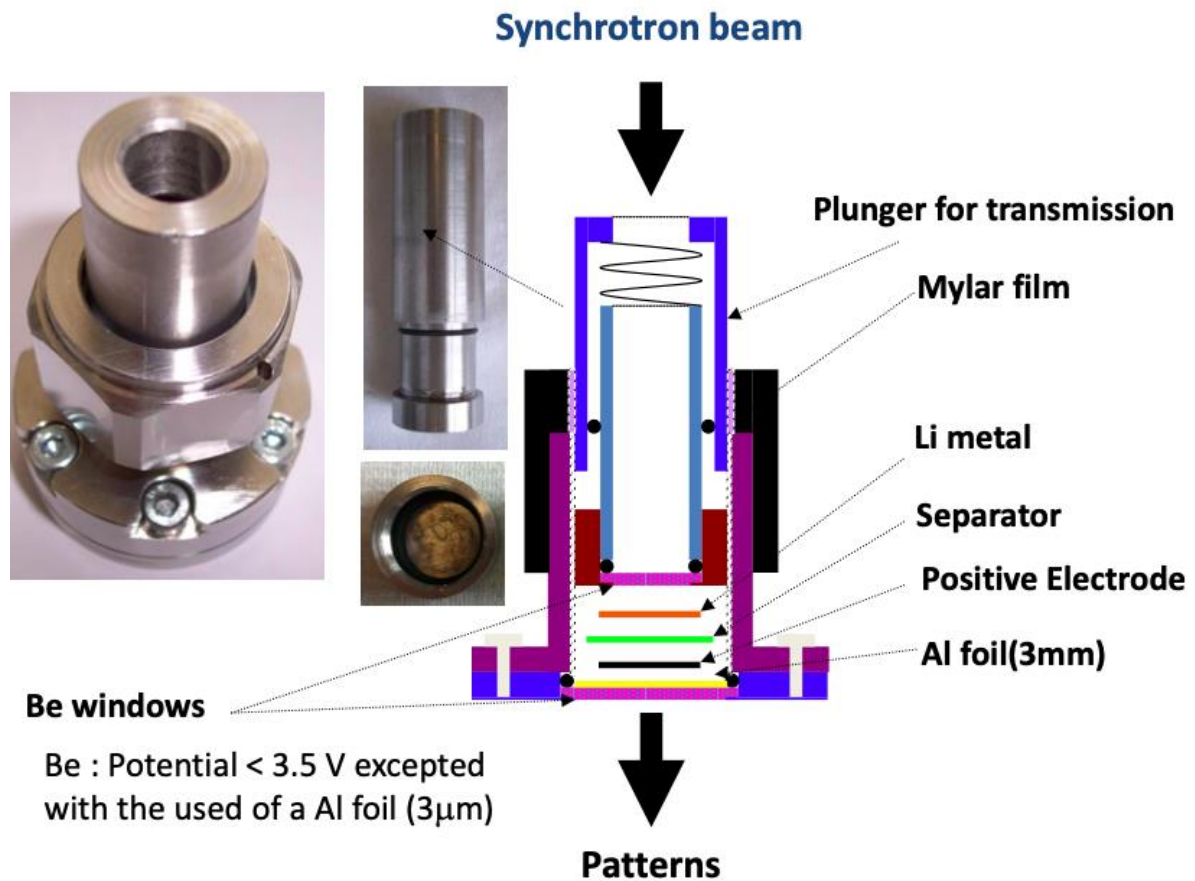


Figure 13 Photo et schéma fonctionnel de la cellule operando proposée par la ligne ROCK, document d'assemblage fourni par Stéphanie Belin

- [1] D. DELBEGUE, "Accumulateur lithium-ion à cathode de fluorures de métaux de transition," 2017.
- [2] C. Li, L. Gu, J. Tong, S. Tsukimoto, and J. Maier, "A mesoporous iron-based fluoride cathode of tunnel structure for rechargeable lithium batteries," *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 8, pp. 1391–1397, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002213.
- [3] T. Chen *et al.*, "Liquid phase exfoliation of nonlayered non-van der Waals iron trifluoride (FeF<sub>3</sub>) into 2D-platelets for high-capacity lithium storing cathodes," *FlatChem*, vol. 33, no. March, p. 100360, 2022, doi: 10.1016/j.flatc.2022.100360.
- [4] F. Bossard, N. El Kissi, A. D'Aprèa, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and A. Dufresne, "Influence of dispersion procedure on rheological properties of aqueous solutions of high molecular weight PEO," *Rheol Acta*, vol. 49, no. 5, pp. 529–540, 2010, doi: 10.1007/s00397-009-0402-8.
- [5] M. A. S. A. Samir, F. Allein, W. Gorecki, J. Y. Sanchez, and A. Dufresne, "Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 30, pp. 10845–10852, 2004, doi: 10.1021/jp0494483.
- [6] H. P. K. Ngo, "Développement et caractérisation des électrolytes plus sûrs et versatiles pour les batteries au lithium métallique ou post lithium," *PhD Thesis, Univ. Grenoble-Alpes*, 2019.
- [7] M. Munoz, "Spectroscopie d'absorption des rayons X," 2014.



---

# CHAPITRE III : INFLUENCE DE L'ELECTROLYTE

---



## Introduction

Le fonctionnement électrochimique du matériau  $\text{FeF}_3$ , comme de nombreux matériaux de conversion, souffre d'irréversibilité pouvant être associée à plusieurs mécanismes au sein de la batterie. La Figure 1 résume les principaux mécanismes de dégradation pouvant affecter les performances des électrodes de  $\text{FeF}_3$ . Parmi eux, on retrouve la perte de matériaux actifs par dissolution dans l'électrolyte, l'expansion volumique et la perte de contact associée, la formation de gaz ou de composés isolants à la surface des électrodes par réactivité de l'électrolyte.

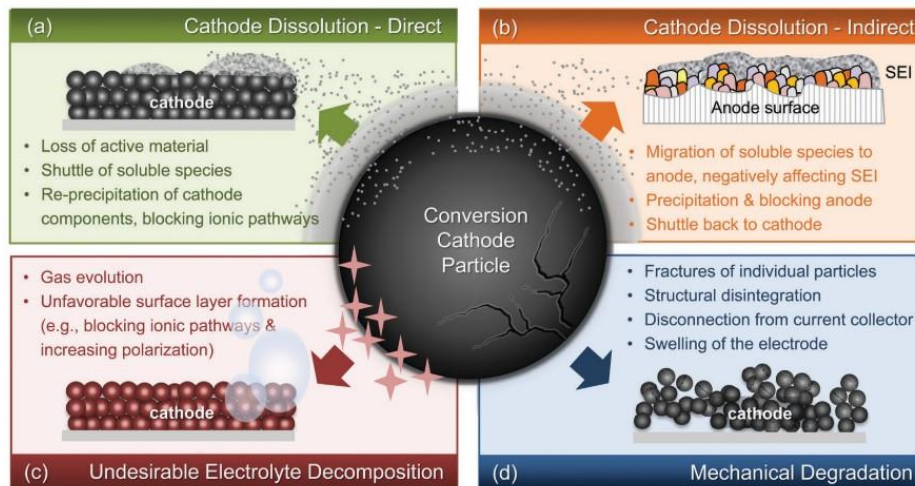


Figure 1 Mécanismes de dégradation d'électrodes de conversion[1]

Dans le cas du  $\text{FeF}_3$ , l'expansion volumique de 30% lors du mécanisme électrochimique est plus faible que pour le silicium par exemple (de l'ordre de 300%), toutefois ce gonflement du matériau actif peut s'accompagner de perte de contact électrique. De même le  $\text{LiF}$  formé par réduction du  $\text{FeF}_3$  est susceptible de se solubiliser ou de se disperser dans l'électrolyte, rendant le mécanisme redox irréversible. Ainsi de récentes études ont montré des performances élevées à la fois en capacité et en cyclabilité, à haute densité de courant, pour des nanoparticules de fer encapsulées dans des nano-cages de carbone (Figure 2)[2]. Ces résultats semblent montrer que bloquer les particules de conversion dans une structure plus rigide permet d'améliorer la rétention de capacité à la fois en empêchant la diffusion du  $\text{LiF}$  tout en contenant la variation volumique du matériau lors du mécanisme redox. Toutefois la synthèse de ces matériaux est complexe avec de nombreuses étapes. L'objectif de ce travail

de thèse a été de s'appuyer sur cette stratégie de confinement du matériau actif, tout en simplifiant la synthèse de ce dernier. Pour se faire, les électrolytes polymères ont été considérés, car ils peuvent permettre, grâce à leur plus haute viscosité et leur élasticité, de réduire la dispersion du LiF tout en s'accommodant de la variation volumique de l'électrode positive. De plus, l'utilisation d'électrolytes polymères apporte un gain certain en sécurité, ces derniers, contrairement aux électrolytes liquides, ne peuvent ni couler, ni s'enflammer.

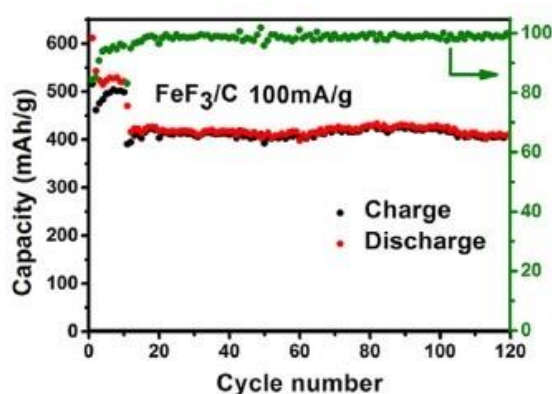


Figure 2 : Cyclage galvanostatique de nanoparticules de  $\text{FeF}_3/\text{C}$  dans DME + 3M LiFSI à 25°C et à D/7 (100mA/g)[2]

Les performances du  $\text{FeF}_3$  reportées dans la littérature s'appuient sur différentes méthodes de synthèse du matériau  $\text{FeF}_3$  accompagnées de différents électrolytes à différentes vitesses de décharge et parfois à différentes températures. La comparaison entre ces résultats est donc délicate en raison du grand nombre de facteurs évalués, un objectif de cette thèse a donc été de déterminer, pour une même synthèse du matériau  $\text{FeF}_3$  l'impact de l'électrolyte sur les performances électrochimiques afin de voir si les électrolytes polymères sont compatibles avec le système Li/ $\text{FeF}_3$ .

Dans notre étude, le  $\text{FeF}_3$  utilisé a été synthétisé en suivant le protocole développé à l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)[3], par fluoration directe i.e. par réaction solide gaz avec du fluor moléculaire pur gazeux. Ce procédé de synthèse permet l'obtention, en une seule étape et sans purification du  $\text{FeF}_3$  de groupe d'espace R-3c. Ce procédé permet également l'obtention de tailles de particules déterminées par la taille des particules du précurseur utilisé. Il est ainsi possible d'obtenir le matériau  $\text{FeF}_3$  plus simplement avec un coût

énergétique plus faible et comparer l'impact de l'électrolyte sur les performances de ce dernier.

Afin d'étudier l'impact d'un électrolyte polymère sur les performances du matériau  $\text{FeF}_3$ , l'électrolyte retenu dans un premier temps a été le POE LiTFSI. Cet électrolyte a été développé par Armand *et al.*[4] en 1983 et reste aujourd'hui la référence pour les électrolytes polymères. Cet électrolyte a l'avantage de ne pas être inflammable, contrairement aux électrolytes liquides avec solvants non aqueux couramment utilisés, et d'être stable électrochimiquement. Toutefois cet électrolyte a l'inconvénient majeur de nécessiter une température de fonctionnement au-delà de  $60^\circ\text{C}$  afin d'avoir une bonne conductivité (de l'ordre de  $10^{-4}\text{ S/cm}$ ). Cet électrolyte polymère est donc très différent des électrolytes liquides de type carbonate généralement utilisés, notamment au niveau :

- i. Du groupe solvant (éther vs carbonate)
- ii. De la viscosité de l'électrolyte (polymère de forte masse molaire vs un liquide peu visqueux)
- iii. Du sel de lithium
- iv. De la température de fonctionnement ( $80^\circ\text{C}$  vs  $25^\circ\text{C}$ )
- v. De la nature du liant utilisé dans l'électrode (POE vs PVDF)

Ces différents paramètres peuvent avoir un impact sur les performances et sur le mécanisme réactionnel du  $\text{FeF}_3$ . Afin d'évaluer leurs impacts et quel est l'effet de l'électrolyte polymère sur les performances électrochimiques de ce matériau de conversion, ces différents paramètres ont été passés en revue.

### I.a) Comportement électrochimique du $\text{FeF}_3$

Le  $\text{FeF}_3$  est un matériau d'électrode positive, ne contenant pas d'ion lithium, son fonctionnement débute donc en réduction. Le fer est ici le métal de transition actif électrochimiquement, à l'état  $\text{Fe(III)}$  dans  $\text{FeF}_3$ . Sa réduction passe, dans un premier temps, par la formation d'un composé ferreux d'état d'oxydation +II vers  $3\text{V vs Li}^+/\text{Li}$ , ce nouveau composé peut ensuite être réduit par conversion pour former du  $\text{Fe(0)} + 3\text{LiF}$  vers  $2\text{V vs Li}^+/\text{Li}$ . La réduction à trois électrons du matériau  $\text{FeF}_3$  a donc deux potentiels redox distincts, à  $3\text{ V}$  et  $2\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ . Pour ré-oxyder le  $\text{Fe(0)}$  en  $\text{Fe(III)}$ , le passage par l'état d'oxydation intermédiaire

Fe(II) implique l'existence de deux mécanismes redox distincts également, toutefois le mécanisme d'oxydation est encore débattu dans la littérature et sera discuté plus tard[5]–[7].

Pour les batteries débutant par une réduction, l'efficacité coulombique peut être définie comme la capacité restituée par rapport à la capacité fournie précédemment. Ainsi le calcul de cette efficacité débute au second cycle selon la formule suivante :

$$Eff_{coulomb}(\%) = 100 * \frac{Q_{réduction}(n + 1)}{Q_{oxydation}(n)}$$

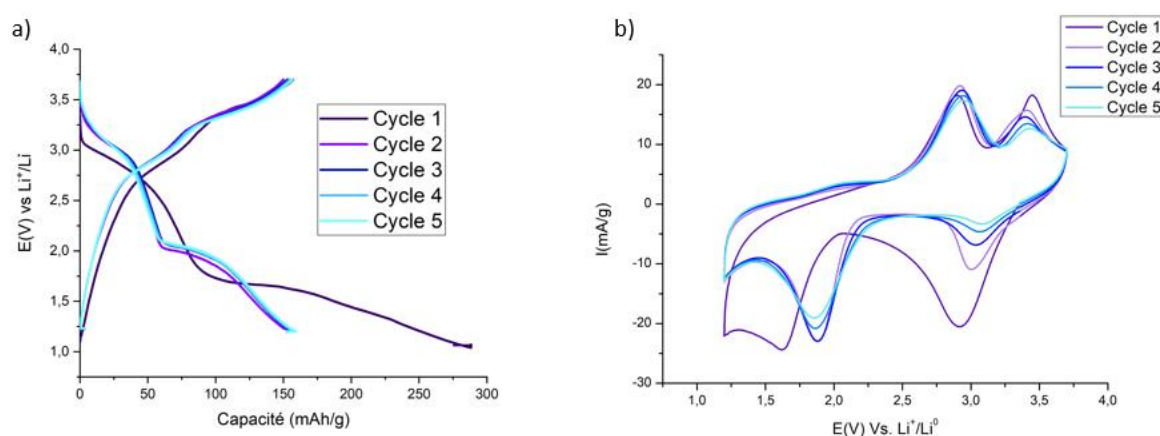


Figure 3 (a) Cyclage galvanostatique des 5 premiers cycles du  $FeF_3$  dans TEGDME + 1M LiTFSI à 25°C et 0,02 mV/S ; (b) 5 premiers voltamogrammes à 25°C et D/20

L'existence de ces deux mécanismes en réduction et en oxydation s'observe via différentes méthodes de caractérisations électrochimiques. La Figure 3.a montre les premiers cycles galvanostatiques obtenus, à température ambiante avec l'électrolyte 1M LiTFSI dans TEGDME, avec une charge et décharge en D/20. Comme expliqué plus haut, ce matériau débute par une décharge, avec un potentiel à l'OCV de 3,4V vs  $Li^+/Li$ . Sur ces premiers cycles, deux pseudo-plateaux sont visibles, avec une différence de potentiels entre le premier cycle et les cycles suivants. Au premier cycle, les potentiels redox en réduction sont à 2,7 V et vers 1,5 V vs  $Li^+/Li$ , mais dès le second cycle, les plateaux redox en réduction augmentent à 3 V et 2 V vs  $Li^+/Li$  respectivement. Deux pseudo-plateaux sont également observables en oxydation, vers 2,8 V et 3,5 V vs  $Li^+/Li$ . Il y a donc une forte hystérésis entre la réduction et l'oxydation du matériau

FeF<sub>3</sub>, ayant été attribué à des cinétiques de réactions lentes induisant des polarisations et des chemins réactionnels différents en charge et en décharge [8].

La Figure 3.b montre l'évolution de la même cellule par voltampérométrie cyclique. La vitesse de balayage utilisée ici est de 0,02mV/s. Cette vitesse de balayage est suffisamment faible pour observer distinctement les deux mécanismes redox du matériau FeF<sub>3</sub> en réduction et en oxydation. L'intégration de l'aire des pics sur la courbe I(t) (Figure 4) permet, en normalisant par la masse de matière active, de retrouver les capacités massiques des réactions électrochimiques associées. Sur la Figure 3.b par exemple, la capacité mesurée au premier cycle est de 350 mAh/g, supérieure aux 300 mAh/g obtenus par cyclage galvanostatique, ce qui indique qu'à la vitesse de balayage de 0,02 mV/s on sonde bien l'ensemble du matériau. L'avantage de la voltampérométrie cyclique par rapport au cyclage galvanostatique est donc de pouvoir isoler plus aisément les deux mécanismes redox du matériau FeF<sub>3</sub> et déterminer les capacités échangées pour ces différents processus. Cette technique de caractérisation a donc été la plus utilisée dans cette étude, afin de comparer l'impact des différents électrolytes utilisés sur les performances du matériau FeF<sub>3</sub>. Toutefois cette technique est limitée par le temps nécessaire lorsque des faibles vitesses de balayage sont utilisées. La comparaison de ces électrolytes n'a donc été effectuée que sur les premiers cycles, car ces derniers sont en général suffisants pour observer des différences de comportement. Pour les mesures de performances sur un plus grand nombre de cycles, le cyclage galvanostatique a généralement été préféré.

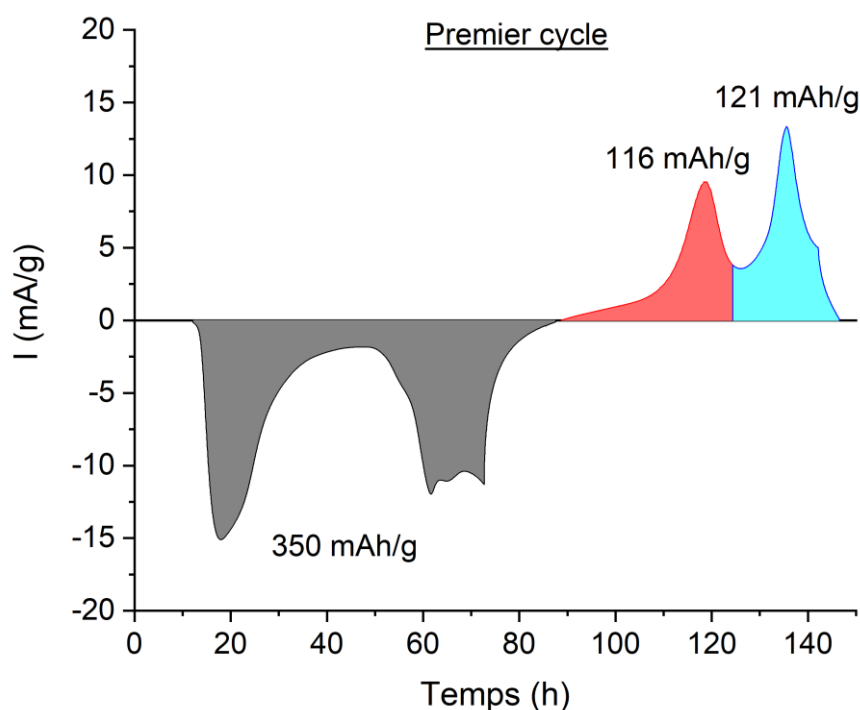


Figure 4 : Exemple de détermination de la capacité en découplant les pics redox pour une mesure par voltampérométrie cyclique pour le  $\text{FeF}_3$  avec 1M LiTFSI dans TEGDME à 25°C et 0,02mV/s

L'objectif de cette étude a été, dans un premier temps, de vérifier que l'électrolyte polymère est compatible avec le  $\text{FeF}_3$ . La composition de cet électrolyte diffère de l'électrolyte liquide le plus utilisé, principalement par le groupe solvant, le sel de lithium et la température de fonctionnement. Dans un premier temps, l'impact de la composition de l'électrolyte sur les performances du matériau de conversion  $\text{FeF}_3$  a donc été étudiée par voltampérométrie cyclique sur les premiers cycles en faisant varier le solvant et le sel de lithium utilisés.

En effet, la composition de l'électrolyte peut affecter la réversibilité du  $\text{FeF}_3$ , non seulement en limitant la diffusion des composés de conversion, ou en accommodant l'expansion volumique de l'électrode mais également par solubilisation ou réactions à l'interface. Les produits de conversion formés lors de la réduction du  $\text{FeF}_3$  sont le  $\text{Fe}(0)$  et le  $\text{LiF}$ . Ces composés peuvent réagir avec l'électrolyte de plusieurs manières, par dissolution du



LiF dans l'électrolyte ou par réduction de l'électrolyte à la surface des particules de fer[1], [9]. Le LiF est peu soluble dans les solvants organiques, néanmoins des études ont montré que ce sel peut former des structures colloïdales avec différents solvants, permettant sa diffusion dans l'électrolyte[10]. Pour les particules de fer, leur taille nanométrique offre une surface électrochimiquement active importante[11]. Des nanoparticules métalliques ont été associées à des réactions indésirables avec des solvants de type carbonate[1]. Les nanoparticules de fer obtenues par réduction du  $\text{FeF}_3$  pourraient donc être responsables de la consommation d'électrolyte et de la perte de capacité [1]. Il convient donc, dans un premier temps, de vérifier la compatibilité de l'électrolyte polymère sélectionné, le POE + LiTFSI, avec le matériau  $\text{FeF}_3$ . Afin de s'affranchir, dans un premier temps, de l'influence de la température, le polymère a été remplacé par un solvant ayant des fonctions éthers équivalentes au polymère, le tétraéthylène glycol diméthyle éther, TEGDME.

L'utilisation d'éthers avec LiTFSI a également pour conséquence de limiter la fenêtre de stabilité électrochimique utilisable et de ne plus avoir accès à la plage de potentiel nécessaire au travail du  $\text{FeF}_3$  sans dégrader l'électrolyte. La première étape avant de pouvoir utiliser l'électrolyte polymère POE LiTFSI a donc été de vérifier si la fenêtre de stabilité de cet électrolyte est compatible avec le  $\text{FeF}_3$ .

### 1) Détermination des bornes en potentiel

La comparaison des performances d'un matériau donné avec différents électrolytes nécessite de choisir des bornes en potentiel adaptées. La borne haute est, en général, limitée par le potentiel d'oxydation de l'électrolyte, tandis que la borne basse est limitée par le potentiel de réduction du sel de lithium utilisé. Dans le cas du  $\text{FeF}_3$ , les solvants à base de carbonates et les sels utilisés permettent généralement de fonctionner entre 1 V et 4,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cependant pour les éthers, le potentiel maximal doit être limité à 3,6-3,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour éviter leur oxydation [12], [13].

En ce qui concerne la borne basse de potentiel, la littérature reporte parfois des capacités aux premiers cycles supérieures à la capacité théorique du matériau  $\text{FeF}_3$  [14](Figure 5.a) ou bien des profils galvanostatiques présentant une rupture de pente lors de la première réduction [2](Figure 5.b), laissant penser à un potentiel d'arrêt trop bas menant à une réduction de l'électrolyte.

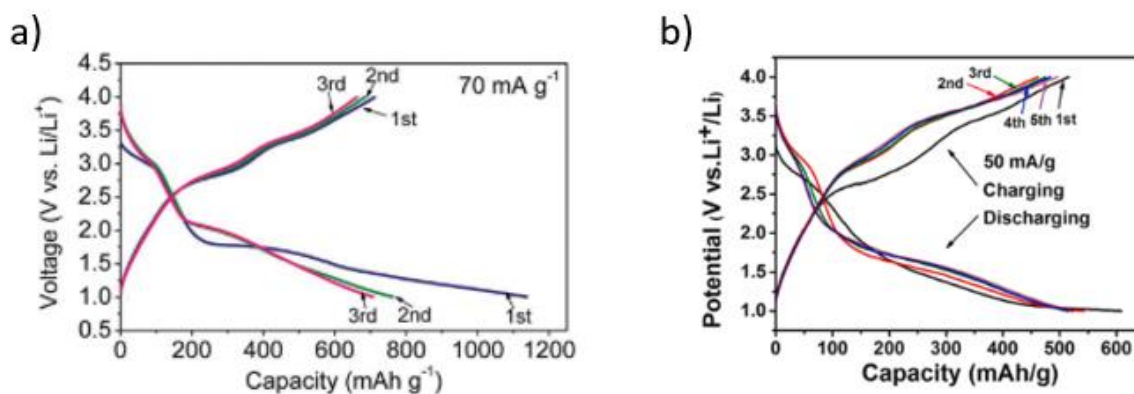


Figure 5 : Exemples de profils galvanostatiques de la littérature avec un arrêt en potentiel à 1 V ; (a) pour des nanofils de  $FeF_3$ -C dans DME + 4,6 M LiFSI à 25°C à D/10 [14] ; (b) pour du  $FeF_3$  (75%  $FeF_3$ , 15% noir d'acétylène, 10% PVDF) dans DME + 3 M LiFSI à 25°C D/15 [2]

Dans un premier temps, les bornes de potentiel applicables avec les éthers ont été étudiées afin de pouvoir obtenir le maximum de capacité du  $FeF_3$  tout en évitant la dégradation de l'électrolyte.

## II.a) Détermination de la borne supérieure en potentiel

Comme indiqué plus haut, la borne supérieure du potentiel est en général limitée par l'oxydation de l'électrolyte utilisé. Le collecteur de courant utilisé à l'électrode positive est généralement l'aluminium, avec un potentiel d'oxydation élevé, du fait de sa passivation ( $> 5V$  vs  $Li^+/Li$ )[16]. Toutefois, le sel de lithium utilisé peut conduire à une limitation du potentiel d'oxydation, en limitant la passivation de l'aluminium. En effet, le film passif présent à la surface de l'aluminium se compose d'une première couche de  $Al_2O_3$ , suivie d'une couche de  $AlF_3$  de quelques nanomètres en présence de sels fluorés dans l'électrolyte [17]–[19]. Une couche de passivation homogène permet d'augmenter la stabilité électrochimique du collecteur de courant, ainsi le  $LiPF_6$  formant en présence d'eau du HF, va former une couche de passivation très homogène, permettant un fonctionnement à haut potentiel. La nature du sel a ainsi une forte influence sur le potentiel d'oxydation de l'aluminium, le LiTFSI, utilisé dans notre étude, induit une oxydation à plus bas potentiel que le  $LiPF_6$ , par solubilisation des composés passivant l'aluminium [18]. Ainsi l'oxydation de l'électrolyte et la corrosion de l'aluminium sont observées à partir de 3,8 V vs  $Li^+/Li$  pour les électrolytes POE+ LiTFSI (Figure 6). Ainsi au regard de la stabilité des éthers, la bornes de potentiel utilisée a été limitée à 3,7

V vs Li<sup>+</sup>/Li pour l'étude du matériau FeF<sub>3</sub>, en accord avec les données reportées dans la littérature [15]

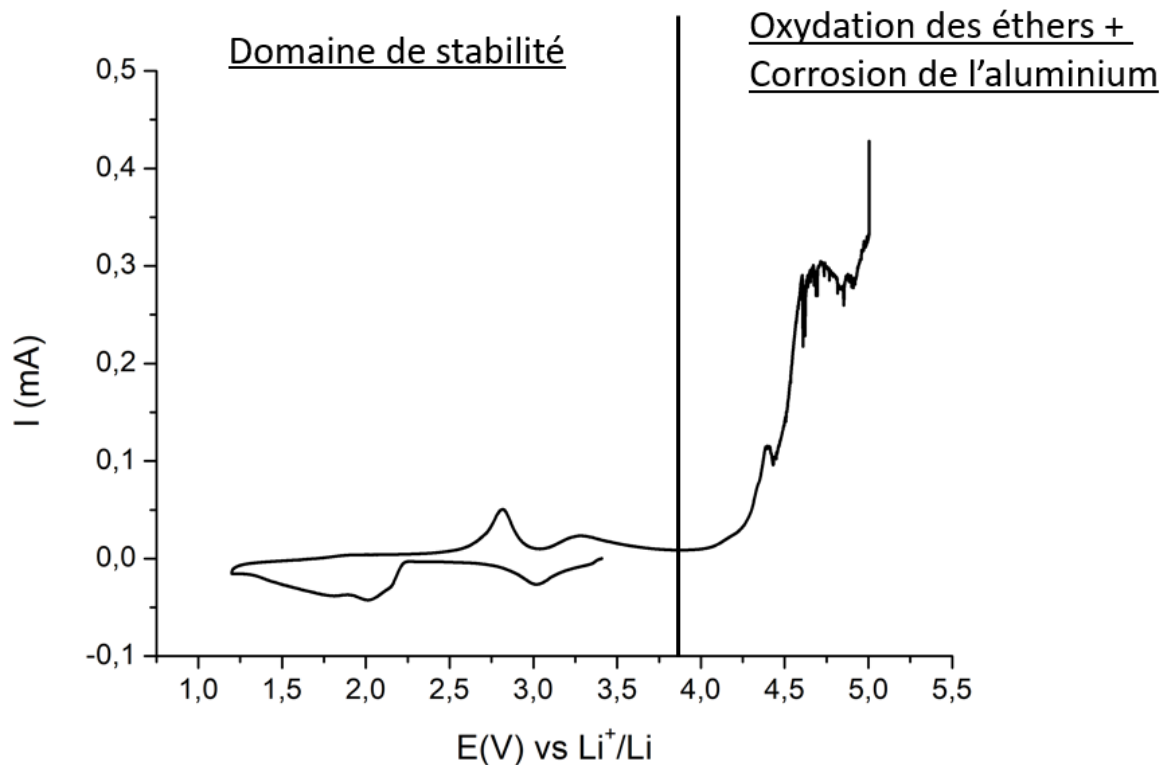


Figure 6 : Voltampérogramme du FeF<sub>3</sub> avec POE LiTFSI à 80°C et à 0,02mV/s

Un collecteur de courant en acier inoxydable (316L) permettant de s'affranchir de l'oxydation du collecteur de courant a été utilisé. Il sera ainsi possible d'identifier l'effet de l'oxydation de l'électrolyte sur les performances en cyclage du FeF<sub>3</sub> et de définir la borne haute en potentiel. Les voltampérogrammes du matériau FeF<sub>3</sub> avec l'électrolyte TEGDME + 1M LiTFSI, à 25°C, sont donnés sur la Figure 7. La première réduction donne, pour les deux cellules, une capacité identique de 350 mAh/g, soit environ la moitié de la capacité théoriquement accessible pour le matériau FeF<sub>3</sub>.

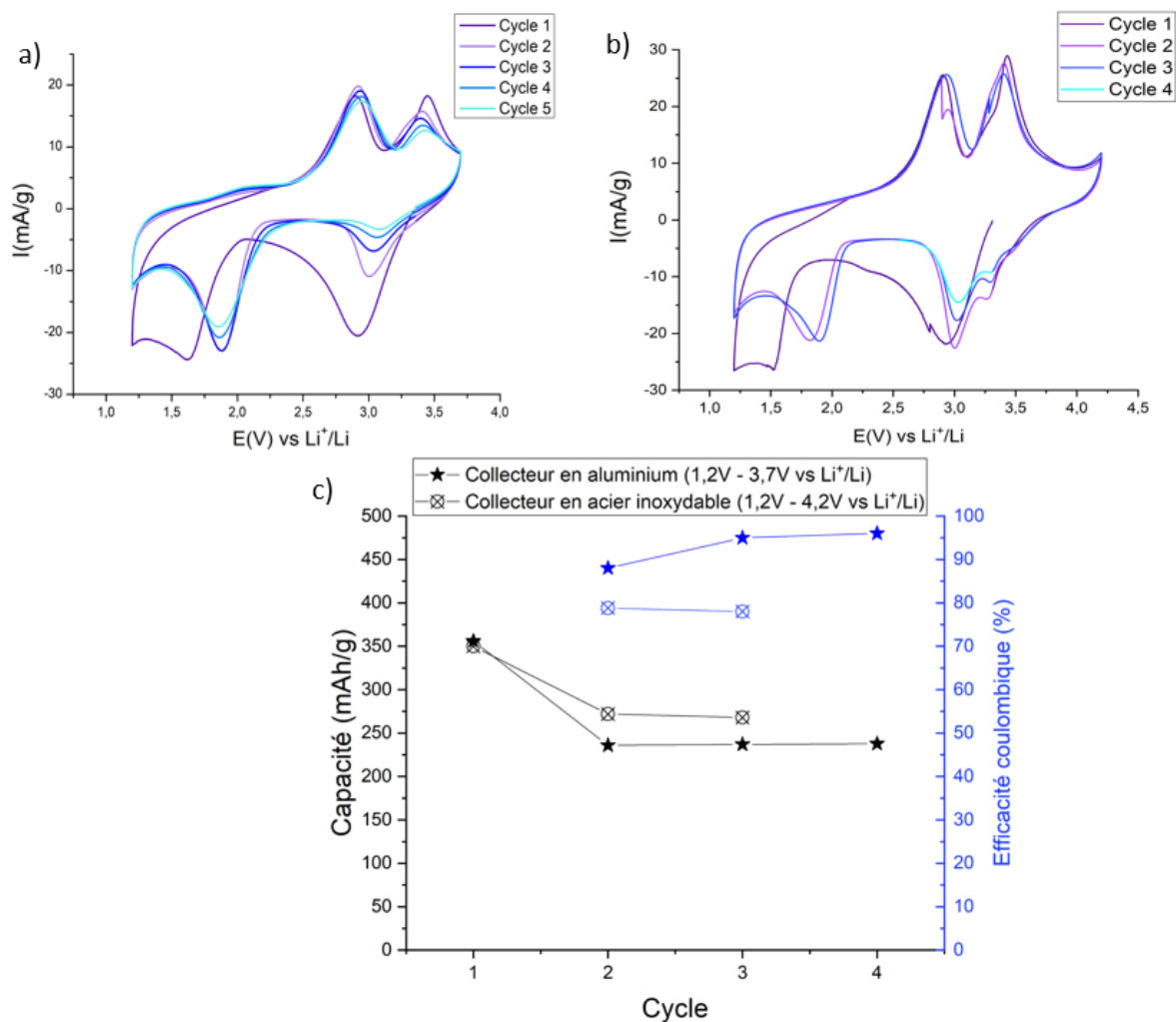


Figure 7 Voltampérogrammes à 0,02 mV/s du FeF<sub>3</sub> dans TEGDME + 1M LiTFSI à 25°C avec comme collecteur de courant : (a) Aluminium ; (b) Acier inoxydable et (c) Capacités et efficacités coulombiques associées

Une forte irréversibilité est obtenue lors du premier cycle, la capacité récupérée en oxydation pour la cellule utilisant l'acier inoxydable, avec une borne en potentiel de 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, est supérieure de 50mAh/g à la capacité récupérée pour une borne en potentiel de 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, avec le collecteur de courant en aluminium. L'évolution des profils des CV, montre l'apparition d'un début d'oxydation supplémentaire à partir de 3,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li, sans doute due à l'oxydation de l'électrolyte. En réduction, un pic supplémentaire apparaît vers 3,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, semblant indiquer la présence d'un phénomène redox partiellement réversible supplémentaire pouvant expliquer la capacité en réduction plus élevée obtenue. Cependant, une diminution notable d'efficacité coulombique est enregistrée pour la cellule ayant cyclée jusqu'à 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, avec une efficacité de 95% et 80% pour des arrêts en potentiel à 3,7 V

et 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li respectivement. Cette perte d'efficacité coulombique est sans doute associée à l'oxydation irréversible de l'électrolyte observée à partir de 3,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

Pour la suite de notre étude, la borne supérieure du potentiel a donc été fixée à 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, afin de pouvoir comparer les différents électrolytes sans être limité par les phénomènes d'oxydation de l'électrolyte et du collecteur de courant.

## II.b) Détermination de la borne inférieure en potentiel

Après avoir fixé la borne supérieure du potentiel à 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, la valeur de la borne inférieure a été étudiée. La borne inférieure de potentiel, utilisée dans la littérature pour le matériau FeF<sub>3</sub>, est en général 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li [2], [8], [14], [20]–[22], ou parfois 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li [19], [20]. Sur la Figure 3, le choix d'une borne de potentiel à 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li ne semble pas permettre la conversion totale du matériau, avec un profil galvanostatique en réduction ne montrant pas de rupture de pente, pouvant caractériser la fin d'un mécanisme redox. Pour l'étude par voltampérométrie cyclique, la densité de courant de 20 mA/g à 1,2V vs Li<sup>+</sup>/Li semble indiquer qu'une extension de la plage de potentiel vers les potentiels cathodiques pourrait augmenter la capacité accessible. En effet, une borne d'arrêt en potentiel à 1,2V vs Li<sup>+</sup>/Li, dans les conditions expérimentales utilisées, ne permet de récupérer que 50% de la capacité théorique du matériau. L'extension de cette plage de potentiel a donc été étudiée afin de déterminer le potentiel d'arrêt optimal.

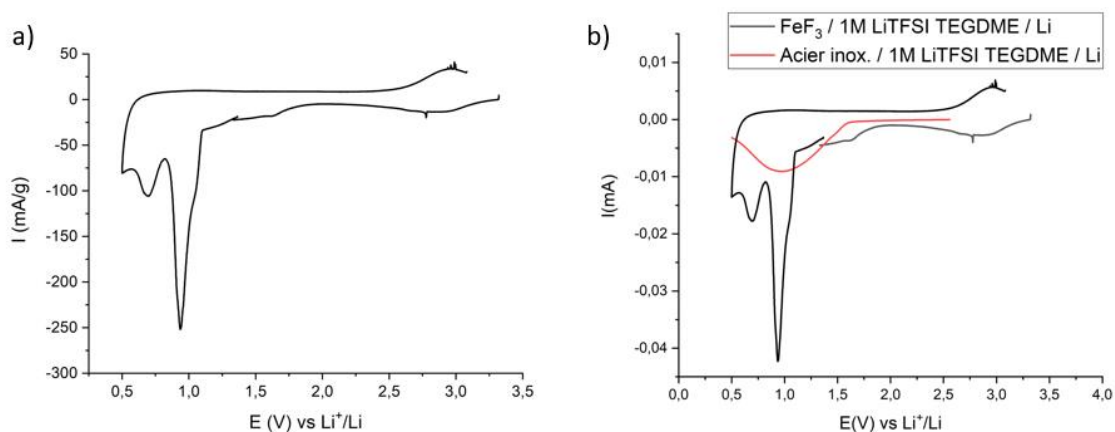


Figure 8 : Voltampérogramme (a) FeF<sub>3</sub> dans TEGDME 1M LiTFSI à 25°C et 0,02mV/s entre 0,5V et 3,2V vs Li<sup>+</sup>/Li ; (b) TEGDME 1M LiTFSI sur électrode d'acier inox à 25°C et 0,02mV/s

La voltampérométrie à 25°C pour une vitesse de balayage de 0,02mV/s du FeF<sub>3</sub> dans l'électrolyte TEGDME 1M LiTFSI (Figure 8.a) montre un pic intense en réduction avec un maximum d'intensité à 0,9 V vs Li<sup>+</sup>/Li suivi d'un second pic, moins intense, entre 0,7 et 0,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Les réductions associées sont fortement irréversibles, car aucun pic intense en oxydation n'est obtenu. Ces pics ne peuvent pas être associés, du moins dans leur intégralité à la réduction du matériau FeF<sub>3</sub>, car la capacité obtenue dépasse fortement la capacité théorique du matériau (948,6 mAh/g entre 0,5 et 1,2V vs Li<sup>+</sup>/Li, contre 713 mAh/g de capacité théorique pour le FeF<sub>3</sub>). Les pics obtenus à ces potentiels peuvent correspondre à la formation d'une CEI (*Cathode Electrolyte Interphase*) sur l'électrode positive, par réduction des composants de l'électrolyte[23], [24].

Pour interpréter ces pics en réduction, la stabilité en réduction de l'électrolyte 1M LiTFSI dans TEGDME (Figure 8.b) a été étudiée en utilisant une électrode de travail en acier inoxydable et une contre-électrode en lithium. Cette mesure a été réalisée à la même température et à la même vitesse de balayage (0,02mV/s) que la mesure voltampérométrique avec FeF<sub>3</sub>. La présence d'un pic de réduction dès 1,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li montre clairement l'instabilité de cet électrolyte à bas potentiel, pouvant correspondre à une réduction du LiTFSI complexé par les éthers[25]. L'utilisation de différents solvants et sels de lithium dans l'électrolyte a ensuite été étudiée afin de déterminer leur impact sur la présence ou non des pics de réduction impactant la borne inférieure de potentiel à utiliser.

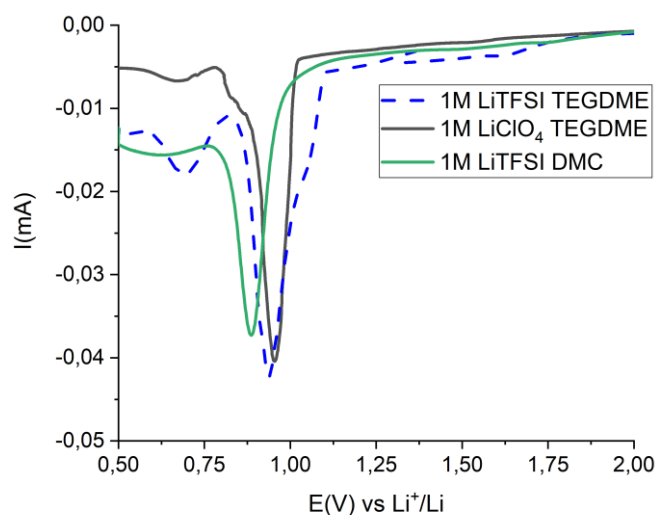


Figure 9 Voltampérogrammes du FeF<sub>3</sub> entre 0,5 et 3,7V vs Li<sup>+</sup>/Li dans (a) TEGDME 1M LiTFSI ; (b) TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub> et (c) DMC 1M LiTFSI ; à 25°C et 0,02mV/s

La Figure 9 compare différentes compositions d'électrolytes, en changeant le sel de lithium et le solvant utilisé, tout en conservant la même vitesse de balayage de 0,02 mV/s et la température de 25°C. En remplaçant le LiTFSI par le LiClO<sub>4</sub> dans le TEGDME, les pics intenses de réduction à 0,7 et 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li sont toujours visibles. Ces pics apparaissent également lorsque le LiTFSI est conservé mais en utilisant cette fois le carbonate linéaire DMC (DiMéthyl Carbonate).

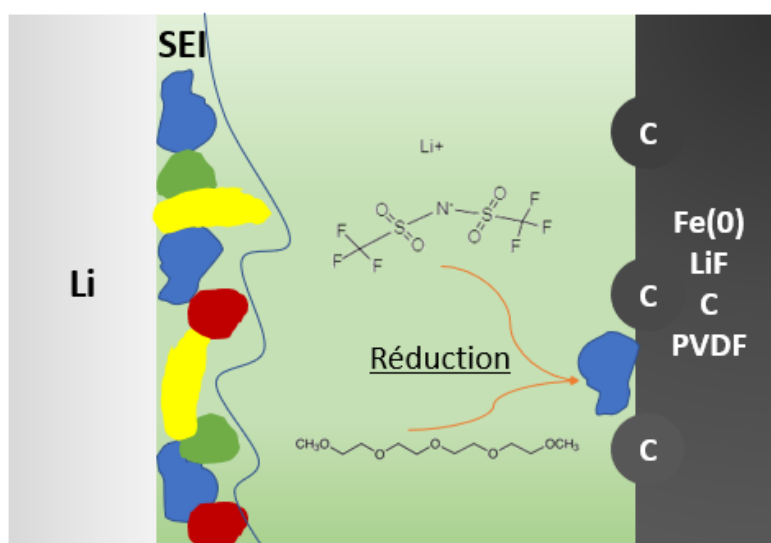


Figure 10 Mécanismes proposés pour l'origine des pics de réduction en dessous de 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li

L'étude du mécanisme de réduction observé est complexe et n'est pas l'objet de cette étude. Toutefois quelques mécanismes pourraient être proposés, en tenant compte des particularités des électrodes positives de FeF<sub>3</sub>. Simon *et al.*[26] ont étudié ce phénomène de sur-capacité à bas potentiel pour des matériaux de conversion et ont conclu que cette capacité est principalement due à la décomposition de l'électrolyte.

En effet, pour le FeF<sub>3</sub> à ces bas potentiels, le matériau actif a été réduit pour former des nanoparticules de Fe(0) avec une surface électro-active importante. Les nanoparticules de fer ont été reportées comme de bons catalyseurs pour la réduction de groupes organiques tels que les alcènes ou les imines[27] et a notamment été utilisé récemment pour la réduction de polysulfures de lithium dans les batteries lithium soufre[28].

De même, le noir d'acétylène en grande quantité dans l'électrode de départ (45 wt. %) de surface active importante (de l'ordre de  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) peut, si le potentiel de réduction d'un des composants de l'électrolyte est atteint, favoriser grandement cette réduction. Cette hypothèse est cohérente avec les fortes intensités atteintes à ces bas potentiels.

En revanche, aucune des compositions de sels et solvants n'a montré de dégradation avant  $1,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ . Ainsi dans la suite de cette étude, la plage de potentiel utilisée est fixée entre  $1,2$  et  $3,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ . Une autre méthode pouvant permettre d'accéder à davantage de capacité, est la réduction de la vitesse de décharge, ou l'utilisation d'une étape potentiostatique à bas potentiel.

### II.c) Effet de la vitesse de balayage au premier cycle

Le premier cycle d'oxydo-réduction des matériaux actifs est généralement déterminant pour les performances des cycles suivants, car il impacte fortement la nature des interfaces et la quantité de matière active accessible pour les cycles suivants. L'optimisation de la formation des interfaces peut inclure une étape de charge lente sur les premiers cycles pour ces matériaux ou le maintien à un potentiel fixe. L'effet d'un balayage très lent de  $0,005 \text{ mV/s}$  lors du premier cycle a ainsi été évalué (Figure 11). Une vitesse de balayage de  $0,04 \text{ mV/s}$  pour les cycles suivants a été choisie pour cette étude, afin d'en limiter la durée.



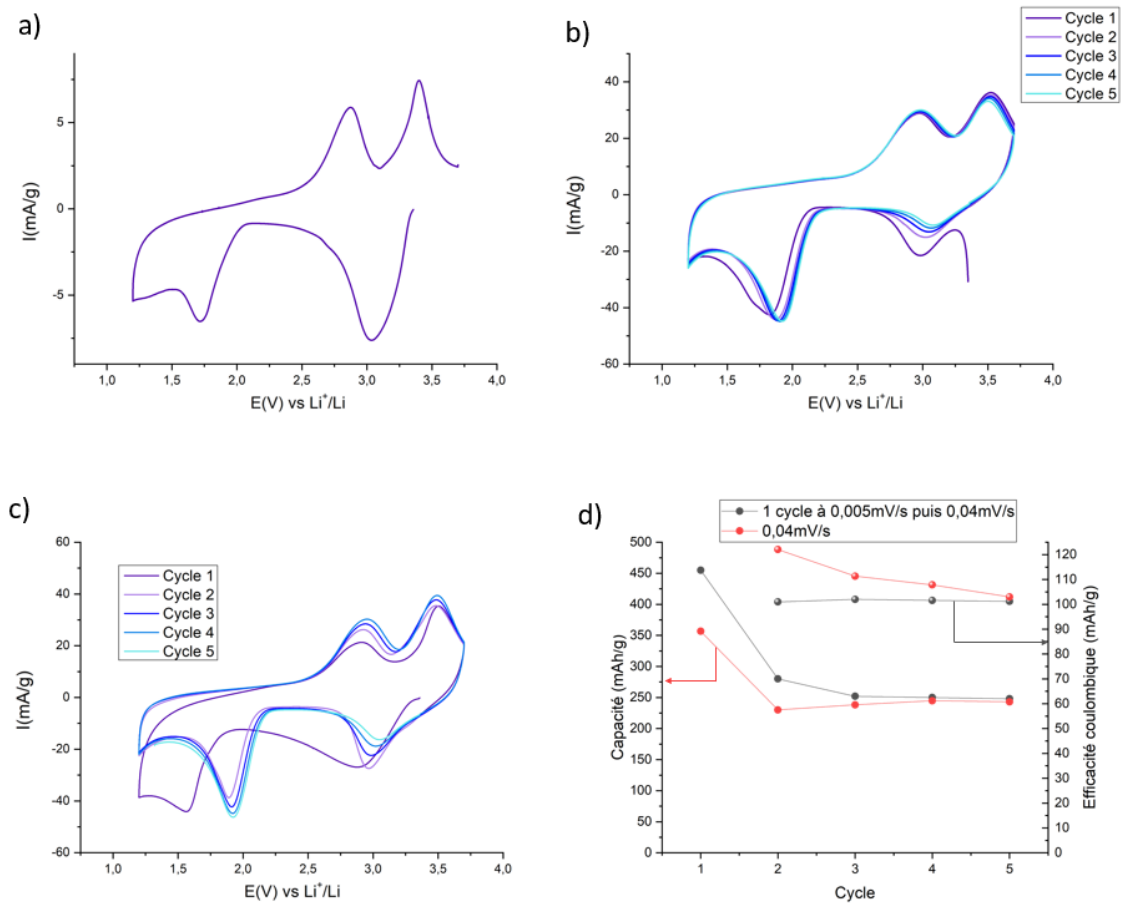


Figure 11 : Voltampérogrammes du FeF<sub>3</sub> dans TEGDME 1M LiTFSI à 25°C (a et b) premier cycle à 0,005mV/s et cycles suivants à 0,04mV/s ; (c) 5 premiers cycles à 0,04mV/s ; (d) Comparaison des évolutions des capacités et efficacités coulombiques correspondantes

La Figure 11 montre les voltampérogrammes obtenus soit avec un premier cycle lent à 0,005mV/s ou soit avec un premier cycle à 0,04mV/s. Les voltampérogrammes suivants à 0,04mV/s montrent l'importance de la vitesse de balayage du premier cycle sur la stabilité des différents mécanismes redox en jeu. Pour un premier cycle à 0,005mV/s, dès le second cycle, les pics d'oxydation et le second pic de réduction sont totalement superposés pour les différents cycles, seul le premier pic de réduction décroît progressivement en intensité. Tandis que pour les voltampérogrammes à une vitesse de balayage de 0,04mV/s, les profils voltampérométriques évoluent jusqu'au 5<sup>ème</sup> cycle. La capacité initiale pour un premier cycle à 0,005mV/s donne une capacité 100mAh/g supérieure à la capacité obtenue avec un cyclage à 0,04mV/s, toutefois l'écart se réduit progressivement avec le nombre de cycles et les capacités deviennent équivalentes au 5<sup>ème</sup> cycle. Ces évolutions de profils

voltampérométriques se retrouvent sur l'évolution de l'efficacité coulombique, avec une efficacité stable à 100% pour le cyclage avec un premier cycle lent et une efficacité coulombique supérieure à 100% pour le cyclage à une vitesse de 0,04 mV/s dès le premier cycle. Cette efficacité coulombique supérieure à 100% peut provenir d'une utilisation incomplète du  $\text{FeF}_3$  présent dans l'électrode. En effet, la capacité récupérée lors de la première réduction représente 50% de la capacité théorique du  $\text{FeF}_3$ . Un premier cycle plus lent pourrait donc impliquer une meilleure utilisation du matériau actif.

Afin de voir l'impact d'un premier cycle plus lent sur les deux mécanismes en réduction et en oxydation, les capacités relatives de ces différents pics ont été calculés. Red1 et Red2 désignant les premier et second pics de réduction ; Ox1 et Ox2 les premier et second pics d'oxydation.

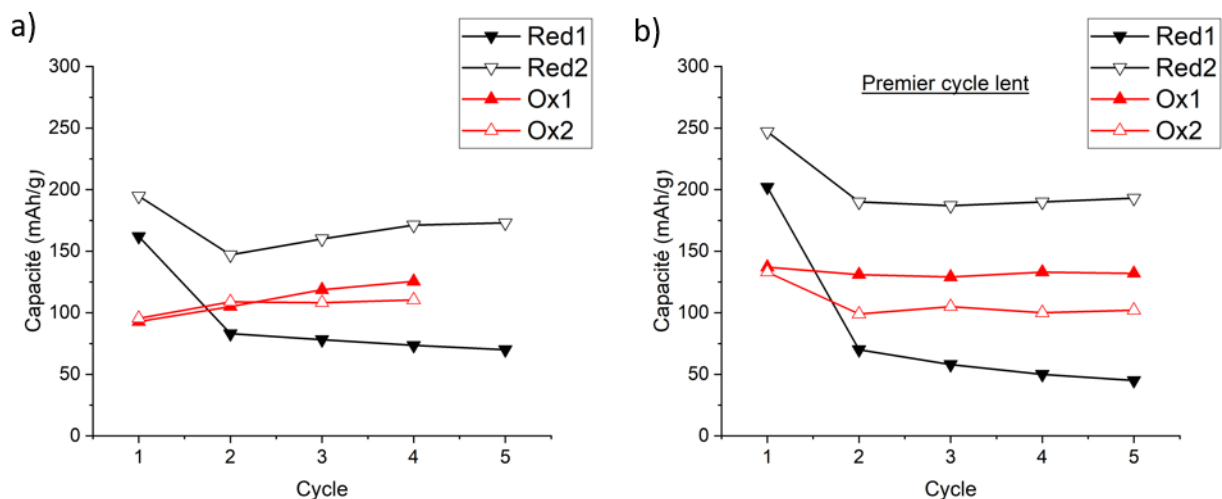


Figure 12 Evolution des capacités pour les différents pics d'oxydation selon le cycle pour la cellule ayant cyclée a) à 0,04mV/s ; b) un premier cycle à 0,005mV/s puis les suivants à 0,04mV/s

La Figure 12 donne l'évolution des capacités pour les différents pics redox selon les cycles, pour les cellules avec ou sans premier cycle lent à 0,005 mV/s. La capacité supérieure de 100 mAh/g observée pour le premier cycle à 0,005 mV/s se traduit par un gain de 50 mAh/g pour chacun des deux mécanismes de réduction. Ce qui traduit bien une meilleure utilisation du  $\text{FeF}_3$  en réduisant la vitesse de balayage. Les capacités obtenues pour les différents pics d'oxydation et de réduction ne sont pas cohérentes avec le nombre d'électrons théoriquement échangés pour chacun de ces processus.

L'étude de cet écart entre prédiction et observation expérimentale sera traité et discuté dans le chapitre 3.

Pour l'évolution des capacités en réduction, la cellule ayant cyclée à 0,005mV/s lors du premier cycle, montre une bonne rétention de capacité pour Red2 aux cycles suivants, avec 200 mAh/g. En revanche pour la cellule n'ayant pas effectué un premier cycle lent, la capacité associée à Red2 croît lentement. De plus, la capacité de la première réduction, Red1, pour la cellule cyclant à 0,04mV/s est supérieure à la capacité Red1 de la cellule ayant effectuée un premier cycle lent à 0,005mV/s. Ceci confirme que l'efficacité coulombique supérieure à 100% observé en Figure 12 provient bien d'une quantité de matière active  $\text{FeF}_3$  non utilisée initialement et étant activée progressivement sur les cycles suivants.

Les deux cellules, avec ou sans premier cycle à vitesse de décharge réduite, finissent par converger vers les mêmes performances en capacité et en efficacité coulombique. L'impact d'un premier cycle plus lent n'a donc eu qu'un effet transitoire et ne permet pas d'accéder à une plus grande capacité, si le régime lent n'est pas conservé.

Les paramètres électrochimiques testés précédemment (*i.e.* les bornes de potentiel et la vitesse de balayage) n'ont pas permis d'accroître les performances du matériau  $\text{FeF}_3$ . En revanche la composition de l'électrolyte peut être bénéfique ou limitante pour les performances électrochimiques, nous avons donc ensuite vérifié les impacts des solvants et sels de lithium sur le  $\text{FeF}_3$ , en se rapprochant de la composition chimique de l'électrolyte polymère POE LiTFSI.

## II) Effet du solvant sur les performances électrochimiques

Le choix du solvant de l'électrolyte peut avoir un impact important sur les performances des matériaux de conversion. Les espèces de conversion formées peuvent en effet être réactives vis-à-vis des électrolytes. C'est par exemple le cas des batteries lithium-soufre et lithium-air, où les carbonates, utilisés généralement pour les matériaux d'insertion, ne sont plus compatibles. [29][30]. Cela peut avoir pour impact de réduire progressivement la quantité d'électrolyte disponible dans la cellule mais également d'augmenter la polarisation de cette dernière, par précipitation d'oligomères de carbonates insolubles et isolants sur la surface de l'électrode.

### III.a) Compatibilité du $\text{FeF}_3$ avec les carbonates cycliques

Afin de vérifier si le  $\text{FeF}_3$  est également affecté par cette dégradation des carbonates, plusieurs cellules ont été comparées avec l'électrolyte 1M LiTFSI dans TEGDME, l'objectif étant toujours de valider la compatibilité des éthers et LiTFSI avec le  $\text{FeF}_3$ .

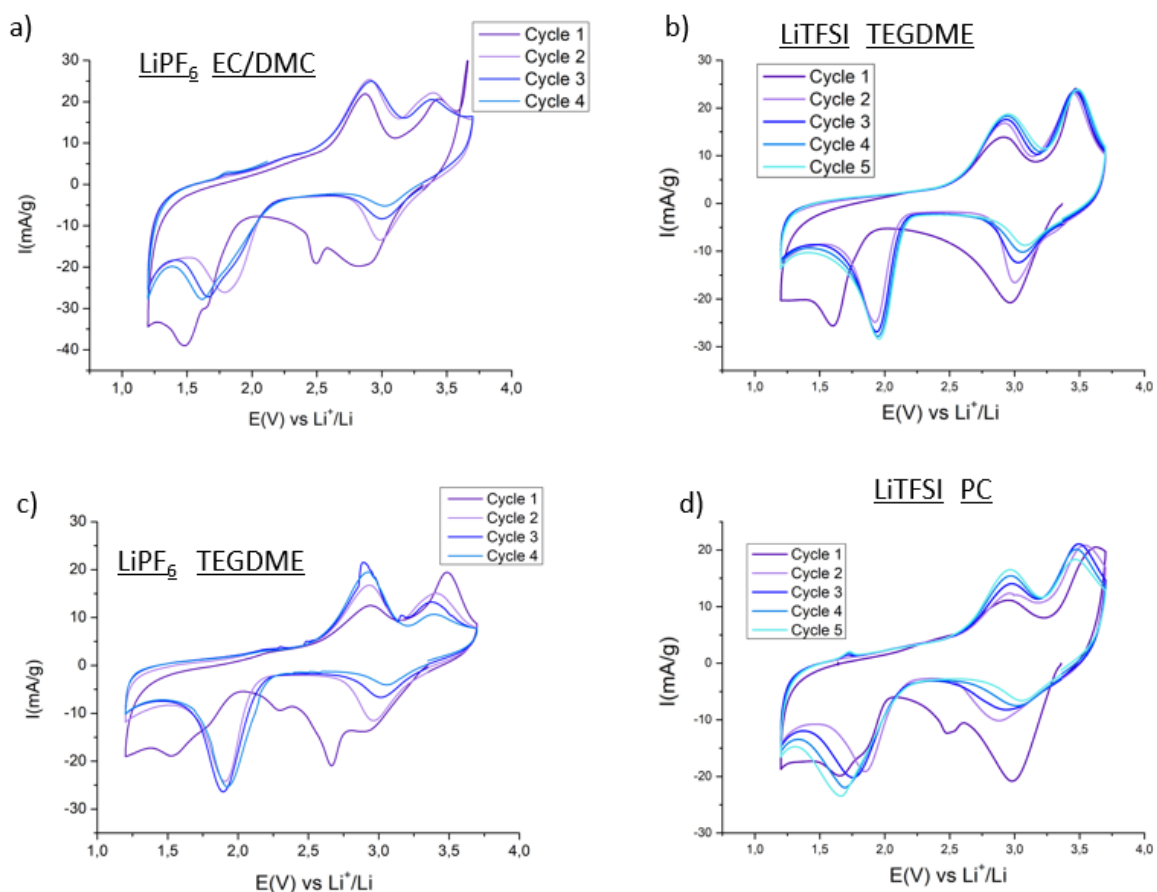


Figure 13 Voltampérogrammes du  $\text{FeF}_3$  avec (a) EC/DMC (1:1) 1M  $\text{LiPF}_6$ ; (b) TEGDME 1M  $\text{LiTFSI}$ ; (c) TEGDME 1M  $\text{LiPF}_6$ ; (d) PC 1M  $\text{LiTFSI}$ ; à 25°C et 0,02 mV/s

Les électrolytes EC/DMC (1:1) 1M  $\text{LiPF}_6$  (LP30) en Figure 13.a et TEGDME +  $\text{LiTFSI}$  en Figure 13.b ont dans un premiers temps été comparés. Ces voltamogrammes montrent de grandes différences, essentiellement au niveau du processus de réduction. Avec l'électrolyte LP30, les profils voltampérométriques sont plus polarisés dès la première réduction, avec des pics associés au mécanisme d'insertion de  $\text{Fe(III)}$  à  $\text{Fe(II)}$  très larges, sur quasi 1 V, comprenant 2 pics mal séparés. De plus, lors des cycles suivants, le second pic de réduction vers 2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$

subit un décalage cathodique lors du cyclage, témoignant d'une polarisation progressive de l'électrode. En revanche, dans le cas du TEGDME + LiTFSI, la position du second pic de réduction reste inchangée lors du cyclage. Afin de comprendre si cette polarisation provient du sel de lithium LiPF<sub>6</sub> ou des solvants carbonate, davantage de tests ont été réalisés.

Pour l'impact du sel LiPF<sub>6</sub>, Pintos *et al.*[9] ont montré que le LiPF<sub>6</sub> peut oxyder Fe(0) pour former du FeF<sub>3</sub> poreux. Ce mécanisme pourrait expliquer la polarisation progressive de l'électrode, et avoir un effet sur l'efficacité coulombique en raison d'une formation chimique de FeF<sub>3</sub>. Afin de voir si ce comportement est induit par le sel, le sel LiPF<sub>6</sub> a été utilisé avec le TEGDME. Le profil voltampérométrique de cette cellule, présenté en Figure 13.c, ne montre pas les phénomènes observés avec l'électrolyte LP30. Dès le deuxième cycle, l'allure de la courbe est très similaire à celle obtenue en présence de TEGDME + LiTFSI, sans les polarisations supplémentaires en réduction observées avec le LP30.

L'origine de cette polarisation semble donc venir des carbonates utilisés. Cette hypothèse n'est pas surprenante car il est connu que les carbonates à structure cyclique sont susceptibles de s'ouvrir et former des polycarbonates isolants au contact de matériaux réactifs [29] [30]. Dans le cas des matériaux de conversion métalliques, il a été proposé que les particules de métaux à l'état réduit, particulièrement de petites tailles, pouvaient catalyser l'ouverture des carbonates cycliques et ainsi provoquer la formation d'une couche de passivation à leur surface[1], [31]. Afin de vérifier si les carbonates cycliques sont en effet responsables de la polarisation des cellules avec FeF<sub>3</sub>, le carbonate de propylène (PC) + LiTFSI a été utilisé comme électrolyte. L'éthylène carbonate présent dans le LP30 ayant une température de fusion proche de 40°C n'est pas adapté à l'étude réalisée à température ambiante. Le PC a une structure très similaire et permet de vérifier cette hypothèse.

La Figure 13.d montre les profils voltampérométriques du FeF<sub>3</sub> avec l'électrolyte PC 1M LiTFSI à 25°C. Les voltampérogrammes montrent, comme avec le LP30, un premier pic en réduction dédoublé avec un pic fin à 2,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li et un second pic de réduction qui reste polarisé au deuxième cycle, avec un décalage cathodique au cours du cyclage. Il semble donc bien que les carbonates cycliques soient responsables de la polarisation progressive de la cellule. Afin de vérifier que cette polarisation vient bien d'une passivation de l'électrode positive due à la formation et précipitation de polycarbonates à la surface des particules,

comme suggérée par la littérature[5], deux électrodes réduites dans deux électrolytes différents ont été observées par microscopie électronique à balayage.

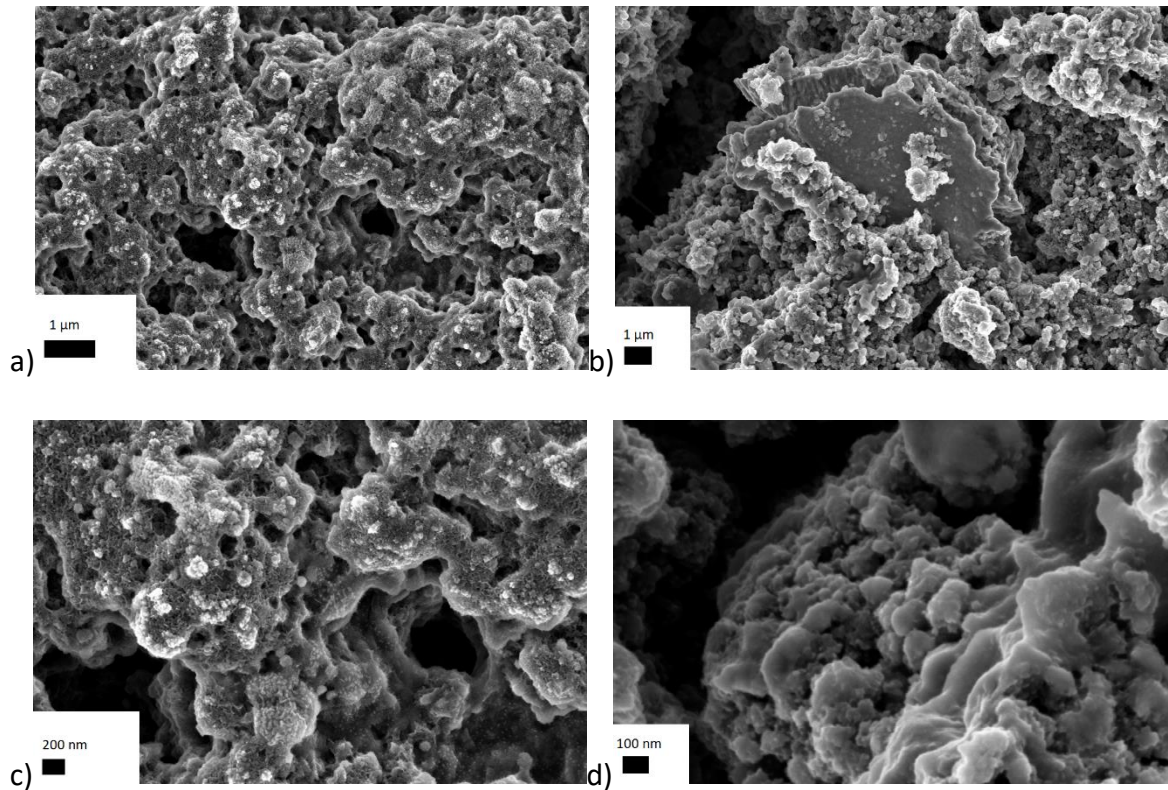


Figure 14 Clichés MEB d'électrodes de  $FeF_3$  réduites à 1,2V vs  $Li^+/Li$  à 25°C à 0,02mV/s et (a & c) EC/DMC (1:1) 1M  $LiPF_6$ ; (b & d) TEGDME 1M  $LiTFSI$

Les Figure 14.a et .c, montrent les clichés à deux grossissements d'une électrode ayant cyclée avec l'électrolyte LP30, tandis que les Figure 14.b et .d concernent les clichés d'une électrode ayant cyclée avec l'électrolyte TEGDME + 1M  $LiTFSI$ . L'électrode ayant travaillé avec LP30 présente des agrégats à la surface des particules, visibles en Figure 14.c par la présence de zones blanches, du fait de zones isolantes, empêchant l'évacuation des électrons. L'état de surface de cette électrode semble également être altéré par rapport à l'électrode ayant été réduite dans l'électrolyte TEGDME + 1M  $LiTFSI$ , avec la présence d'aspérités. Ceci tend à confirmer la présence d'une couche de passivation sur l'électrode ayant été réduite en présence de LP30. Toutefois, l'analyse par XPS n'a pas été réalisée, par manque de sas de transfert, elle aurait été très pertinente pour identifier la nature de ce film passif.

Il semble donc que les carbonates cycliques ne soient pas compatibles avec le fonctionnement électrochimique du  $\text{FeF}_3$ . Le solvant TEGDME contenant des groupes éthers, comme l'électrolyte polymère POE LiTFSI semble donc plus adapté pour la suite de l'étude. De plus, le TEGDME permet de travailler dans une large plage de température et avec une stabilité électrochimique suffisante si les bornes en potentiel utilisées sont comprises entre 1,2 et 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

### III.b) Quantité d'électrolyte

L'un des mécanismes pouvant être responsable de la perte de réversibilité est la perte de matériaux actifs dans l'électrolyte. Dans le cas du matériau  $\text{FeF}_3$ , les espèces formées par réduction sont le Fe et le LiF. Ce dernier peut être partiellement soluble dans certains solvants, comme montré par Jones *et al.* [10] pour les carbonates, où la solubilité du LiF dépend de la nature du solvant. Par exemple une solubilité de  $0,21 \text{ g.L}^{-1}$  du LiF est obtenue dans le carbonate de propylène (PC) à  $40^\circ\text{C}$  contre  $5,52 \text{ g.L}^{-1}$  dans le carbonate d'éthylène (EC) à  $40^\circ\text{C}$ , ces deux solvants ayant pourtant une structure très similaire.

De plus, la quantité d'électrolyte est un critère limitant pour l'assemblage de piles bouton. Une trop faible quantité d'électrolyte ne permet pas un remplissage optimal du séparateur Celgard® et de la porosité des électrodes pouvant limiter les performances long terme de la batterie, chaque cycle consommant une partie de l'électrolyte du fait de réactions parasites [32].

L'impact de la quantité d'électrolyte, a donc été investigué. La limite de solubilité du LiF dans les solvants de type éther n'a pas pu être déterminée par spectroscopie d'absorption atomique, selon le protocole de Jones *et al.* [10], par manque de reproductibilité des mesures. L'impact de la quantité d'électrolyte a donc été étudié par la comparaison des performances électrochimiques en variant le rapport entre la masse de matière active ( $\text{FeF}_3$ ) et la quantité d'électrolyte (TEGDME + 1M LiTFSI) à température ambiante.

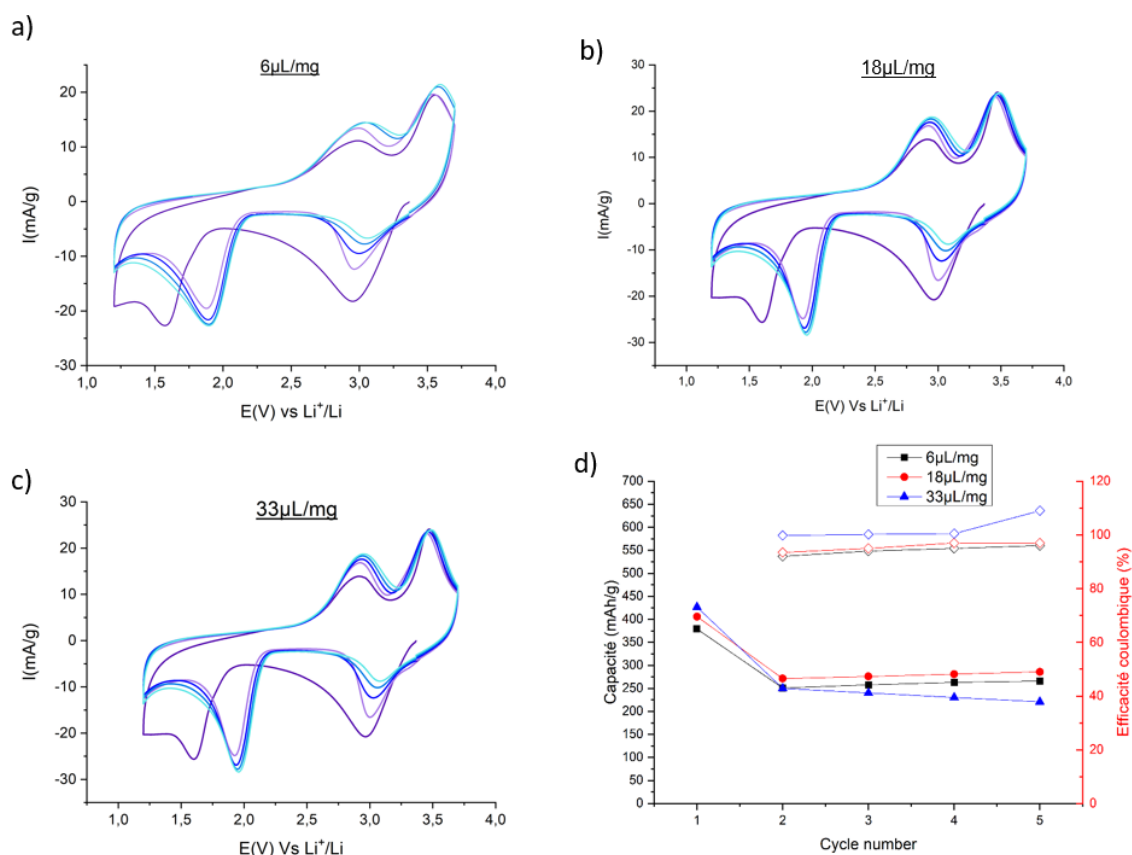


Figure 15 Voltampérogrammes du FeF<sub>3</sub> dans TEGDME 1M LiTFSI avec (a) 6 μL/mg[FeF<sub>3</sub>] ; (b) 18 μL/mg[FeF<sub>3</sub>] ; (c) 33 μL/mg[FeF<sub>3</sub>] et (d) Evolutions des capacités et efficacités coulombiques

La Figure 15.d donne l'évolution des capacités en réduction et l'efficacité coulombique en fonction du cycle. Les performances et profils en CV pour les quantités d'électrolytes de 6 et 18 μL/mg[FeF<sub>3</sub>] sont similaires, notamment avec des intensités relatives des pics redox conservées en oxydation : un premier pic vers 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec une intensité maximale de 15 mA/g et un second vers 3,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec une intensité maximale de 20 mA/g. Une plus forte polarisation est cependant relevée pour une quantité d'électrolyte 6 μL/mg[FeF<sub>3</sub>] tant en réduction qu'en oxydation. Les performances obtenues pour 33 μL/mg[FeF<sub>3</sub>] montrent une perte progressive de capacité, malgré une première réduction identique aux autres quantités d'électrolytes. De même, les profils voltampérométriques montrent des différences, avec cette fois une inversion de l'intensité relative des pics en oxydation. La perte de capacité pour le second mécanisme redox en oxydation pourrait s'expliquer par l'absence d'une quantité



suffisante de LiF nécessaire à la ré-oxydation du matériau vers Fe(III), limitant ainsi la réversibilité du matériau FeF<sub>3</sub>. De même, une efficacité coulombique supérieure à 100% pour cette cellule indique qu'une partie de la capacité obtenue en réduction n'est pas récupérée en oxydation, contrairement aux cellules contenant moins d'électrolyte. Au vue, des performances obtenues, la quantité de 18  $\mu\text{L}/\text{mg}[\text{FeF}_3]$  semble la plus pertinente pour le cyclage électrochimique et sera donc utilisée dans la suite de l'étude.

### III.c) Conclusion

Les résultats obtenus pour le travail électrochimique du FeF<sub>3</sub> avec différents électrolytes montrent l'importance du choix du solvant sur les performances obtenues et sur la réversibilité des mécanismes redox. Les solvants de type carbonate montrent, une passivation de l'électrode positive pour les carbonates cycliques (*i.e.* EC et PC). Cette passivation peut provenir de l'ouverture des cycles carbonates catalysée par la présence de particules de fer de tailles nanométriques[1], [11].

Afin de pouvoir travailler dans une large plage de température et pouvoir comparer les performances des électrolytes liquides et électrolytes polymères de type POE, le TEGDME a été retenu comme solvant. Une quantité d'électrolyte de 18  $\mu\text{L}/\text{mg}[\text{FeF}_3]$  a été également retenue pour la suite, car elle permet une bonne imprégnation du séparateur tout en limitant la solubilisation du LiF.

Afin de compléter l'étude de l'impact de l'électrolyte sur les performances du matériau FeF<sub>3</sub>, différents sels de lithium et additifs ont été étudiés, tout en conservant le solvant TEGDME retenu.

### III) Effets du sel de lithium sur les performances électrochimiques

Pour conclure sur la compatibilité avec le FeF<sub>3</sub> des électrolytes de type éthers avec LiTFSI, l'impact du sel de lithium sur les performances et le mécanisme a été étudié. L'électrolyte liquide utilisé, en référence, contient du LiPF<sub>6</sub>, cependant ce sel de lithium se dégrade au-delà de 60°C et ne peut donc pas être utilisé avec un électrolyte polymère à haute

température. Par ailleurs, certains matériaux de conversion ont montré des différences de performances selon le sel de lithium utilisé, comme le lithium soufre où un ajout de  $\text{LiNO}_3$  améliore la réversibilité du système en passivant efficacement l'électrode de lithium [33]. Le matériau  $\text{FeF}_3$  ayant montré des similitudes de comportement avec d'autres matériaux de conversion, comme le lithium soufre et le lithium air pour la réactivité chimique avec les carbonates cycliques, l'étude de l'impact des sels de lithium est intéressante.

#### IV.a) Les performances selon le sel de lithium

Pour cette étude, les sels de lithium,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$  ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ),  $\text{LiOTf}$  ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ),  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBOB}$  ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ),  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{LiClO}_4$ , ont été dissous dans le TEGDME. Ces sels ont été testés à une concentration de 1M dans le TEGDME, à l'exception du  $\text{LiBOB}$ , où une concentration maximale de 0,8 M dans TEGDME a été obtenue. Ces différents sels ont été choisis afin d'étudier l'impact de différentes caractéristiques des sels sur les performances électrochimiques du  $\text{FeF}_3$ . A titre d'exemple les performances électrochimiques en présence (*e.g.*  $\text{LiTFSI}$  ou  $\text{LiFSI}$ ) ou non (*e.g.*  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{LiBOB}$ ) de fluor, le caractère oxydant (*e.g.*  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ) ou encore la conductivité ionique des électrolytes formulés (Figure 16) ont été étudiées.

Tous ces électrolytes ont été testés avec le  $\text{FeF}_3$ , à 25°C et à une vitesse de balayage de 0,02 mV/s.

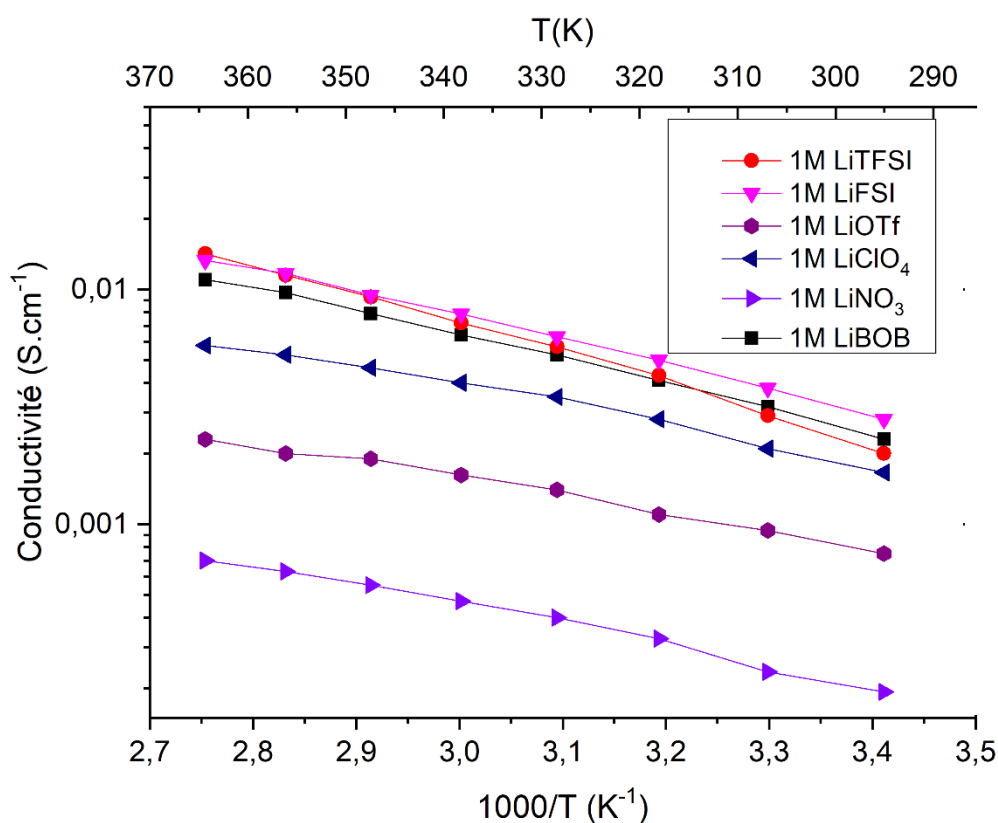


Figure 16 : Evolution des conductivités des différents sels de lithium dans le TEGDME en fonction de la température

Les valeurs de conductivités des électrolytes en fonction de la température, présentées en Figure 16, sont très dépendantes de la nature du sel. Les électrolytes utilisant les sels LiBOB, LiTFSI et LiFSI donnent des conductivités très similaires, de l'ordre de quelques  $\text{mS.cm}^{-1}$  à température ambiante. L'électrolyte 1M  $\text{LiClO}_4$  dans TEGDME a une conductivité légèrement inférieure à ces électrolytes, mais reste dans l'ordre de grandeur attendu pour des électrolytes liquides à température ambiante (*i.e.*  $> 1\text{mS.cm}^{-1}$ ). Par contre, les électrolytes 1 M  $\text{LiNO}_3$  et 1 M  $\text{LiOTf}$  présentent des conductivités nettement inférieures, en accord avec la littérature[34], [35].

Ces électrolytes liquides ont donc été testés par voltampérométrie cyclique afin de comparer les profils et performances et élucider l'impact du sel de lithium sur le comportement électrochimique du  $\text{FeF}_3$ .

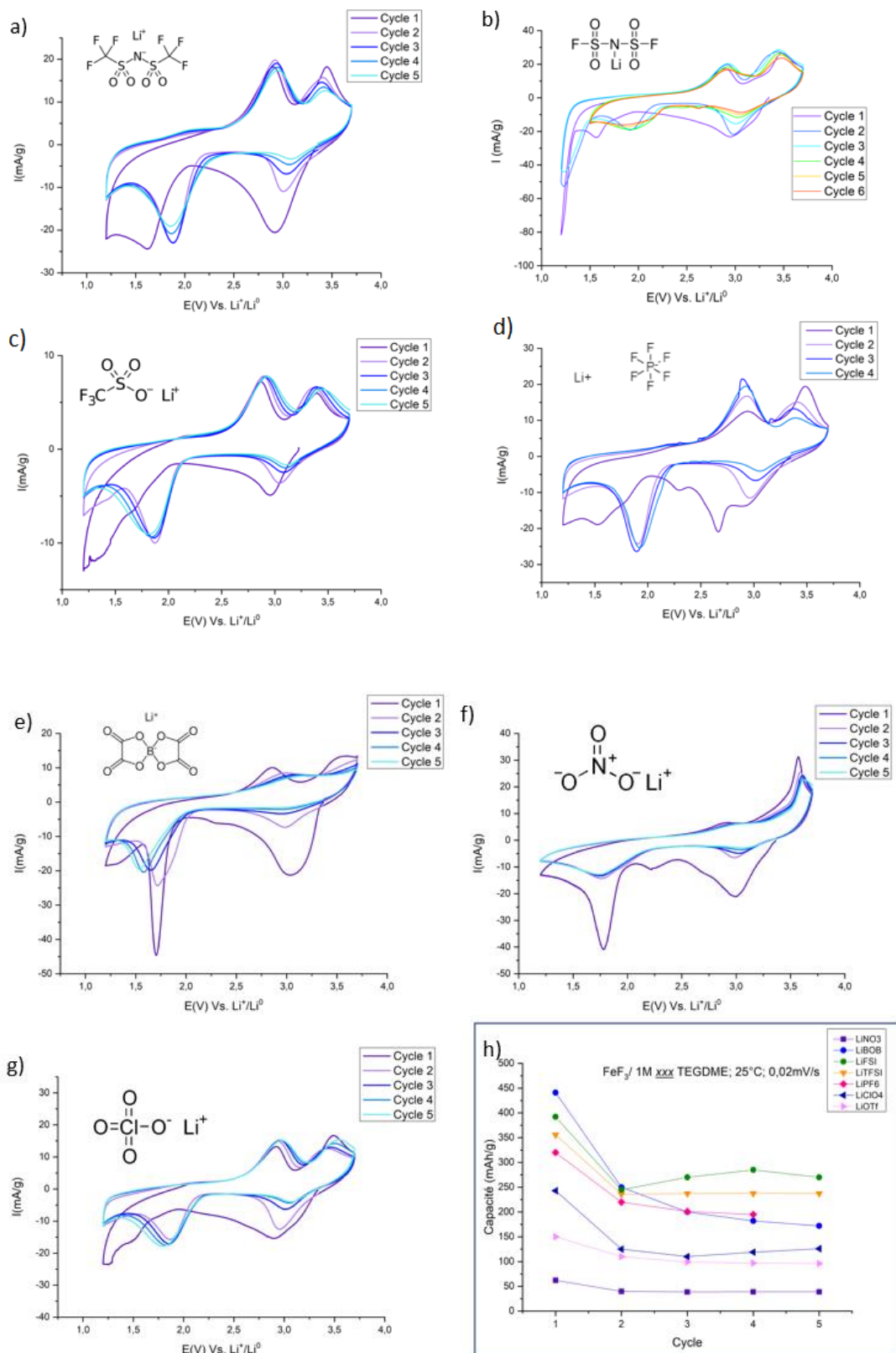


Figure 17 Voltampérogrammes du  $\text{FeF}_3$  avec (a) 1M LiTFSI ; (b) 1M LiFSI ; (c) 1M LiOTf ; (d) 1M LiPF<sub>6</sub> ; (e) 0,8M LiBOB ; (f) 1M LiNO<sub>3</sub> ; (g) 1M LiClO<sub>4</sub> ; dans TEGDME à 25°C et 0,02mV/s et (h) évolution des capacités selon les cycles

La Figure 17 (a à g) montre les profils voltampérométriques du  $\text{FeF}_3$  dans ces différents électrolytes et la Figure 17.h donne l'évolution des capacités en réduction sur les 5 premiers cycles. Certains sels comme LiFSI,  $\text{LiNO}_3$  et LiBOB ne sont pas stables dans la fenêtre de potentiel choisie. Sur la Figure 17.b, un pic de réduction à 1,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est observable, associé à la réduction du LiFSI. La réduction du LiFSI ne formant pas un film passif, la réduction du LiFSI est observée sur les cycles suivants. La borne inférieure en potentiel a donc été élevée à 1,5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  afin de ne pas réduire en continu le sel de lithium de l'électrolyte.

Les sels LiBOB et  $\text{LiNO}_3$  sont également réduits à environ 1,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ [25], [34], cependant ces derniers subissent une réduction uniquement au premier cycle, probablement avec la formation d'une couche de passivation stable. En présence de  $\text{LiNO}_3$  un pic d'oxydation, non associé à l'oxydation du  $\text{Fe}(0)$ , est également obtenu. La faible dissociation du  $\text{LiNO}_3$  dans les glymes, induit une quantité importante de molécules de glymes non complexées par le sel de lithium, comme montré par Watanabe *et al.*[36]. Les molécules libres de glymes présentes dans l'électrolyte, peuvent être oxydées à plus bas potentiel que leurs homologues complexées. Cela pourrait expliquer le pic redox apparaissant à 3,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  sur la Figure 17.f. Cette oxydation est toujours présente après 5 cycles, indiquant que l'électrolyte est consommé continuellement en présence de  $\text{LiNO}_3$ . Les autres sels de lithium (LiTFSI,  $\text{LiPF}_6$ , LiOTf,  $\text{LiClO}_4$ ) ne montrent pas de pics supplémentaires, à l'exception du  $\text{LiPF}_6$  lors de la première réduction à 2,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , comme discuté précédemment.

Pour le sel LiBOB, les cycles suivants ne montrent pas de singularités vis-à-vis des autres sels, cependant les positions des pics redox, en réduction et en oxydation indiquent une polarisation progressive de la cellule qui pourrait s'expliquer par une réduction catalysée par les nanoparticules de fer du sel LiBOB pour former des oxalates de lithium, du carbonate de lithium ainsi que des oligomères de borate à l'électrode positive, comme proposé par Lucht *et al.* [37]. Cette polarisation ne permet plus, dès le premier cycle, d'avoir le phénomène complet d'oxydation, ce sel seront donc écartés pour les comparaisons ultérieures en performances.

#### IV.b) Les différences de comportement en présence de fluor

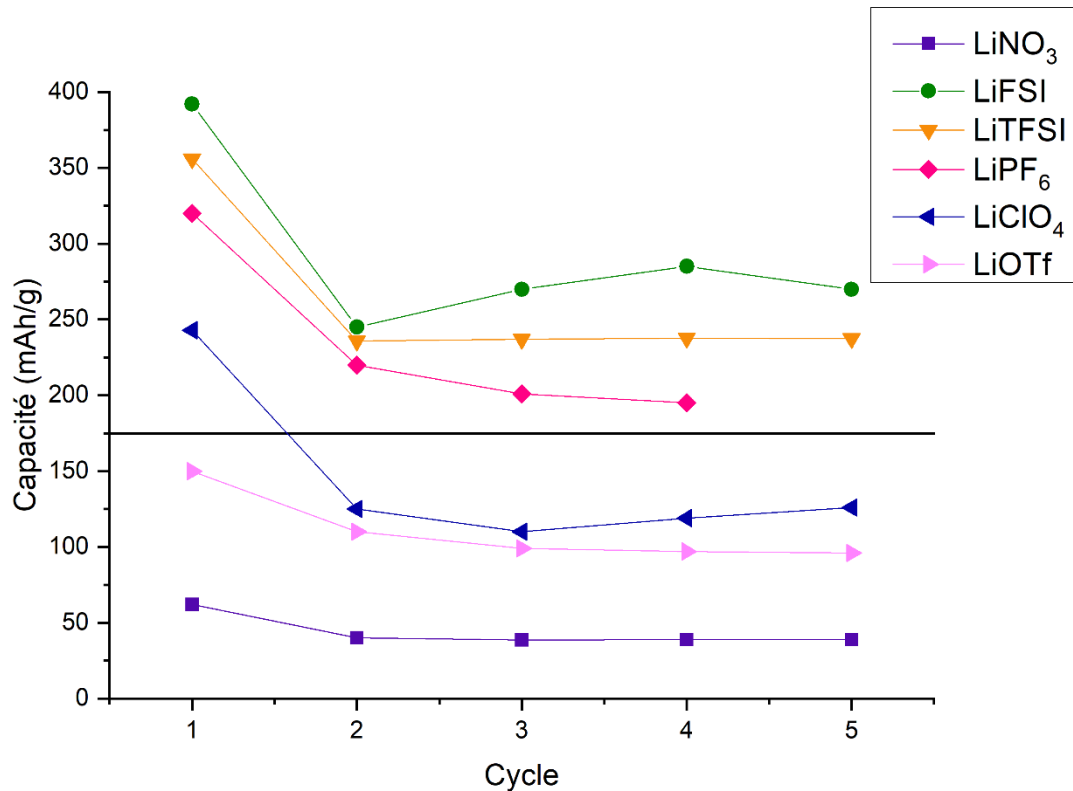


Figure 18 Evolution des capacités pour différents sels de lithium dans TEGDME à 25°C et à 0,02mV/s

Les capacités obtenues pour les différents sels de l'électrolyte (Figure 18) sont très différentes. Les cellules avec les électrolytes incorporant les sels LiPF<sub>6</sub>, LiTFSI et LiFSl présentent des capacités, lors de la première réduction, supérieure à 300 mAh/g et conservent des capacités supérieures à 175 mAh/g après 5 cycles. Ces sels présentent la caractéristique commune d'avoir du fluor dans leur structure chimique. Par contre les LiClO<sub>4</sub>, et LiNO<sub>3</sub> induisent des performances plus faibles. Pour le LiNO<sub>3</sub>, comme discuté plus haut, la réduction initiale et l'oxydation à 3,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li peuvent affecter les performances électrochimiques. Le LiOTf, bien que fluoré, ne permet pas d'obtenir des capacités intéressantes.

La comparaison des profils en CV permet de mettre en lumière les différences entre sels fluorés et non fluorés. Les deux pics d'oxydation ne sont pas espacés de manière identique selon la présence ou non de fluor. La position du premier pic d'oxydation entre 2,8 et 2,9 V vs Li<sup>+</sup>/Li reste inchangée quel que soit le sel, mais la position du second pic d'oxydation est fortement dépendante de la nature de l'électrolyte. La position des pics d'oxydation et l'écart

entre ceux-ci ont été comparés au 5<sup>ème</sup> cycle selon les sels de lithium utilisés. Pour les sels contenant du fluor (LiFSI, LiTFSI, LiOTf et LiPF<sub>6</sub>), l'écart entre ces pics d'oxydations est inférieur à 0,6 V, tandis que pour le LiClO<sub>4</sub>, l'écart est de 0,7 V.

Les sels fluorés sont connus pour leur bonne solubilité dans les solvants polaires, ainsi que pour leurs bonnes conductivités, dues à leur forte dissociation grâce à la grande électronégativité du fluor[38]. Ces sels sont également connus pour leur réactivité vis-à-vis des électrodes, favorisant la formation d'une SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) et possiblement d'une SEI riche en LiF ainsi que d'autres composés pouvant dépendre du solvant présent, comme des composés fluoro-organophosphorés pour l'électrolyte LP30[37]. Ces sels peuvent également se réduire à bas potentiels pour former une CEI (*Cathode Electrolyte Interphase*) riche en LiF à la surface de l'électrode positive[39], [40].

Parmi les sels fluorés utilisés précédemment, les sels les moins stables chimiquement et donc les plus à même de former par réduction du LiF sont le LiFSI et le LiPF<sub>6</sub>, les liaisons S-F et P-F étant plus labiles que les liaisons C-F des LiTFSI et LiOTf [38]. La plus forte labilité de la liaison S-F permettant également d'expliquer le plus haut potentiel de réduction du LiFSI observé précédemment par rapport au LiTFSI[41]. En revanche la dissociation des anions pour ces sels est favorisée pour les sels LiTFSI et LiFSI, les charges ioniques étant davantage délocalisées pour ces sels.

*Tableau 1 Comparaison des sels fluorés testés en fonction de différents paramètres[38]*

<b>Sels</b>	<b>Du plus au moins efficace</b>			
<i>Dissociation des ions</i>	LiFSI	LiTFSI	LiPF <sub>6</sub>	LiOTf
<i>Réactivité chimique</i>	LiPF <sub>6</sub>	LiFSI	LiTFSI	LiOTf
<i>Mobilité ionique</i>	LiPF <sub>6</sub>	LiOTf	LiFSI	LiTFSI

Ces différences entre sels fluorés pourraient expliquer les performances plus faibles observées pour le LiOTf, ce dernier étant le sel fluoré le plus inerte chimiquement et le moins dissociant parmi les sels testés. Pour les sels LiTFSI, LiFSI et LiPF<sub>6</sub>, les performances obtenues sont proches, même s'il semble que le LiFSI, ayant à la fois des fluors très labiles et étant très dissociant donne de meilleurs résultats (capacités plus élevées obtenues Figure 18).

Afin de vérifier notre hypothèse de l'importance des fluors labiles dans l'électrolyte pour améliorer les performances du  $\text{FeF}_3$ , différents additifs ont ensuite été ajoutés à un électrolyte non fluoré.

#### IV.c) Composés fluorés comme additif dans l'électrolyte

##### Les sels fluorés

Pour confirmer si la présence de fluor labile a effectivement un impact sur les performances et les potentiels redox des mécanismes d'oxydo-réduction du  $\text{FeF}_3$ , l'électrolyte 1M  $\text{LiClO}_4$  dans TEGDME a été pris comme référence et des additifs fluorés ont été ajoutés puis les résultats électrochimiques ont été comparés. Dans un premier temps, l'ajout d'un sel de lithium fluoré,  $\text{LiF}$  ou  $\text{LiTFSI}$ , a été considéré. Pour  $\text{LiTFSI}$ , une concentration de 0,1 M a été utilisée, pour  $\text{LiF}$ , la concentration dans l'électrolyte est inconnue. En effet, un large excès de  $\text{LiF}$  a été ajouté, puis l'électrolyte a été filtré avant l'assemblage de la cellule. Cet électrolyte se trouve ainsi à la limite de solubilité du  $\text{LiF}$ .



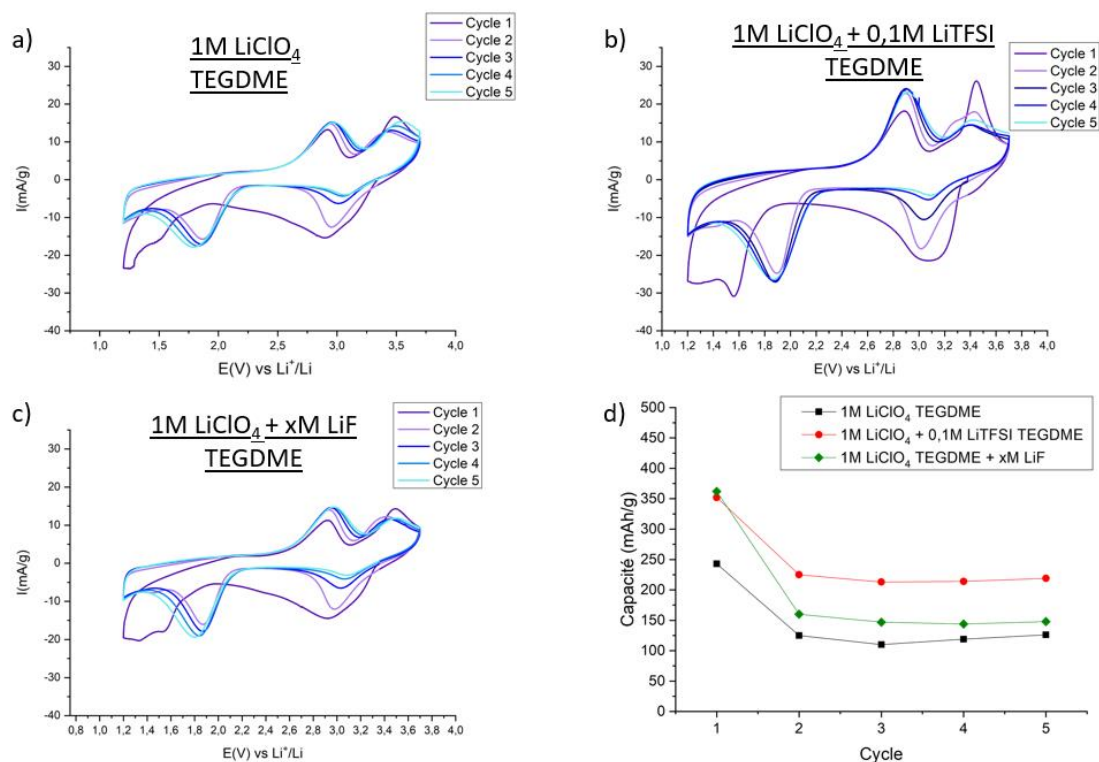


Figure 19 Voltammogrammes du FeF<sub>3</sub> avec (a) TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub> ; (b) TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub> + 0,1M LiTFSI ; (c) TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub> + LiF saturé ; à 25°C et 0,02mV/s et (d) Evolution des capacités selon le cycle

La Figure 19.d montre l'évolution des capacités en réduction de FeF<sub>3</sub> en présence des différents électrolytes selon les cycles. Pour les électrolytes contenant du fluor, la première réduction donne une capacité de 350 mAh/g contre 250 mAh/g pour l'électrolyte sans additif fluoré. La position du second pic de réduction évolue, avec un début vers 1,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li contre 1,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li pour l'électrolyte sans fluor.

Cependant pour l'électrolyte contenant du LiF, les cycles suivants ne montrent pas de différences avec ceux obtenus avec l'électrolyte 1M LiClO<sub>4</sub> dans TEGDME. La même polarisation et des intensités de pics similaires montrent que dès le second cycle, les électrolytes avec et sans LiF ont des performances identiques. Lors de la première réduction, la présence de LiF dans l'électrolyte semble avoir un impact sur la réduction à 1,2V vs Li<sup>+</sup>/Li. Pour les cycles suivants, l'impact de l'ajout de LiF n'est plus visible, probablement dû à la formation électrochimique de LiF par réduction de FeF<sub>3</sub>. La solution étant initialement saturée

en LiF, sa formation par réduction du  $\text{FeF}_3$  va induire une précipitation plus notable de celui-ci. Si le LiF ne précipite pas à proximité du  $\text{Fe}(0)$ , il deviendra inactif électrochimiquement, ne pouvant plus participer au mécanisme réactionnel.

En revanche, l'électrolyte comprenant un ajout de 0,1M LiTFSI montre des résultats de réversibilité du  $\text{FeF}_3$  comparables à l'électrolyte 1M LiTFSI dans TEGDME, avec une capacité initiale de 350 mAh/g et une capacité au 5<sup>ème</sup> cycle de 250 mAh/g. Cela semble indiquer qu'un ajout, même faible de ce sel de lithium fluoré suffit à améliorer les performances du matériau  $\text{FeF}_3$ . Le LiTFSI, bien que ne possédant pas les fluors les plus labiles des sels étudiés, permet d'améliorer les performances en réversibilité et réduit la polarisation pour le matériau  $\text{FeF}_3$ .

#### Les Solvants fluorés

L'impact du fluor sur les performances du  $\text{FeF}_3$  a également été étudié en utilisant un solvant fluoré comme additif dans l'électrolyte TEGDME 1M  $\text{LiClO}_4$ . Le 1,1,2,2-Tétrafluoroéthyl 2,2,3,3-Tétrafluoropropyl éther (TFETFPE) a été utilisé comme additif du TEGDME, en raison de sa structure chimique à la fois étherée et fluorée et sa compatibilité avec le TEGDME[42].

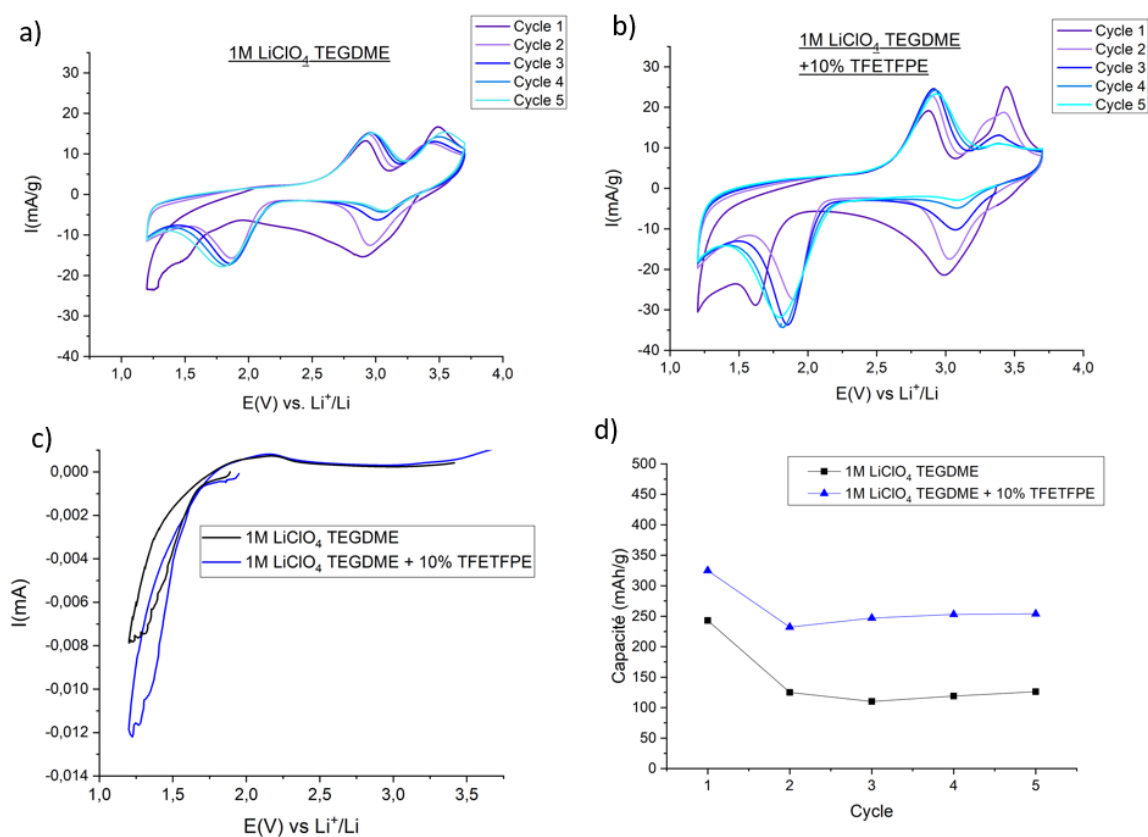


Figure 20 Voltamogrammes du FeF<sub>3</sub> avec (a) TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub>; (b) TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub> + 10% TFETFPE; à 25°C et 0,02mV/s ; Voltamogrammes de l'électrolyte TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub> + 10% TFETFPE sur électrode d'acier inoxydable et (d) Evolution des capacités selon le cycle de (a) et (b)

La Figure 20 donne les voltampérogrammes des électrolytes 1M LiClO<sub>4</sub> dans TEGDME avec et sans ajout de l'éther fluoré. En premier lieu, la stabilité électrochimique de cet éther a été vérifiée en Figure 20.c, en comparant les deux électrolytes avec ou sans additif sur une électrode en acier inoxydable. Les deux électrolytes montrent le début d'une réduction à partir de 1,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Cette réduction ne semble pas spécifique à l'éther fluoré, mais est tout de même plus intense en sa présence, cela pourrait être expliqué par une plus faible viscosité en présence de TFETFPE.

La présence de cet additif fluoré montre (Figure 20.d), comme pour les sels fluorés, un gain en capacité dès la première réduction avec 350 mAh/g pour l'électrolyte fluoré contre 250 mAh/g pour l'électrolyte non fluoré. De même, les cycles suivants donnent une bonne réversibilité avec une capacité de 250 mAh/g. Les éthers fluorés ont été utilisés comme additifs dans les batteries lithium-ion ou lithium soufre, pour leur capacité à former une couche riche en LiF à l'interface de l'électrode positive permettant un fonctionnement à plus

haut potentiel (jusque 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li)[43],[44]–[46]. Le fluor de cet additif semble donc suffisamment labile pour interagir avec les matériaux d'électrode., ce qui semble être également le cas pour le FeF<sub>3</sub>.

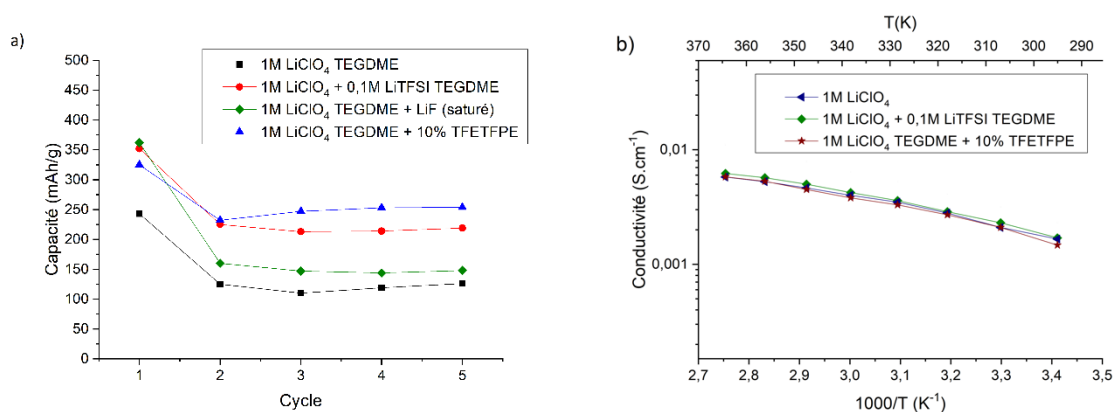


Figure 21 (a) Evolution des capacités des électrolytes 1M LiClO<sub>4</sub> avec et sans additifs fluorés ; (b) conductivités de ces électrolytes en fonction de la température

La Figure 21 résume les résultats obtenus par addition de molécules fluorées dans l'électrolyte TEGDME 1M LiClO<sub>4</sub>. La présence de molécules fluorées amène systématiquement un gain en capacité pour la première réduction. Pour l'ajout de LiF, comme discuté plus haut, le gain en capacité disparaît après une première réduction, pouvant s'expliquer par la formation électrochimique de LiF à bas potentiel par réduction du FeF<sub>3</sub>. En revanche, pour les autres additifs, le gain en capacité est conservé les cycles suivants. Des conductivités identiques sont obtenues pour ces différents électrolytes (Figure 21.b), l'ajout de molécules fluorées en faible proportion ont peu d'effet sur le transport de matière. Le gain observé pour les électrolytes avec additifs fluorés ne peut donc pas s'expliquer par une amélioration du transport de matière mais plutôt par un effet du fluor sur le mécanisme électrochimique. En effet, la position du second pic de réduction au premier cycle à 1,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li ainsi que les intensités relatives des pics d'oxydations à 2,8 et 3,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li semblent montrer que les mécanismes réactionnels du FeF<sub>3</sub> sont favorisés par la présence de fluor dans l'électrolyte.

#### IV.d) Conclusion

Cette étude a montré l'importance du fluor dans la composition de l'électrolyte à base de TEGDME sur les mécanismes réactionnels et les performances électrochimiques du  $\text{FeF}_3$ . L'utilisation de sels fluorés mène systématiquement à un gain en capacité par rapport aux sels non fluorés. L'ajout d'une faible quantité de sel fluoré LiTFSI ou l'ajout du solvant TFETPE dans un électrolyte non fluoré ont montré des performances similaires à l'utilisation d'un sel fluoré. Cette amélioration de performances semble essentiellement venir de la présence de fluors réactifs dans l'électrolyte.

Après avoir évalué l'importance des différents facteurs comme les bornes en potentiel et la composition de l'électrolyte, l'électrolyte polymère peut enfin être testé. Pour le sel de lithium, le LiFSI, le  $\text{LiPF}_6$  et le LiTFSI ont tous les trois montrés de bonnes performances, toutefois, comme vu précédemment, le LiFSI se réduit à 1,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  donc ne correspond pas à la plage de potentiel souhaitée. Pour le  $\text{LiPF}_6$ , sa température de décomposition de 50°C n'est pas adaptée à l'électrolyte polymère. La composition de l'électrolyte polymère POE LiTFSI, solvant à fonction éthers et de sel de lithium fluoré LiTFSI, semble donc être adapté à l'obtention de bonnes performances avec le matériau  $\text{FeF}_3$ . Il reste cependant à évaluer l'impact de la température et de la viscosité sur les performances du  $\text{FeF}_3$ .

#### IV) Les performances avec l'électrolyte polymère POE LiTFSI

Les groupes solvatants éther ainsi que le LiTFSI ont montré, pour les électrolytes liquides à température ambiante, les meilleures performances parmi les électrolytes étudiés. Les voltampérogrammes du matériau  $\text{FeF}_3$  avec un électrolyte polymère (POE LiTFSI) est présenté en Figure 22.a et est comparé à l'électrolyte liquide 1M LiTFSI dans TEGDME Figure 22.b. Les principales différences entre ces électrolytes sont la température de fonctionnement (80°C pour le polymère), la viscosité du milieu (pour des chaînes de polymère de 300kg/mol, même au-delà de sa température de fusion, l'électrolyte polymère reste très visqueux en comparaison des électrolytes liquides) et la composition de l'électrode différente pour ces deux cellules comparées.

En effet, pour les électrolytes liquides, l'électrode est composée de 90% de  $\text{FeF}_3@C$  (45% de  $\text{FeF}_3$  et 45% de noir d'acétylène) ainsi que 10% de PVDF. Ce liant est courant dans les

batteries lithium-ion, en raison de sa bonne tenue mécanique, stabilité électrochimique et sa faible sensibilité chimique. Cependant pour les électrolytes polymères, la conduction ionique au sein de l'électrode nécessite une formulation d'électrode adaptée intégrant l'électrolyte polymère. Le POE LiTFSI est donc utilisé à la fois comme liant et comme conducteur ionique dans l'électrode. La composition des électrodes pour électrolyte polymère est donc de 70%  $\text{FeF}_3@C$  et 30% de POE LiTFSI. Cette différence de composition d'électrode peut avoir comme impact de réduire la diffusion des espèces de conversion formées ainsi que d'accommoder la variation volumique lors du travail électrochimique par comparaison au PVDF[2].

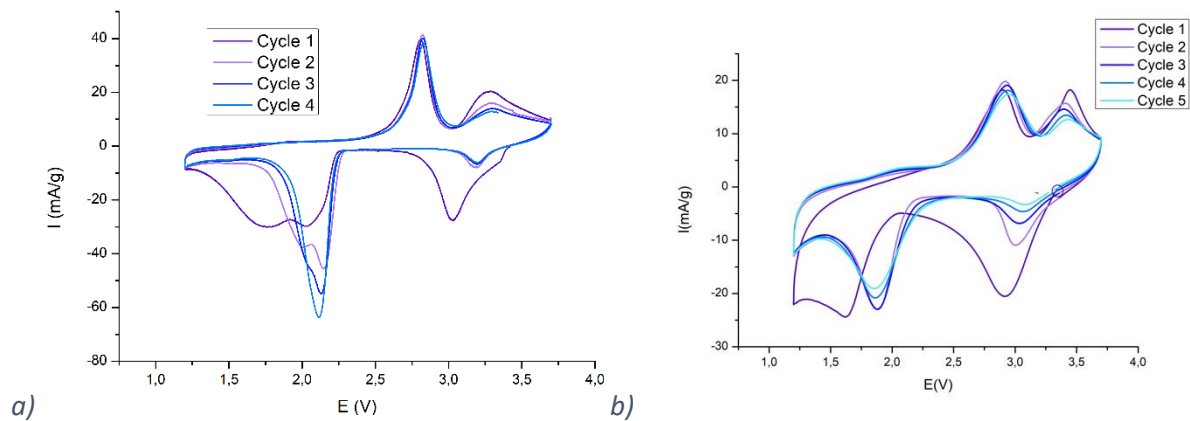


Figure 22 Voltampérogrammes du  $\text{FeF}_3$  avec a) POE LiTFSI à 80°C ; b) 1M LiTFSI dans TEGDME à 25°C; à une vitesse de balayage de 0,02mV/s

Les profils électrochimiques de l'électrolyte polymère POE LiTFSI à 80°C (Figure 22.a) et l'électrolyte liquide 1M LiTFSI dans TEGDME à 25°C (Figure 22.b) montrent de grandes différences. Le POE LiTFSI à 80°C présente des contributions redox bien mieux définies, avec des largeurs à mi-hauteur plus faible et des intensités plus élevées, que pour le TEGDME + LiTFSI, en particulier pour le second pic de réduction et le premier pic d'oxydation. Ces mécanismes redox sont sensés correspondre au mécanisme de conversion  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(0)}$ . L'utilisation de l'électrolyte polymère à 80°C semble donc bien avoir une influence favorable sur le mécanisme de conversion, responsable de la forte variation volumique et de la formation d'espèces de conversion de tailles nanométriques.

Une autre différence est toutefois notable, dans le cas du POE LiTFSI à 80°C, le pic redox en réduction associé au mécanisme de Fe(III)/Fe(II) à 3,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li a presque totalement disparu dès le second cycle. Ce phénomène n'est pas observé pour les électrolytes liquides à température ambiante, ce qui laisse penser à l'apparition d'un mécanisme réactionnel différent avec l'électrolyte POE LiTFSI à 80°C. Cette différence de mécanisme va être étudiée de manière approfondie dans le chapitre 3, afin de déterminer quel paramètre, de la température, de la viscosité ou de la composition de l'électrode est responsable de ce changement de mécanisme réactionnel.

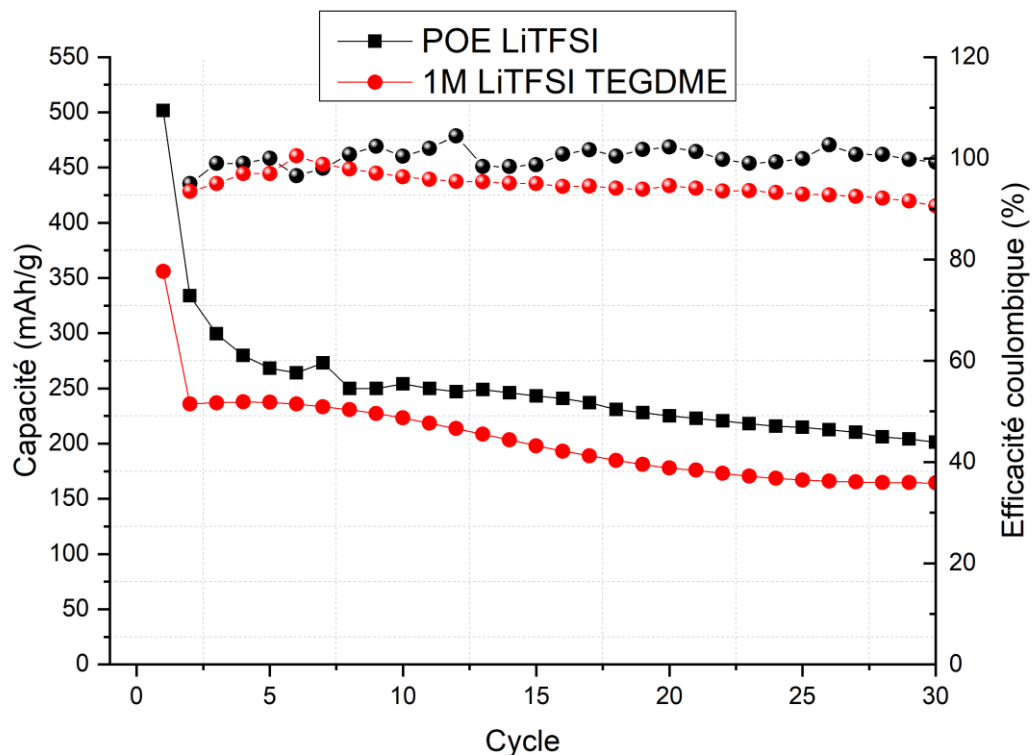


Figure 23 Capacité en décharge et efficacité coulombique à D/20 selon le cycle pour des électrolytes 1M LiTFSI dans TEGDME à 25°C et POE LiTFSI à 80°C

La Figure 23 donne l'évolution des capacités obtenues par cyclage galvanostatique à D/20 ainsi que les efficacités coulombiques associées pour les électrolytes TEGDME 1M LiTFSI à 25°C et POE LiTFSI à 80°C. L'électrolyte polymère permet d'obtenir de meilleures

performances que l'électrolyte liquide sur 30 cycles, à la fois en capacité restituée et en efficacité coulombique. Une capacité en réduction de 500 mAh/g est obtenue au premier cycle avec l'électrolyte polymère, contre 350 mAh/g pour l'électrolyte liquide à 25°C, soit un gain d'environ 40%. Les deux électrolytes montrent une forte irréversibilité entre la première et la seconde réduction, l'électrolyte polymère conserve néanmoins une capacité supérieure d'environ 50 mAh/g à celle obtenue avec l'électrolyte liquide.

L'électrolyte POE LiTFSI à 80°C présente donc de meilleures performances que les électrolytes liquides testés, bien qu'il semble montrer un mécanisme réactionnel réduit à deux électrons, absence du mécanisme d'insertion/désinsertion contre les trois électrons théoriques attendus. L'origine de cette différence de comportement va donc être étudiée, avec l'élucidation des différents mécanismes réactionnels, dans le chapitre 3.

## Conclusion

Cette étude a eu pour objectif de déterminer si l'électrolyte polymère couramment utilisé, le POE LiTFSI, est compatible avec le travail électrochimique du matériau  $\text{FeF}_3$ . Cet électrolyte a comme groupe solvant des fonctions éthers, moins stables à haut potentiel que les groupes carbonates. De plus, des exemples de la littérature [2], [14] ont montrés des comportements électrochimiques à bas potentiel (*i.e.* <1,2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) laissant penser à une surcapacité due à une réduction électrolytique. Les bornes de potentiels ont donc été étudiées dans un premier temps, montrant qu'une fenêtre de 1,2 V-3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est cohérente avec le matériau  $\text{FeF}_3$ .

Afin de déterminer si cet électrolyte polymère est compatible, en s'affranchissant des effets de la température ou de la viscosité du milieu électrolytique, l'électrolyte liquide 1M LiTFSI dans TEGDME a été utilisé comme référence, ayant le même groupe solvant de type éther et utilisant le même sel de lithium, LiTFSI. La comparaison de cet électrolyte avec les électrolytes couramment utilisés, 1M  $\text{LiPF}_6$  dans des solvants carbonates, a montré les limites de ces derniers. La présence de carbonates cycliques (*i.e.* EC ou PC) affecte négativement les performances du  $\text{FeF}_3$ , avec une polarisation progressive des cellules, pouvant provenir de la



formation puis précipitation de polycarbonates à l'interface avec l'électrode. Les éthers n'ont pas montré de dégradation et semblent donc compatibles avec le  $\text{FeF}_3$ .

La compatibilité de différents sels de lithium avec ce matériau a ensuite été étudiée. Il apparaît que les sels contenant du fluor permettent une amélioration des performances électrochimiques par rapport aux sels non fluorés. L'ajout de fluor labile dans l'électrolyte, en tant qu'additif, permet un gain notable de capacité pour les électrolytes non fluorés. La présence de fluor réactif dans l'électrolyte semble donc primordiale afin d'obtenir de bonnes performances pour le matériau  $\text{FeF}_3$ .

Aux vues de ces résultats, l'électrolyte polymère POE LiTFSI correspond aux attentes d'un électrolyte pour le matériau  $\text{FeF}_3$  et a ensuite été testé et comparé à l'électrolyte liquide 1M LiTFSI TEGDME. Ces deux assemblages, le polymère à 80°C et le liquide à 25°C, ont montrés des différences notables, à la fois en performances mais également en mécanisme réactionnel. L'électrolyte polymère à 80°C permet l'accès à des capacités plus élevées pour le matériau  $\text{FeF}_3$  par rapport à l'électrolyte liquide à 25°C, cependant les contributions des différents mécanismes redox semblent affectées par cette différence d'électrolytes. L'influence de ces électrolytes sur le mécanisme réactionnel du  $\text{FeF}_3$ , en particulier selon la température de fonctionnement, a ensuite été étudiée en détail dans le chapitre 4.

## Bibliographie

- [1] F. Wu and G. Yushin, "Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries," *Energy Environ Sci*, vol. 10, no. 2, pp. 435–459, 2017, doi: 10.1039/c6ee02326f.
- [2] Y. Yang, L. Gao, L. Shen, and N. Bao, "Self-assembled FeF<sub>3</sub> nanocrystals clusters confined in carbon nanocages for high-performance Li-ion battery cathode," *J Alloys Compd*, vol. 873, p. 159799, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159799.
- [3] K. Guérin *et al.*, "Rhombohedral iron trifluoride with a hierarchized macroporous/mesoporous texture from gaseous fluorination of iron disilicide," *Mater Chem Phys*, vol. 173, pp. 355–363, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.023.
- [4] M. Armand, "Polymer solid electrolytes - an overview," *Solid State Ion*, vol. 9–10, no. PART 2, pp. 745–754, 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.
- [5] R. E. Doe, K. A. Persson, Y. S. Meng, and G. Ceder, "First-principles investigation of the Li-Fe-F phase diagram and equilibrium and nonequilibrium conversion reactions of iron fluorides with lithium," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 16, pp. 5274–5283, 2008, doi: 10.1021/cm801105p.
- [6] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, and G. G. Amatucci, "Carbon Metal Fluoride Nanocomposites," *J Electrochem Soc*, vol. 150, no. 10, p. A1318, 2003, doi: 10.1149/1.1602454.
- [7] X. Hua *et al.*, "Revisiting metal fluorides as lithium-ion battery cathodes," vol. 20, no. June, 2021.
- [8] L. Li *et al.*, "Origins of Large Voltage Hysteresis in High-Energy-Density Metal Fluoride Lithium-Ion Battery Conversion Electrodes," *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 8, pp. 2838–2848, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b00061.

- [9] B. Guitián, X. R. Nóvoa, and A. Pintos, "Development of conversion coatings on iron via corrosion in LiPF<sub>6</sub> solution," *Electrochim Acta*, vol. 304, pp. 428–436, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.011.
- [10] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, and D. Lemordant, "Thermodynamic of LiF dissolution in alkylcarbonates and some of their mixtures with water," *Fluid Phase Equilib*, vol. 285, no. 1–2, pp. 62–68, 2009, doi: 10.1016/j.fluid.2009.07.020.
- [11] R. Singh *et al.*, "Reversible control of magnetism: On the conversion of hydrated FeF<sub>3</sub> with Li to Fe and LiF," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 41, pp. 24005–24011, 2019, doi: 10.1039/c9ta08928d.
- [12] Y. Gofer, M. Ben-Zion, and D. Aurbach, "Solutions of LiAsF<sub>6</sub> in 1,3-dioxolane for secondary lithium batteries," *J Power Sources*, vol. 39, no. 2, pp. 163–178, 1992, doi: 10.1016/0378-7753(92)80135-X.
- [13] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem Rev*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, 2004, doi: 10.1021/cr030203g.
- [14] W. Fu, E. Zhao, Z. Sun, X. Ren, A. Magasinski, and G. Yushin, "Iron Fluoride–Carbon Nanocomposite Nanofibers as Free-Standing Cathodes for High-Energy Lithium Batteries," *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 32, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/adfm.201801711.
- [15] L. Seidl, R. Grissa, L. Zhang, S. Trabesinger, and C. Battaglia, "Unraveling the Voltage-Dependent Oxidation Mechanisms of Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Electrolytes for Solid-State Batteries," *Adv Mater Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1002/admi.202100704.
- [16] T. Ma *et al.*, "Revisiting the Corrosion of the Aluminum Current Collector in Lithium-Ion Batteries," pp. 6–11, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02933.
- [17] P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship, and E. Kendrick, "A review of current collectors for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 485. Elsevier B.V., Feb. 15, 2021. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229321.

- [18] S. S. Zhang and T. R. Jow, "Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery."
- [19] H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine, and J. W. Evans, "Aluminum Corrosion in Lithium Batteries An Investigation Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," *J Electrochem Soc*, vol. 147, no. 12, pp. 4399–4407, 2000, doi: 10.1149/1.1394077.
- [20] M. Lei, X. Wu, Y. Liu, K. Chen, J. Hu, and C. Li, "Polymer electrolytes reinforced by 2D fluorinated filler for all-solid-state Li-Fe-F conversion-type lithium metal batteries," *Nano Res*, 2023, doi: 10.1007/s12274-023-5406-7.
- [21] J. Hu, K. Chen, Z. Yao, and C. Li, "Unlocking solid-state conversion batteries reinforced by hierarchical microsphere stacked polymer electrolyte," *Sci Bull (Beijing)*, vol. 66, no. 7, pp. 694–707, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.scib.2020.11.017.
- [22] K. Shimoda, M. Shikano, M. Murakami, and H. Sakaebe, "Capacity fading mechanism of conversion-type FeF<sub>3</sub> electrode: Investigation by electrochemical operando nuclear magnetic resonance spectroscopy," *J Power Sources*, vol. 477, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228772.
- [23] H. H. Lee, Y. Y. Wang, C. C. Wan, M. H. Yang, H. C. Wu, and D. T. Shieh, "A fast formation process for lithium batteries," *J Power Sources*, vol. 134, no. 1, pp. 118–123, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.020.
- [24] S. P. Kim, A. C. T. V. Duin, and V. B. Shenoy, "Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study," *J Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8590–8597, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061.
- [25] J. Han, Y. Zheng, N. Guo, and P. B. Balbuena, "Calculated reduction potentials of electrolyte species in lithium– Sulfur batteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 38, pp. 20654–20670, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c04173.
- [26] 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, doi: 10.1016/j.electacta.2011.11.029.

- [27] D. Wei and C. Darcel, "Iron Catalysis in Reduction and Hydrometalation Reactions," 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00372.
- [28] Z. Liu *et al.*, "Atomic Iron Catalysis of Polysulfide Conversion in Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 23, pp. 19311–19317, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03830.
- [29] X. Li *et al.*, "A high-energy sulfur cathode in carbonate electrolyte by eliminating polysulfides via solid-phase lithium-sulfur transformation," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-06877-9.
- [30] M. Balaish, A. Kraytsberg, and Y. Ein-Eli, "A critical review on lithium-air battery electrolytes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 7, pp. 2801–2822, 2014, doi: 10.1039/c3cp54165g.
- [31] A. J. Gmitter *et al.*, "Formation, dynamics, and implication of solid electrolyte interphase in high voltage reversible conversion fluoride nanocomposites," *J Mater Chem*, vol. 20, no. 20, pp. 4149–4161, 2010, doi: 10.1039/b923908a.
- [32] J. Liu *et al.*, "Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries," *Nat Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 180–186, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0338-x.
- [33] R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, K. Edström, and T. Vegge, "Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O<sub>2</sub>, and Li-S," *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 7, pp. 1905–1922, 2015, doi: 10.1039/c5ee01215e.
- [34] S. S. Zhang, "Role of LiNO<sub>3</sub> in rechargeable lithium/sulfur battery," *Electrochim Acta*, vol. 70, pp. 344–348, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.081.
- [35] W. Xu, P. Northwest, and C. A. Angell, "Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions," no. January, pp. 1–5, 2001, doi: 10.1149/1.1344281.
- [36] K. Ueno *et al.*, "Li<sup>+</sup> solvation in glyme-Li salt solvate ionic liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 12, pp. 8248–8257, 2015, doi: 10.1039/c4cp05943c.

- [37] B. S. Parimalam and B. L. Lucht, "Reduction Reactions of Electrolyte Salts for Lithium Ion Batteries: LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiDFOB, LiBOB, and LiTFSI," *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 2, pp. A251–A255, 2018, doi: 10.1149/2.0901802jes.
- [38] N. von Aspern, G. V. Rösenthaller, M. Winter, and I. Cekic-Laskovic, "Fluorine and Lithium: Ideal Partners for High-Performance Rechargeable Battery Electrolytes," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, no. 45, pp. 15978–16000, 2019, doi: 10.1002/anie.201901381.
- [39] P. Bai *et al.*, "Formation of LiF-rich Cathode-Electrolyte Interphase by Electrolyte Reduction," *Angewandte Chemie*, vol. 134, no. 26, 2022, doi: 10.1002/ange.202202731.
- [40] X. Liu, M. Zarrabeitia, B. Qin, G. A. Elia, and S. Passerini, "Cathode-Electrolyte Interphase in a LiTFSI/Tetraglyme Electrolyte Promoting the Cyclability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 49, pp. 54782–54790, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c16727.
- [41] Z. Song *et al.*, "Bis(fluorosulfonyl)imide-based electrolyte for rechargeable lithium batteries: A perspective," *Journal of Power Sources Advances*, vol. 14, p. 100088, 2022, doi: 10.1016/j.powera.2022.100088.
- [42] S. Saito *et al.*, "Li<sup>+</sup> Local Structure in Hydrofluoroether Diluted Li-Glyme Solvate Ionic Liquid," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, no. 13, pp. 3378–3387, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12354.
- [43] S. Chen *et al.*, "High-Voltage Lithium-Metal Batteries Enabled by Localized High-Concentration Electrolytes," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 21, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1002/adma.201706102.
- [44] X. Wang, Y. Tan, G. Shen, and S. Zhang, "Recent progress in fluorinated electrolytes for improving the performance of Li–S batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 41, pp. 149–170, 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.05.010.
- [45] Y. Lee *et al.*, "Fluorine-incorporated interface enhances cycling stability of lithium metal batteries with Ni-rich NCM cathodes," *Nano Energy*, vol. 67, no. November 2019, p. 104309, 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104309.

- [46] Y. Qiao, H. Yang, Z. Chang, H. Deng, X. Li, and H. Zhou, "A high-energy-density and long-life initial-anode-free lithium battery enabled by a Li<sub>2</sub>O sacrificial agent," *Nat Energy*, vol. 6, no. 6, pp. 653–662, 2021, doi: 10.1038/s41560-021-00839-0.

---

# CHAPITRE IV : ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL

---





## Étude du mécanisme réactionnel

Afin de poursuivre la comparaison entre les performances obtenues avec l'électrolyte liquide 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC (1:1 v/v) à 25°C et l'électrolyte polymère POE LiTFSI à 80°C, l'influence de la température a été considérée. Comme vu précédemment, le groupe solvant de la chaîne polymère et l'anion du sel de lithium ont un impact sur le comportement électrochimique et les performances du composé FeF<sub>3</sub>. Pour s'affranchir de ces différences de fonctionnalité, l'électrolyte liquide 1M LiTFSI TEGDME a été utilisé pour mimer le comportement du POE LiTFSI à différentes températures. En effet le polymère ne peut être utilisé qu'au-delà de sa température de fusion afin d'obtenir une conductivité suffisante[1]. Pour mettre en évidence le rôle de la température sur les mécanismes réactionnels, la voltampérométrie cyclique (CV) à faible vitesse de balayage (0,02mV/s) a été utilisée car cette technique permet de séparer aisément les couples redox Fe(III)/Fe(II) et Fe(II)/Fe(0) et déterminer les capacités échangées pour chacun de ces couples. L'utilisation de la CV, avec le contrôle du potentiel, permet également de caractériser de manière ex-situ les différentes espèces formées, par DRX, à un potentiel donné.

Comme constaté précédemment, la différence fondamentale observée dans la réponse électrochimique des électrolytes polymères à 80°C et liquides à 25°C, consiste dans la perte de la contribution du couple Fe(III)/Fe(II) vers 3,3V vs Li<sup>+</sup>/Li. L'effet de la température sur cette réaction est donc intéressant à évaluer afin d'avancer dans la compréhension et proposer une réponse aux questionnements posés sur le chemin réactionnel et mécanismes prédits par Badway *et al.*[2] ou Doe *et al.*[3].

- l) Comparaison entre le TEGDME à température ambiante et le POE à 80°C avec LiTFSI

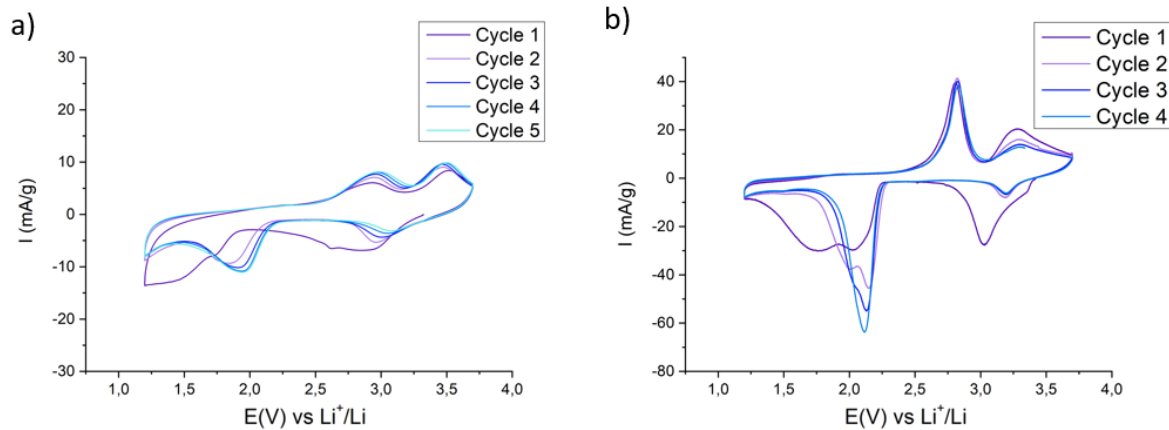


Figure 1 Comparaison des voltampérogrammes en fonction de l'électrolyte (a): 1M LiTFSI TEGDME à 25°C ; (b) POE LiTFSI à 80°C pour une vitesse de balayage de 0,02 mV/s

Les voltampérogrammes des électrolytes avec 1M LiTFSI TEGDME à 25°C (Figure 1. a) et POE LiTFSI à 80°C (Figure 1.b) ont dans un premier temps été comparés. Les pics associés aux différents mécanismes redox ( $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  et  $\text{Fe(II)/Fe(0)}$ ) sont mieux définis pour l'électrolyte polymère que pour l'électrolyte liquide, avec des intensités plus fortes et une largeur à mi-hauteur plus faible. L'utilisation de l'électrolyte polymère a un impact bénéfique sur la réversibilité des processus électrochimiques avec une différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction du couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ , diminuant de 300 mV en passant de 25°C à 80°C, associé à une amélioration des cinétiques de réaction. Comme observé précédemment par cyclage galvanostatique, la contribution du couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  en réduction est quasiment nulle dès le deuxième cycle. Pourtant un pic d'oxydation à haut potentiel, pouvant être attribué à l'oxydation de  $\text{Fe(II)}$ , est toujours présent à 80°C sur les différents cycles. Il semble donc que le phénomène électrochimique à haut potentiel ne puisse pas s'expliquer par un mécanisme unique, mais par une combinaison de plusieurs mécanismes d'oxydo-réduction. Un intérêt particulier va donc être porté dans les paragraphes suivants à ce mécanisme, décrit dans la littérature comme un processus d'insertion.

## II) Le mécanisme d'insertion

Pour limiter l'étude en température au mécanisme d'insertion Fe(III)/Fe(II), les bornes en potentiel de la CV ont été fixées à 2,3 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. La vitesse de balayage utilisée est de 0,02mV/s, et l'effet de la température a été évalué. A l'aide des capacités obtenues (Q) et des efficacités coulombiques (Eff) de chaque cycle, nous pourrions avancer dans la compréhension de la réversibilité de ce phénomène. Le FeF<sub>3</sub> n'étant pas lithié, le protocole de test commence par une réduction, le calcul de l'efficacité coulombique est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$Eff(\%) = 100 * Q_{réduction}(n + 1) / Q_{oxydation}(n) \quad (\text{Équation 1})$$

### II.1) Réversibilité du mécanisme à température ambiante

La réversibilité du mécanisme d'insertion a dans un premier temps été étudiée à température ambiante, par CV et par cyclage galvanostatique sur 20 cycles.

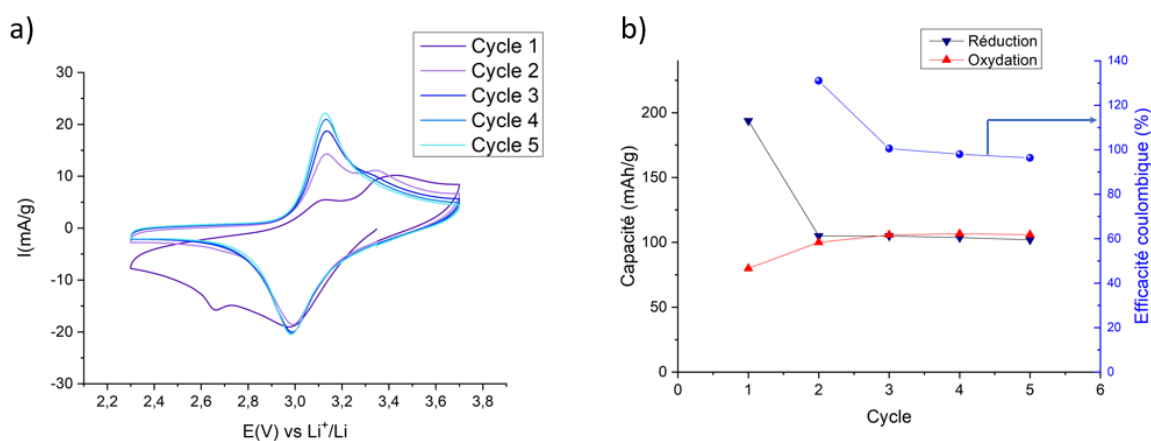


Figure 2 (a) Voltampérogrammes et (b) capacité en mAh/g et efficacité coulombique associées au mécanisme d'insertion du FeF<sub>3</sub> à 25°C avec 1M LiTFSI TEGDME

En se limitant au mécanisme d'insertion Fe(III)/Fe(II) (Figure 2) entre 2,3 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, une capacité initiale proche de la théorie avec 186 mAh/g (soit x=0,8) est obtenue avec

une perte de capacité de 50% dès le second cycle, soit 92 mAh/g ( $x=0,4$ ). Les capacités obtenues en réduction et en oxydation à partir du cycle 2 sont stables, avec une efficacité coulombique supérieure à 90%. Cette perte initiale de capacité est cohérente avec les résultats obtenus dans la littérature [4] où la structure initiale de Fe(III)  $R-3c$  rhomboédrique n'est pas restaurée, avec la formation d'une structure R3c trirutile défectueuse en fin d'oxydation. L'efficacité coulombique élevée à partir du cycle 2 semble indiquer que l'insertion et la désinsertion du lithium dans la structure trirutile est possible entre  $LiFeF_3$  et  $Li_{0,5}FeF_3$  comme prédit par Doe *et al.* [3]. Les courbes en CV montrent une forte évolution des profils de pics en oxydation lors des 3 premiers cycles : deux pics sont présents en oxydation au premier cycle : à 3,1 et 3,4 V vs  $Li^+/Li$  respectivement. Le pic à 3,4 V vs  $Li^+/Li$  devient moins intense et se déplace progressivement vers les plus faibles potentiels au cours du cyclage jusqu'à la présence d'un seul pic à 3,1 V vs  $Li^+/Li$ . Après 3 cycles, le mécanisme Fe(III)/Fe(II) conduit à un tracé faiblement polarisé, à la faible vitesse de balayage utilisée, avec une hystérésis de 135 mV. Le premier cycle présente une polarisation plus importante que pour les autres cycles, principalement du fait d'un mécanisme en réduction se passant à plus bas potentiel.

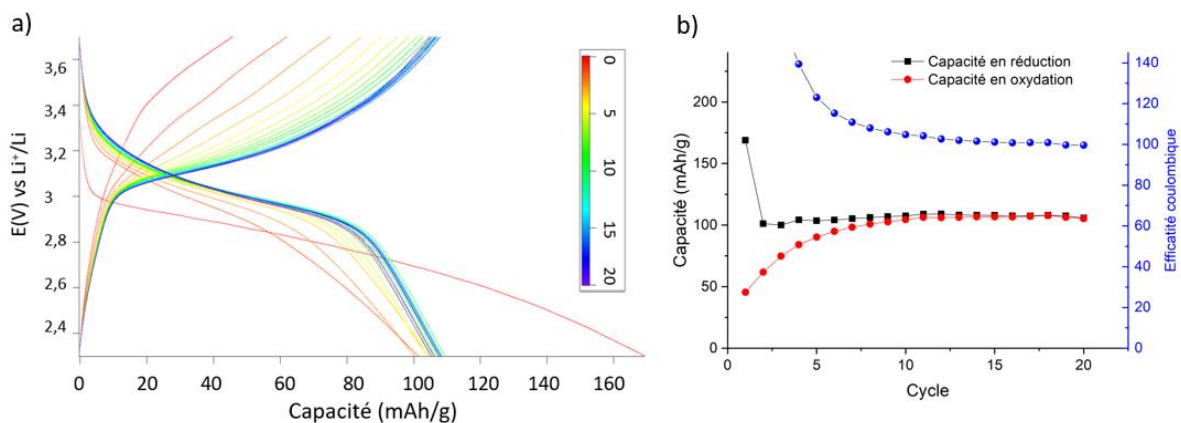


Figure 3 (a) Cyclage galvanostatique en D/20-C/20 de  $FeF_3$  avec 1M LiTFSI TEGDME à 25°C ;  
(b) Evolution des capacités en oxydation et réduction avec l'efficacité coulombique correspondante

Le cyclage galvanostatique de la cellule est donné sur la Figure 3.a avec une densité de courant de 12 mA/g, soit D/20, ce qui correspond à une durée de mesure équivalente aux CV, où le balayage en potentiel entre 2,3V et 3,7V vs  $Li^+/Li$  dure 20 heures. Les évolutions des capacités en charge et décharge selon les cycles ainsi que l'efficacité coulombique

correspondante sont reportées sur la Figure 3.b. La capacité obtenue est d'environ 100 mAh/g et elle est réversible à partir du second cycle. Ici aussi une diminution de 50% de la capacité et une forte diminution de la polarisation sont observées entre le premier et le second cycle. La baisse de la polarisation se poursuit sur les premiers cycles, se traduisant par des courbes d'oxydation et de réduction de plus en plus proches, indiquant que la réaction d'insertion/désinsertion devient plus facile avec une stabilisation après une dizaine de cycles. Une efficacité coulombique supérieure à 100% est obtenue sur les premiers cycles avec en oxydation une capacité plus faible qu'en réduction. L'excès de capacité en décharge par rapport à la charge sur les premiers cycles peut s'expliquer par une capacité initiale inférieure à la capacité théorique, 170 contre 213 mAh/g, ou bien par un début de réduction à ces potentiels de Fe(II) vers Fe(0). Après une dizaine de cycles, une efficacité coulombique proche de 100% est obtenue.

L'évolution de la polarisation peut être due à une amorphisation des particules lors de l'insertion/désinsertion du lithium. L'amorphisation de particules peut amener à une baisse de la polarisation, en particulier pour des structures fortement isolantes où le rapport entre surface active et volume est prépondérant pour l'insertion du lithium [5].

Le mécanisme d'insertion est donc bien réversible à température ambiante sur le mécanisme à 0,5 électron (entre  $Li_{0,5}FeF_3$  et  $LiFeF_3$ ) après une première réduction. La réversibilité de ce processus a ensuite été étudiée selon la température.

## II.2) Effet de la température sur le mécanisme d'insertion

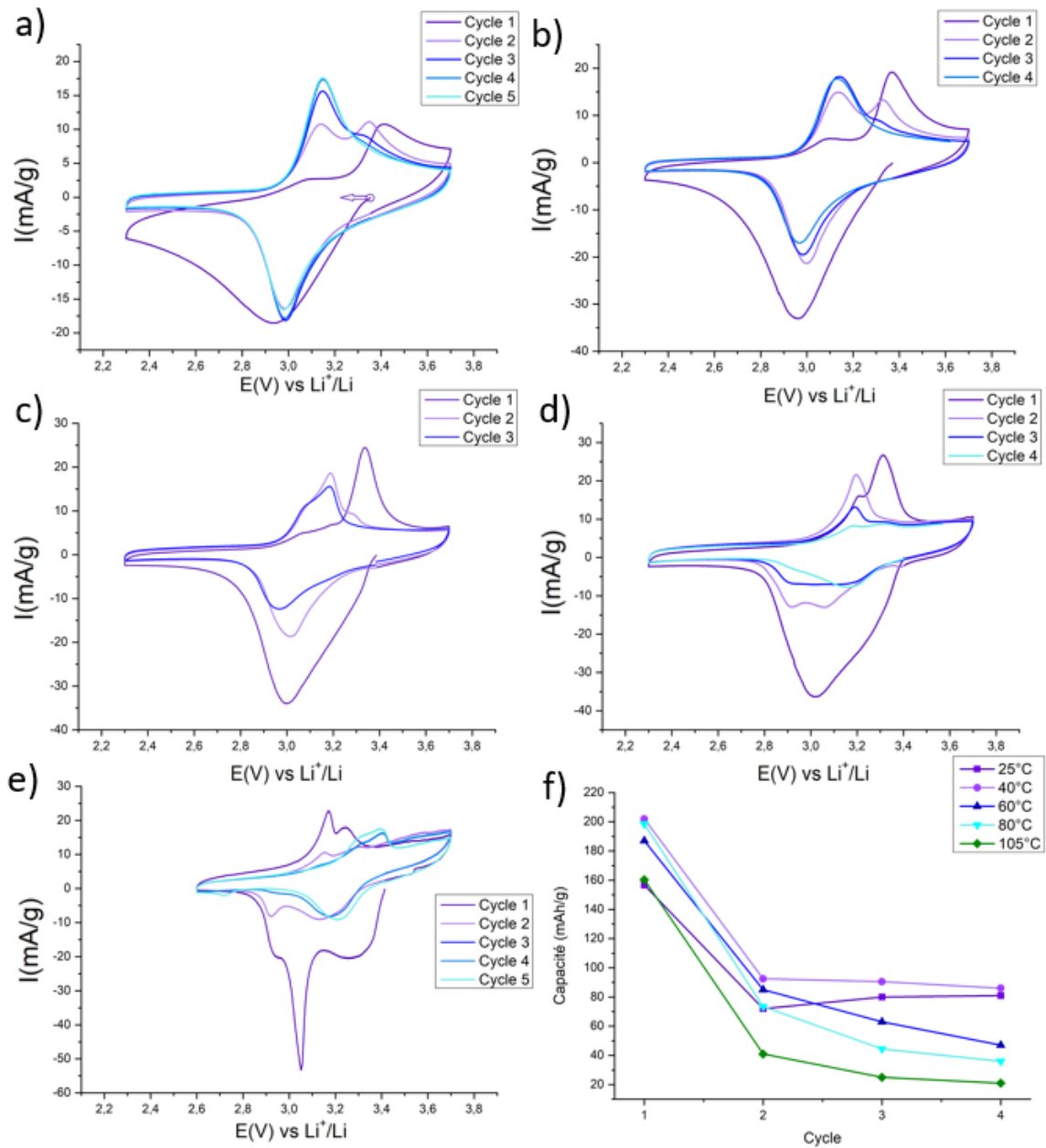


Figure 4 Voltampérogrammes de FeF<sub>3</sub> avec 1M LiTFSI TEGDME à : (a) 25°C ; (b) 40°C ; (c) 60°C ; (d) 80°C ; (e) 105°C ; et (f) l'évolution des capacités obtenues lors de la réduction selon le cycle aux différentes températures

Les Figures 4 (a à e) donnent les profils CV selon la température (respectivement 25, 40, 60, 80 et 105°C) pendant 5 cycles entre 2,3 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li à 0,02mV/s. La Figure 4.f donne l'évolution des capacités obtenues en réduction pour ces différentes températures. Pour 25°C et 40°C, la capacité spécifique se stabilise dès le second cycle, avec une capacité restituée de 50% de la capacité initiale. Pour les cyclages réalisés à plus de 40°C, un premier profil de réduction mieux défini que pour 25°C (largeur à mi-hauteur plus faible) est observé, pouvant

s'expliquer par une amélioration de la cinétique de la réaction avec l'augmentation de la température. La première oxydation présente un pic à 3,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li plus marqué qu'à 25°C. Le processus électrochimique semble donc similaire entre 25 et 40°C, avec un léger gain en capacité à 40°C pour les premiers cycles, pouvant venir d'une capacité initiale en réduction plus élevée par un gain de cinétique électrochimique. En effet à 25°C, le processus électrochimique ne semble pas totalement terminé à 2,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, toutefois, une borne d'arrêt plus basse fait intervenir le second mécanisme réactionnel, de conversion de Fe(II) en Fe(0).

Entre 40 et 60°C, en revanche, une différence de comportement est observée, avec une perte progressive de capacité à 60°C (4.f en bleu foncé). La première réduction donne une capacité similaire, à celle obtenue à plus basse température, mais le pic est dissymétrique, avec l'apparition d'une contribution vers 3,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Le profil électrochimique à 80°C montre plus nettement qu'à 60°C, la dissymétrie du premier pic de réduction avec deux contributions à 3,3 et 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, ces deux contributions étant totalement séparées à 105°C. Ce dernier profil montre également une nouvelle contribution à 2,9 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Entre 60 et 105°C, la perte de capacité augmente avec la température, alors que la capacité obtenue lors de la première réduction est similaire. Il semble donc que la réduction de FeF<sub>3</sub> suit un mécanisme électrochimique différent lorsque la température dépasse 40°C. La première capacité obtenue en réduction n'est pas affectée mais la réversibilité du mécanisme décroît fortement. A 105°C, la plage en potentiels pour la première étape du mécanisme de réduction a été limitée entre 2,6 et 3,7V vs Li<sup>+</sup>/Li, car à cette température le second mécanisme redox débute plus tôt.

Afin de comprendre la différence de mécanismes électrochimiques en fonction de la température, des diffractogrammes de DRX d'électrodes réduites à 2,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li, à 25°C et 105°C ont été réalisés et étudiés.



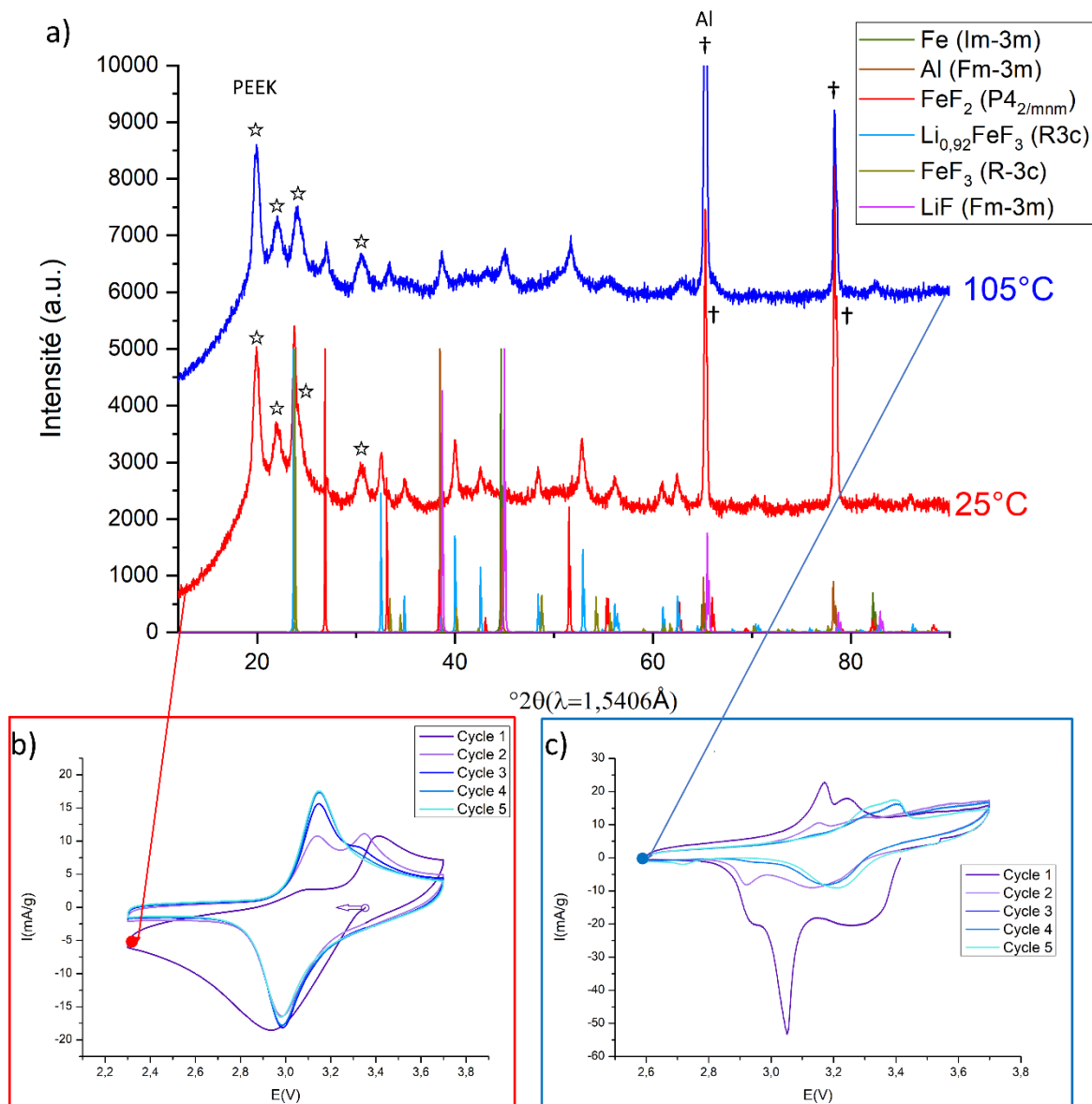


Figure 5 a) DRX ex-situ après une réduction sur l'insertion à 25°C vs. 105°C ; b) voltampérogrammes à 105°C ; c) voltampérogrammes à 25°C

Ces électrodes déchargées à différentes températures ont été maintenues 12h à 2,3V vs Li<sup>+</sup>/Li puis laissées 12h en relaxation afin de s'assurer que la phase formée est stable dans le temps avant de l'observer par diffraction.

L'indexation du diffractogramme de l'électrode déchargée à 25°C (Figure 5) à 2,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li permet d'identifier la phase Li<sub>0,92</sub>FeF<sub>3</sub> dans un groupe d'espace R3c renseigné dans la littérature par Yang *et al.* [6] en 2013. Cette valeur de x<sub>Li+</sub>=0,92 semble être cohérente avec les résultats électrochimiques obtenus et en accord avec ceux proposés par Badway *et al.* [2] sur la formation d'une phase LiFeF<sub>3</sub> de structure R3c. L'électrode déchargée à 105°C présente une

structure  $\text{FeF}_2$  de groupe d'espace  $P4_2/mnm$ , correspondant cette fois au mécanisme proposé par Doe *et al.*[3].

La réduction de Fe(III) en Fe(II) suit donc deux chemins différents selon la température : à basse température ( $< 4\text{ }^\circ\text{C}$ ) une première insertion topotactique donnant la phase  $\text{LiFeF}_3$ , réversible lors de la délithiation pour donner  $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ ; à haute température ( $> 40\text{ }^\circ\text{C}$ ) un mécanisme de conversion à 1 électron par  $\text{FeF}_3$ , avec formation de  $\text{FeF}_2$  et  $\text{LiF}$  selon l'équation :  $\text{FeF}_3 + \text{Li} \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{LiF}$ .

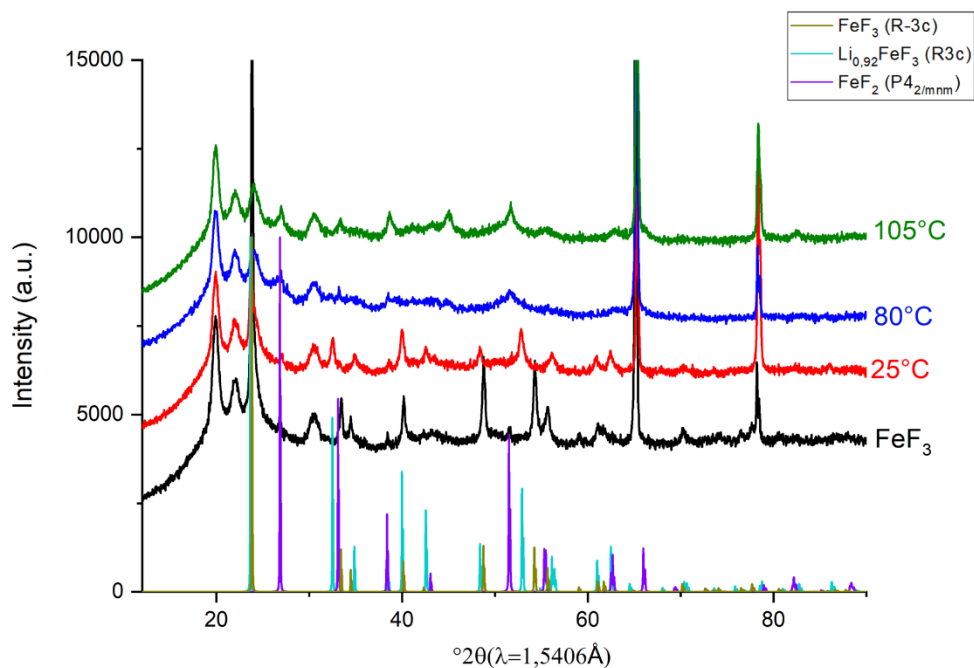


Figure 6 Diffractogrammes X ex-situ de l'électrode avant montage et après réduction de  $\text{FeF}_3$  à 25, 80 et 105°C

Afin de confirmer que la température élevée de 105°C n'est pas à l'origine de cette transition de phase, le matériau a été testé à 80°C dans les mêmes conditions. Pour 80°C, il a aussi été observé que la phase formée par réduction de  $\text{FeF}_3$  est la phase tétragonale  $\text{FeF}_2$  dans un groupe d'espace  $P4_2/mnm$ . Cependant la phase obtenue est moins bien cristallisée que celle obtenue à 105°C. Afin d'avoir une meilleure réponse par DRX, la température de 105°C a donc été choisie pour étudier plus finement le mécanisme.

Afin de comprendre si cette différence de mécanisme, en température, est lié à la cinétique des processus électrochimiques ou à la stabilité des phases formées en température, la stabilité thermique de la phase  $\text{LiFeF}_3$  a ensuite été testée. Des tests de

stabilité thermique de la phase R3c  $\text{LiFeF}_3$ , obtenue par réduction de  $\text{FeF}_3$   $\bar{R}\bar{3}c$  à 25°C, ont donc été réalisés. Pour ce faire, deux électrodes ont été réduites par CV à 25°C à 2,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Après démontage des cellules, l'obtention de la phase  $\text{LiFeF}_3$  a été confirmée par diffraction des rayons X, la stabilité de cette phase a ensuite été observée en conservant l'électrode à 25°C et 105°C sous argon.

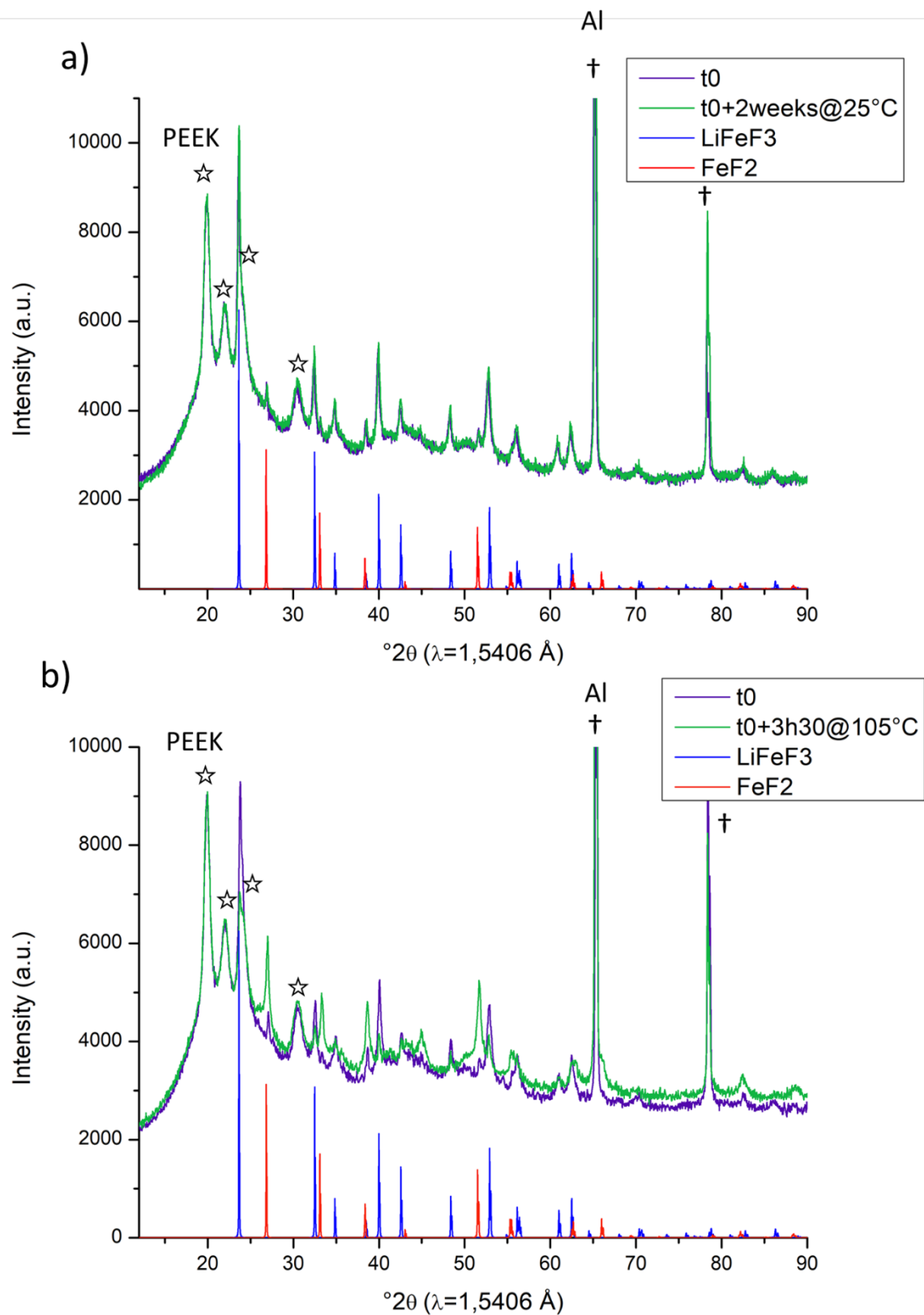
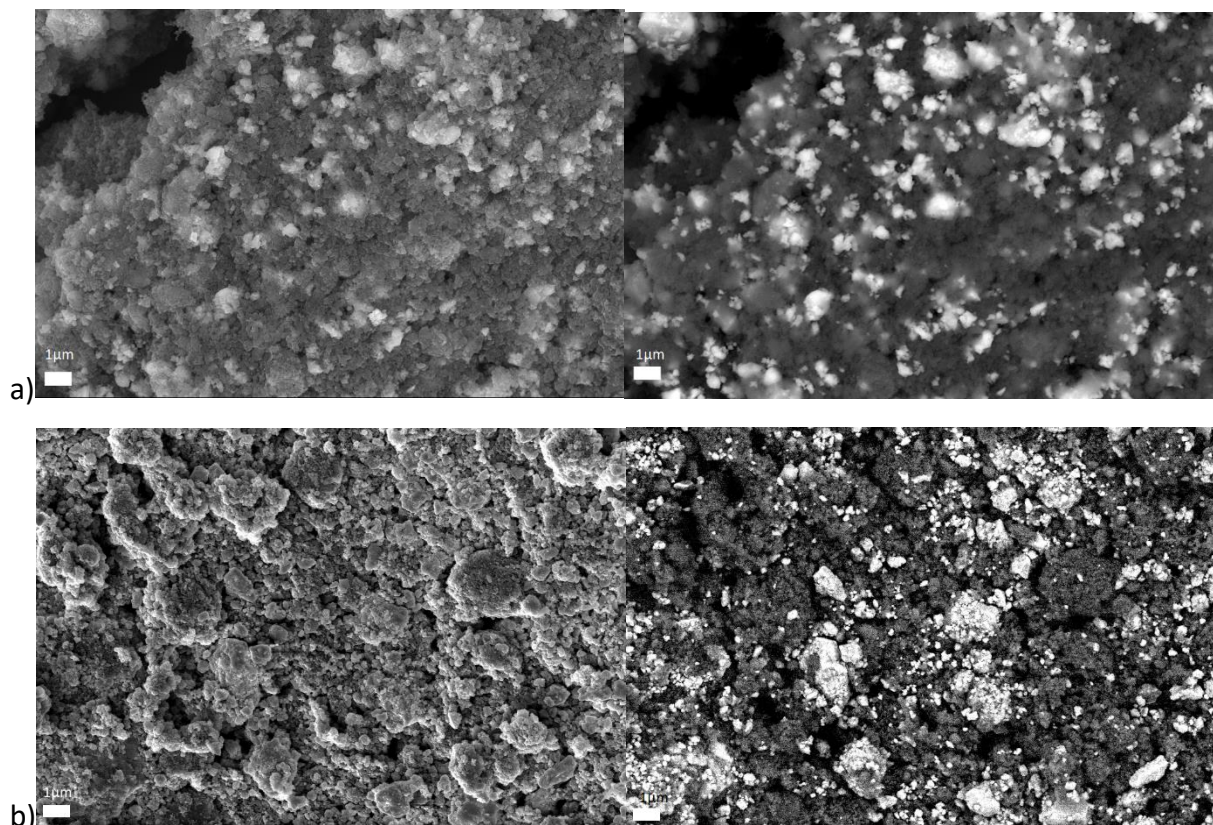
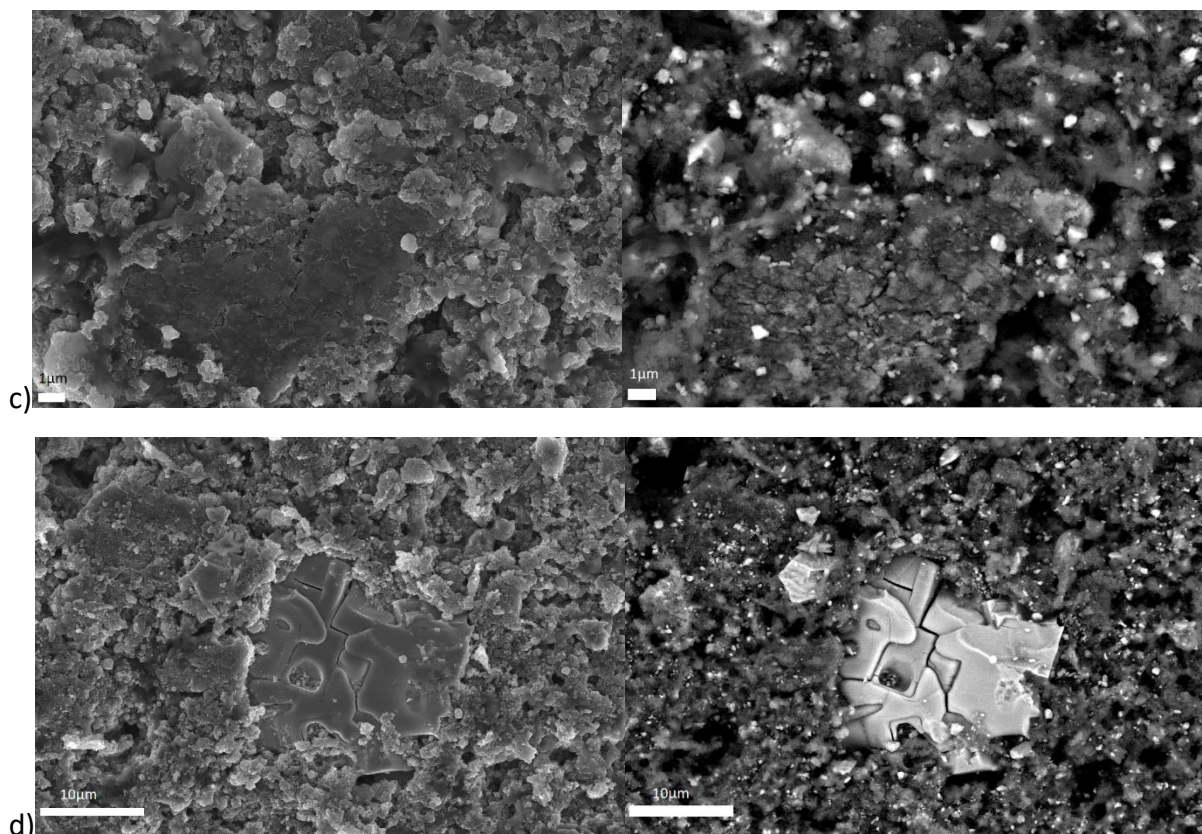


Figure 7 Stabilité de la phase  $\text{LiFeF}_3$  obtenue électrochimiquement à  $25^\circ\text{C}$  : (a) deux semaines à  $25^\circ\text{C}$  ; (b) 3h30 à  $105^\circ\text{C}$

La Figure 7.a montre l'évolution du diffractogramme X de l'électrode réduite à 25°C après démontage (en violet) puis après une période de stockage sous argon à 25°C de deux semaines (en vert). Cette électrode ne montre aucune évolution des phases en présence après deux semaines, indiquant que la phase  $\text{LiFeF}_3$  donnée comme métastable[7] est stable à température ambiante sur deux semaines sous atmosphère inerte. La seconde électrode (Figure 7.b) a, de même, été réduite à 25°C après démontage puis a été stockée sous vide à 105°C pendant 3h30 avant d'être caractérisée par diffraction des rayons X (violet). Cette analyse montre que le matériau a subi une transition de phase en passant de la phase R3c  $\text{LiFeF}_3$  à la phase tétragonale  $\text{FeF}_2$  (Figure 7.b) du fait d'un maintien à température élevée. La phase  $\text{LiFeF}_3$  est instable à haute température, pouvant expliquer les mécanismes différents observés lors de la première réduction de  $\text{FeF}_3$  en fonction de la température.

Afin d'observer si cette différence de mécanisme et donc de phases obtenues après une première réduction de  $\text{FeF}_3$  à différentes températures s'accompagne d'une différence de morphologie des électrodes, les électrodes utilisées pour la caractérisation par diffraction des rayons X ont été observées par microscopie électronique à balayage.





*Figure 8 Clichés MEB en électrons secondaires à droite et électrons rétrodiffusés à gauche de : (a) électrode non réduite électrochimiquement et n'ayant pas été en contact avec l'électrolyte ;(b) électrode réduite à 25°C et 0,02 mV/s jusque 2,3V vs Li<sup>+</sup>/Li ; (c et d) électrode réduite à 105°C et 0,02 mV/s jusque 2,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li à deux grossissements*

La Figure 8 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une électrode initiale (Figure 8.a), après une réduction à 25°C (Figure 8. b) et à 105°C (Figure 8.c) sur le mécanisme Fe(III)/Fe(II) pour un même grossissement (x5000), avec à gauche une image obtenue par électrons secondaires et à droite l'image correspondante aux électrons rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser par une couleur plus claire les éléments lourds de l'électrode, correspondants aux fluorures de fer obtenus électrochimiquement. L'observation MEB permet d'observer la taille des particules formées lors des réactions électrochimiques. L'électrode réduite à 25°C (Figure 8.b) comporte des particules de plusieurs microns, du même ordre de grandeur que celles observées sur l'électrode initiale (Figure 8.a). L'insertion topotactique à température ambiante de lithium dans le FeF<sub>3</sub> ne semble donc pas avoir d'impact sur la taille des particules, ce qui est attendu. En revanche, pour l'électrode réduite à 105°C (Figure 8.c), la taille des particules est diminuée, avec une majorité de particules de tailles inférieures au micron. Dans ce cas, le mécanisme de

conversion avec formation de  $\text{FeF}_2$  a réduit la taille des particules offrant ainsi une plus grande surface active au fluorure de fer formé, pouvant faciliter le fonctionnement électrochimique et ainsi expliquer a plus faible polarisation I pour la réduction de  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(0)}$  à ces températures. Il est également possible de trouver des particules de plusieurs microns (Figure 8.c et d) pouvant correspondre à des particules initiales de  $\text{FeF}_3$  n'ayant pas été réduites électrochimiquement, par perte de contact électronique. En effet, une première conversion de  $\text{FeF}_3$  vers  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$  en surface des particules de  $\text{FeF}_3$  peut, par expansion volumique ou apparition d'espèces isolantes, rendre les particules initiales massives de  $\text{FeF}_3$  isolées électriquement de l'électrode et empêcher leur réduction. Cet isolement des particules peut être responsable de l'écart observé entre la capacité obtenue expérimentalement et la capacité théorique du  $\text{FeF}_3$ .

La Figure 8.d, montre une particule d'environ 10 microns ayant des plans de clivages marqués avec des trous au centre de la particule, pouvant laisser penser à une conversion incomplète vers  $\text{FeF}_2$ . Le mécanisme de conversion en température peut s'apparenter à une dislocation spinodale de deux phases insolubles l'une dans l'autre ( $\text{LiFeF}_3$  et  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ ) provoquant des joints de grains ainsi que l'apparition de domaines homogènes de petites tailles sur l'ensemble de la particule, comme observé pour la réduction complète de  $\text{FeF}_3$  en  $\text{Fe}^0 + 3 \text{LiF}$  [8]. Toutefois ces phases ne sont pas observables par diffraction des rayons X (Figure 7) pouvant être expliqué par une quantité insuffisante ( $< 5\%$  de l'électrode) de ces particules.

### III) Les deux mécanismes

L'impact de la conversion  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(0)}$  a ensuite été investigué en abaissant la borne de potentiel à 1,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Comme vu précédemment, la réduction à haute température de  $\text{FeF}_3$  permet d'obtenir  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$  via une réaction de conversion dont l'oxydation en  $\text{Fe(III)}$  est impossible. La CV complète (entre 1,2 et 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) avec l'électrolyte polymère POE LiTFSI à 80°C montre la présence de deux pics d'oxydation, semblant indiquer la présence de deux mécanismes d'oxydation :  $\text{Fe(0)}$  en  $\text{Fe(II)}$  puis  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(III)}$ . Pourtant la réduction  $\text{Fe(III)}$  en  $\text{Fe(II)}$  n'est pas observée sur les cycles suivants, la présence de ce deuxième pic d'oxydation et son impact sur la rétention de capacité ont donc été étudiés en fonction de la température.

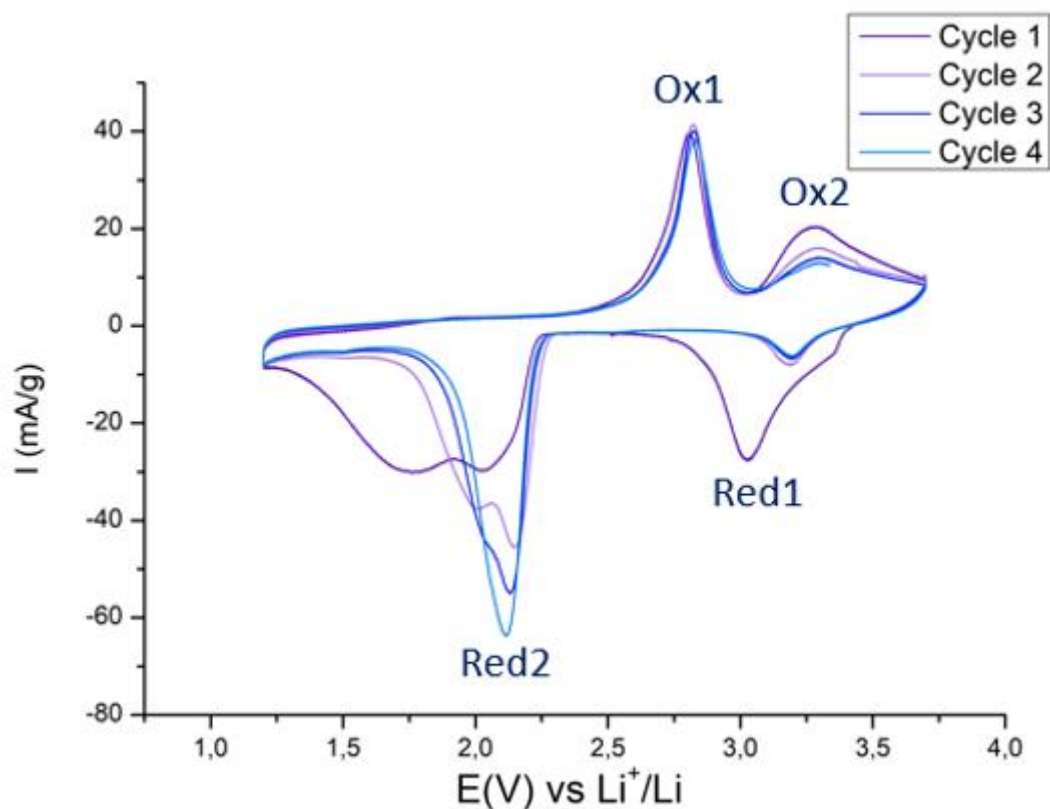


Figure 9 : CV de FeF<sub>3</sub> avec électrolyte polymère POE LiTFSI à 80°C et avec une vitesse de balayage de 0,02mV/s

Par la suite les différents pics en réduction et oxydation du FeF<sub>3</sub> entre 1,2 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li seront nommés : Red1 pour la première réduction, entre 3,7 et 2,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li ; Red2 pour la seconde réduction entre 2,3 et 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li ; Ox1 pour la première oxydation entre 1,2 et 3,1V vs Li<sup>+</sup>/Li et Ox2 pour la seconde oxydation entre 3,1 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li.



### III.a) Réversibilité et performances en température

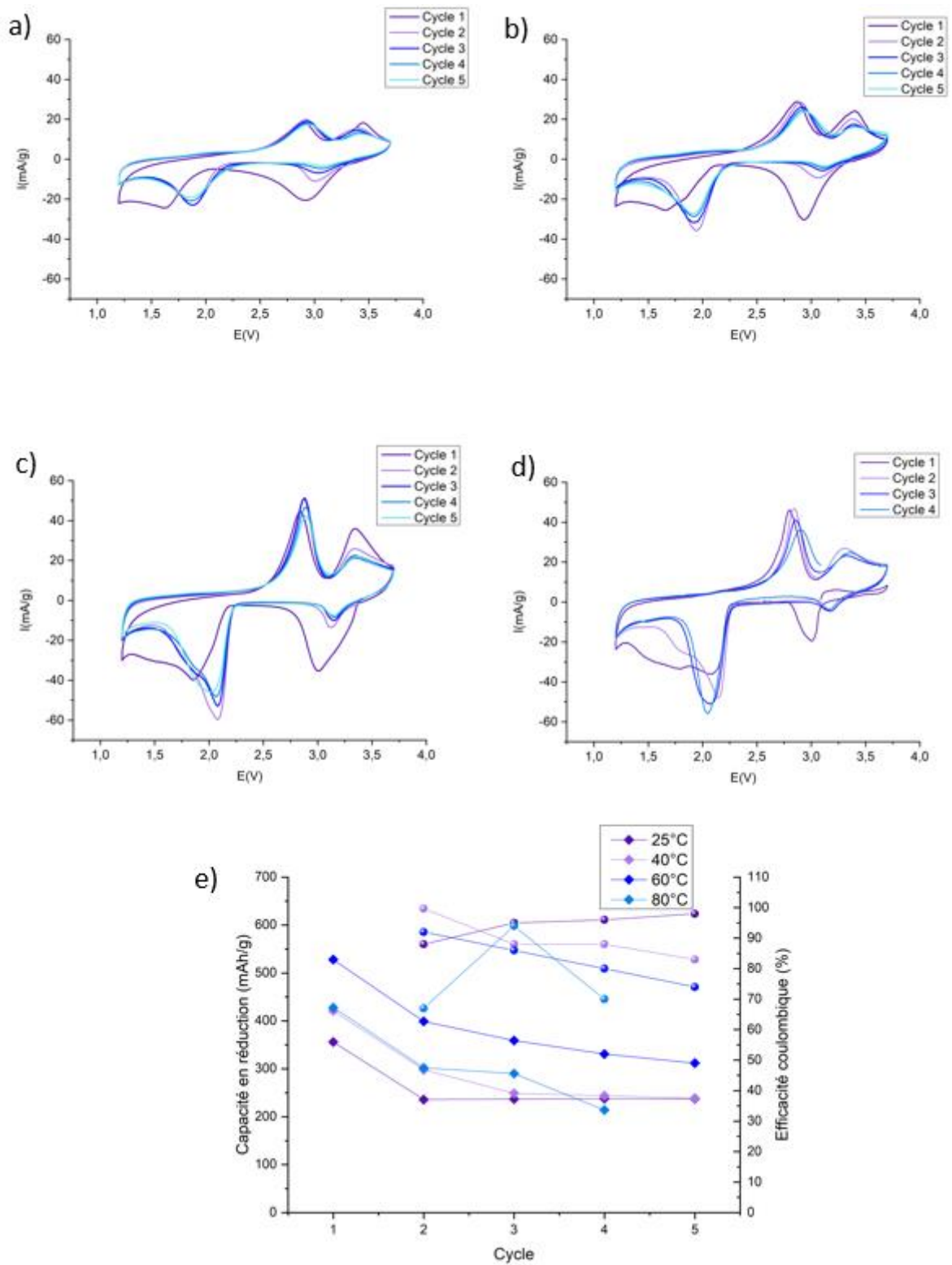


Figure 10 : Voltampérogrammes sur les deux mécanismes à (a) 25, (b) 40, (c) 60, (d) 80°C ; à une vitesse de balayage de 0,02 mV/s et (e) évolution des capacités respectives en réduction (losanges) et efficacités coulombiques correspondantes (sphères)

La Figure 10 (a à d) montre les voltampérogrammes obtenus à plusieurs températures, respectivement 25, 40, 60 et 80°C et l'évolution des capacités en fonction des cycles (e). Le premier mécanisme de réduction a été étudié précédemment, le second mécanisme de réduction correspond à la conversion de  $\text{LiFeF}_3$  ou  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$  en  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$ . Les profils des pics sont mieux définis avec l'augmentation de la température, avec une largeur à mi-hauteur plus faible, du fait de l'accélération de la cinétique. Lors de la seconde étape du mécanisme de réduction avec formation de  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$ , le pic de réduction Red2 a un potentiel plus élevé dès que l'on dépasse 40°C (1,6 V avant 40°C, 1,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  après) tandis que le potentiel de la réduction Red1 n'est pas affecté. Cela semble indiquer que la réaction de conversion avec la formation de  $\text{FeF}_2$ , à haute température, a un effet bénéfique sur la polarisation de l'électrode lors du second processus de réduction. Cet effet pourrait être expliqué par la réduction de la taille des particules observée. Nous avons observé que la capacité associée à la réduction Red1 n'est pas influencée par la température, tandis que la capacité associée aux deux mécanismes de réduction augmente avec la température (Figure 10.e). Cette amélioration peut être associée à la plus faible polarisation et donc une réaction plus complète au potentiel d'arrêt. Les cycles suivants donnent des potentiels différents pour la position du pic Red2 selon la température (1,9 V avant 40°C et 2,1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  après). L'aire de Red1 diminue progressivement avec le nombre de cycle à 25°C et 40°C et diminue fortement dès le deuxième cycle à plus haute température, alors qu'une capacité constante est obtenue à 25°C et 40°C lorsque le matériau n'est sollicité que sur le couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  (Figure 4). La réaction de conversion de  $\text{Fe(II)}$  à  $\text{Fe(0)}$  limite donc la réversibilité de la réaction redox  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ , cette irréversibilité est plus marquée à 40°C qu'à 25°C. Pour le voltampérogramme à 80°C le potentiel initial de la cellule après 12h d'OCV est plus bas (3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  contre 3,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour les autres températures), indiquant que la cellule électrochimique s'auto-décharge lors du maintien en température. L'analyse post-mortem de cette cellule montre une coloration du séparateur après 5 cycles, ce qui n'est pas observé pour la cellule à 25°C. L'utilisation de glyme à haute température ne semble donc pas être possible, la suite des tests à haute température a donc été effectuée avec des électrolytes polymères.

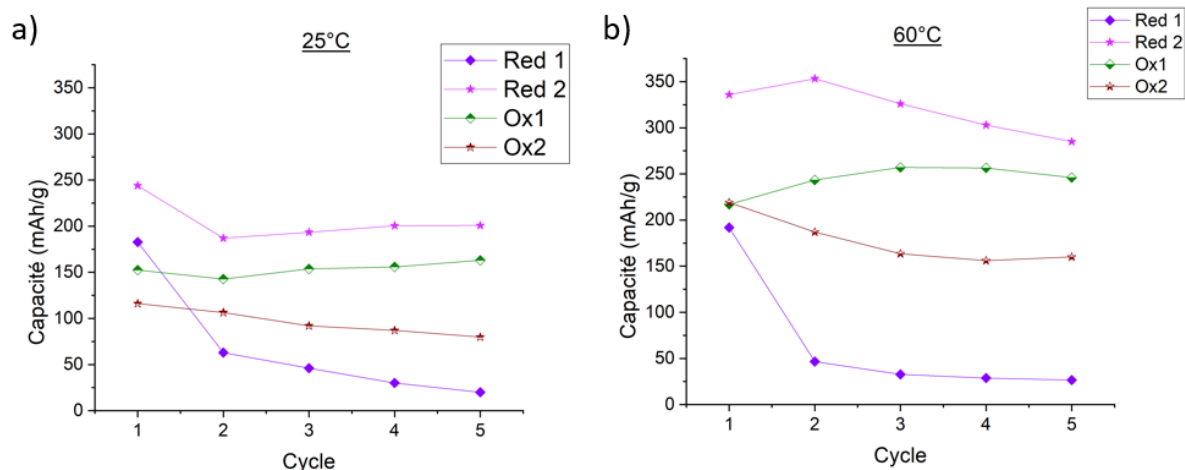


Figure 11 Evolution des capacités des différents pics selon le nombre de cycles à (a) 25°C et (b) 60°C

La capacité de Red1 décroît avec le nombre de cycles, avec une décroissance forte dès le premier cycle avec 10% de la capacité initiale. Comme observé pour l'électrolyte polymère à 80°C, deux pics d'oxydation sont observés vers 2,7 V (Ox1) et 3,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li (Ox2) quelle que soit la température. Le pic en oxydation (Ox2) ne peut donc pas être associé au pic de réduction Red1, son intensité étant nettement plus importante.

Comme vu précédemment la réduction de Fe(III) en Fe(II) à 3,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li est réversible sur 0,5 électron si la plage de potentiel est limitée entre 2,3 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Étendre la plage de potentiel entre 1,2 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li mène à une perte quasi-totale de la capacité associée à la réduction Red1. En Figure 11, les capacités correspondantes aux différentes contributions en oxydation (Ox1 et Ox2) et en réduction (Red1 et Red2) ont été comparées pour les températures de 25°C et 60°C. La capacité associée à Red1 décroît très rapidement quelle que soit la température, indiquant l'irréversibilité de la reformation de la phase Li<sub>0,5</sub>FeF<sub>3</sub> lorsque la plage de potentiel est étendue à une réduction complète pour former Fe(0). La capacité associée à Red2, correspondant au mécanisme de conversion pour former Fe(0) est en revanche augmentée à température élevée, avec un gain de 100mAh/g après 5 cycles en passant de 25°C à 60°C.

La métastabilité de la phase  $\text{LiFeF}_3$  à température élevée a été mise en évidence dans la Figure 7. Afin de voir si d'autres paramètres peuvent influencer la rétention de capacité de la réaction d'insertion, la vitesse de balayage en CV a été augmentée.

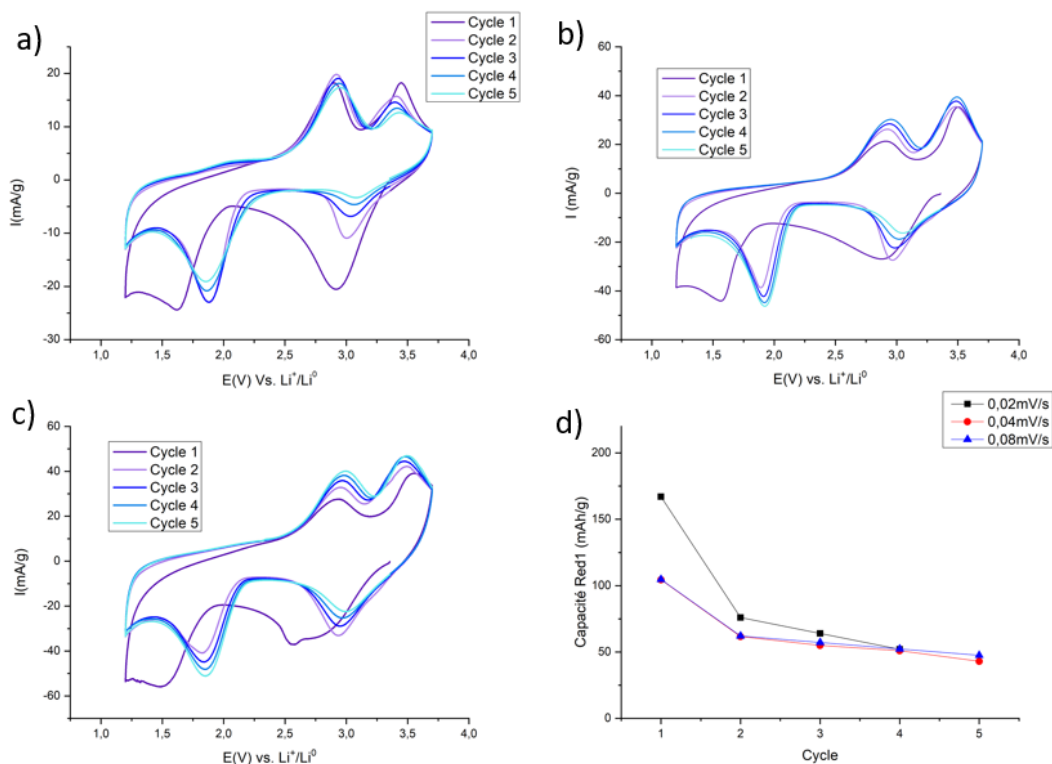


Figure 12 Voltampérogrammes à 25°C à (a) 0,02mV/s; (b) 0,04mV/s; (c) 0,08mV/s et (d) Evolution de la capacité associée à Red1 selon le nombre de cycles

La Figure 12 montre les voltampérogrammes sur les 5 premiers cycles avec 1M LiTFSI TEGDME à 25°C et à (a) 0,02mV/s, (b) 0,04mV/s et (c) 0,08mV/s. L'augmentation de la vitesse de balayage déplace la position des pics de réduction Red1 et Red2 lors de la première réduction vers les potentiels plus cathodiques, mais n'affecte pas la position des pics d'oxydation Ox1 et Ox2. Sur les cycles suivants, la position des pics redox ne change pas avec la vitesse de balayage. La capacité associée à Red1 selon les cycles et la vitesse de balayage, donnée en Figure 12.d, montre une capacité pour le premier cycle à 0,02mV/s plus élevée, pouvant être associée à une partie plus importante du matériau participant à la réaction électrochimique à faible vitesse de balayage. En revanche, les capacités obtenues dès le deuxième cycle sont indépendantes de la vitesse de balayage, dans la gamme utilisée.

Afin d'analyser les mécanismes mis en jeu, une étude approfondie sur les différentes contributions en potentiel a été réalisée afin d'explicitier l'origine des différentes capacités observées pour un même couple redox.

### III.2) Séparation des deux mécanismes

Pour étudier les contributions des différents pics redox à leurs couples respectifs (Fe(0)/Fe(II) et Fe(II)/Fe(III)), les bornes de potentiels ont été modifiées lors du cyclage par CV à différentes températures, avec sur les premiers cycles le mécanisme d'insertion puis un cyclage sur le processus électrochimique complet.

#### III.2.a) A température ambiante

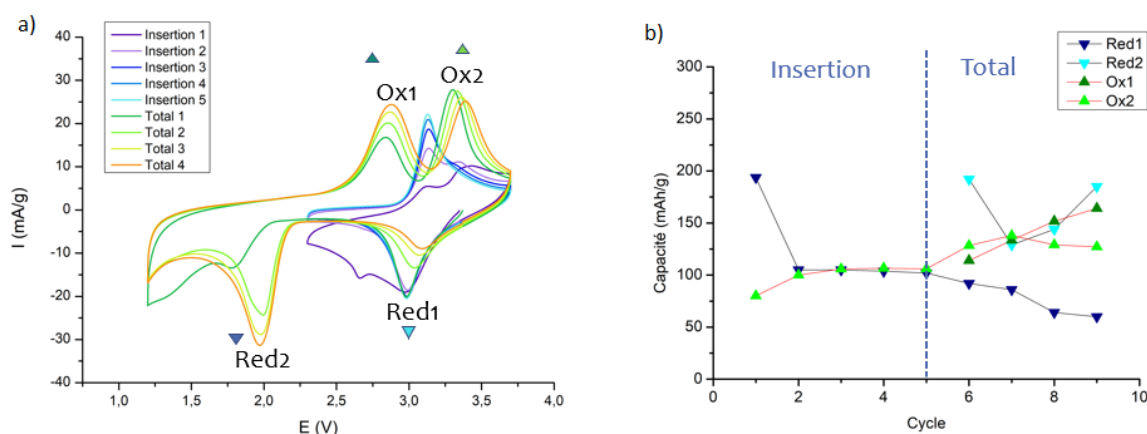


Figure 13 (a) Voltampérogrammes à 25°C pour les 5 premiers cycles sur l'insertion (Insertion) puis 5 cycles sur les deux mécanismes (Total) ; (b) évolution des capacités associées aux différents pics redox

Dans un premier temps la perte de réversibilité du mécanisme Red1/Ox2 a été étudiée à température ambiante. La Figure 13.a montre les profils des CV pour 5 cycles limités en potentiel dans la plage 2,3-3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, suivis de 4 cycles sur les deux mécanismes (conversion totale vers Fe(0)). La Figure 13.b donne l'évolution des capacités correspondantes aux différents pics. En se limitant au mécanisme d'insertion, comme vu précédemment, après une perte initiale de capacité de 50%, la réaction électrochimique présente une bonne réversibilité avec 100mAh/g. En revanche lorsque l'on étend le mécanisme avec une réduction

complète et formation de Fe(0) (noté Total sur la Figure 13) la capacité associée au pic Red1 décroît, indiquant que la conversion avec formation de Fe(0) rend irréversible l'oxydation de Fe(II) en Fe(III). La conversion en Fe(0) induit également une polarisation du pic noté Ox2, dont le potentiel passe de 3,2 à 3,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li. La capacité associée à ce pic d'oxydation est partiellement décorrélée de la capacité de Red1, avec une capacité récupérée lors du processus Ox2 qui augmente puis qui diminue légèrement aux cycles 8 et 9 alors que la capacité associée à Red1 décroît. Cette étude montre clairement que le pic Ox2 ne correspond pas seulement au mécanisme Fe(II)/Fe(III) mais à une combinaison des deux mécanismes Fe(0)/Fe(II) et Fe(II)/Fe(III), avec une capacité associée à l'oxydation de Fe(0) importante.

Le découplage des contributions associées à Ox1 et Ox2 en lien avec la réduction Red2 a ensuite été étudiée en adaptant à nouveau la plage de potentiel.

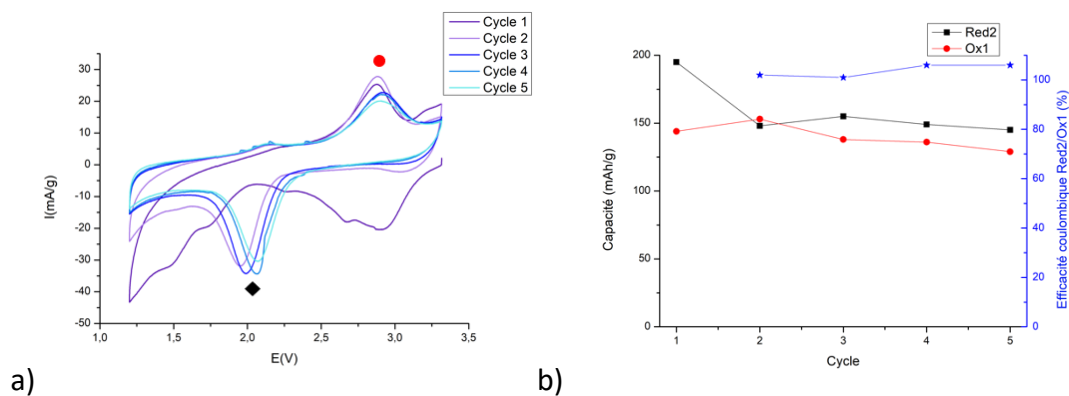


Figure 14 (a) Voltampérogrammes à 25°C sur le couple Red2/Ox1 ; (b) évolution des capacités correspondantes

En adaptant les bornes de potentiel, entre 1,2 et 3,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, à température ambiante, la réversibilité du couple redox Red2/Ox1 a pu être étudiée. La Figure 14.a montre l'évolution des profils de CV en fonction du nombre de cycles et les capacités correspondantes sur la Figure 14.b. Après un premier cycle et une première réduction Red2 correspondant à 200 mA/hg, les cycles suivants montrent une diminution de la polarisation avec une capacité stable autour de 150 mA/hg. Cette perte de capacité de 50 mA/hg pourrait être associée à l'absence du pic Ox2 du fait de la plage de potentiel utilisé (Figure 14.b).

### III.2.b) A haute température

Comme montré précédemment, l'utilisation de TEGDME à haute température n'est pas compatible avec l'utilisation du PVDF comme liant, pour étudier les différences de capacité des différents pics redox à 80°C, le POE LiTFSI a été utilisé.

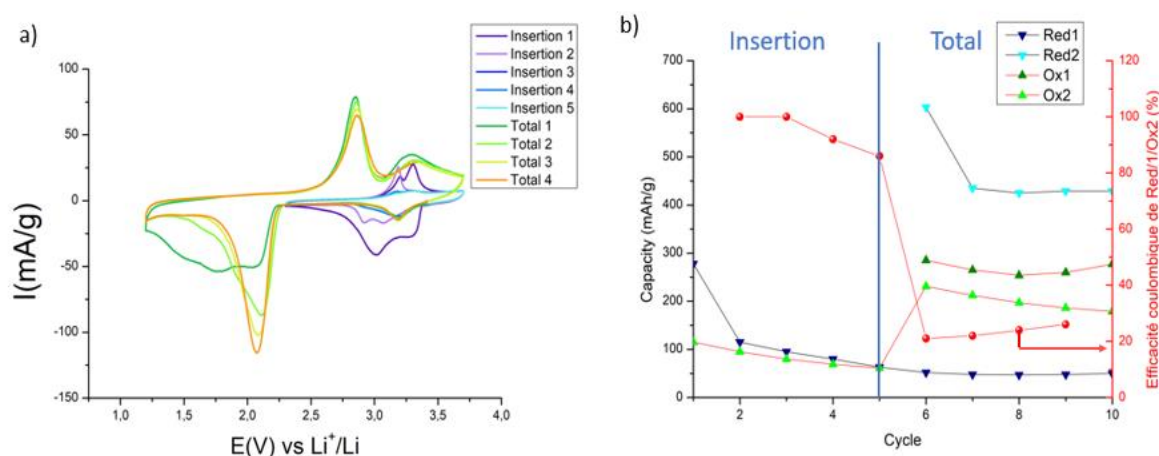


Figure 15 Voltampérogrammes à 80°C avec 5 premiers cycles sur l'insertion puis 5 cycles sur les deux mécanismes ; (b) Evolution des capacités équivalentes pour les différents pics redox

La Figure 15.a montre les profils de CV à 80°C obtenus avec un électrolyte polymère suivant le même protocole que celui utilisé à température ambiante : 5 cycles sur l'insertion Fe(III)/Fe(II) suivis de 4 cycles avec une réduction totale avec la formation de Fe(0). Comme observé sur la figure 4.d, le couple Red1/Ox2 est irréversible, avec une diminution notable de la capacité lorsque les bornes sont limitées à 2,3 – 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Le rapport des aires des pics Red1 et Ox2 (courbe en rouge sur la Figure 15.b) est proche de 100% sur les premiers cycles, en revanche lorsque les bornes sont étendues entre 1,2 – 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, la capacité associée au pic Ox2 est fortement augmentée sans modification de l'intensité du pic Red1, d'où une diminution notable du rapport des aires Red1/Ox2. La contribution du second pic d'oxydation, Ox2, semble donc être associée pour environ 20% à l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) et pour environ 80% à l'oxydation de Fe(0) en Fe(II). La capacité est stable sur les 4 derniers cycles avec environ 500 mAh/g, en accord avec les capacités obtenues par cyclage galvanostatique. Le mécanisme de conversion est grandement favorisé à température élevée, avec un gain de 250 mAh/g en passant de 25°C à 80°C.

La Figure 16 montre l'impact du second pic d'oxydation Ox2 sur la rétention de capacité associée au pic de réduction Red2.

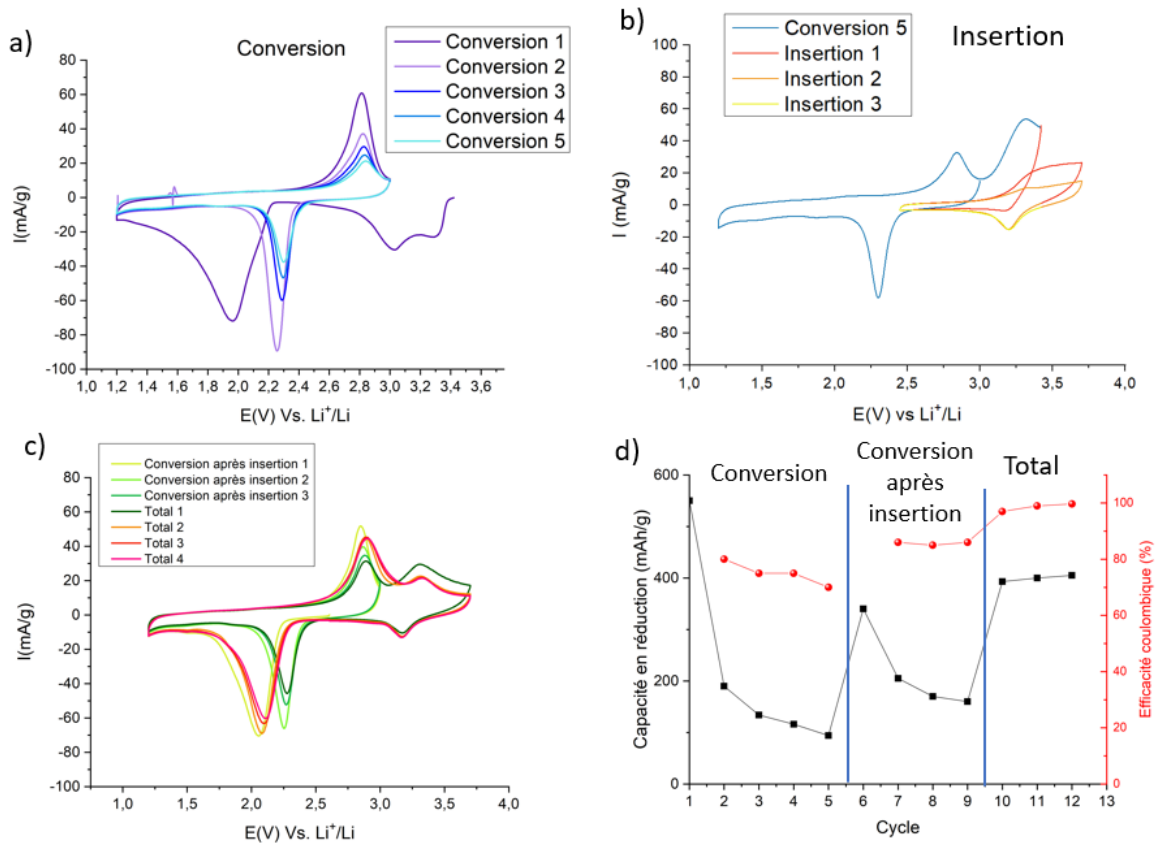


Figure 16 (a) Voltampérogrammes sur le mécanisme de conversion; (b) Voltampérogrammes de 3 cycles sur le mécanisme d'insertion après 5 cycles de conversion ; (c) Voltampérogrammes des 3 cycles suivants sur le mécanisme de conversion, puis 4 cycles sur les deux mécanismes ; (d) capacité en réduction et efficacité coulombique correspondantes pour le POE LiTFSI à 80°C

La Figure 16.a représente les profils CV obtenus à 80°C en limitant les bornes de potentiel entre 1,2 – 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  afin de ne travailler que sur le couple Red2/Ox1. Le pic Red2 observé à 1,9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  au premier cycle est obtenu avec une très faible polarisation dès le second cycle à un potentiel de 2,25 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . En revanche l'intensité du pic diminue avec le nombre de cycles avec une diminution de la capacité associée (Figure 16.d sur les 5 premiers cycles). Cette perte de capacité s'observe également en oxydation, indiquant que l'oxydoréduction du couple  $\text{Fe}(0)/\text{Fe}(\text{II})$  n'est pas complète si l'oxydation est limitée au processus Ox1. Après ces 5 cycles, la cellule a été oxydée entre 2,5 et 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pendant 3



cycles (Figure 16.b). Les deux premières oxydations jusque 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li présentent des pics à 3,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, indiquant que de la capacité a été récupérée à ce potentiel.

La cellule a ensuite de nouveau été cyclée entre 1,2 et 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li (Figure 16.c). La capacité récupérée sur cette plage de potentiels, après oxydation jusqu'à 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li sur la Figure 16.d, est supérieure aux cycles précédents avec une capacité de 350mAh/g. Ce gain de capacité confirme que la réduction à 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li est associée aux deux pics d'oxydation localisés à 2,8 et 3,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Toutefois, l'efficacité coulombique de ces cycles est de 90% avec une diminution notable de capacité obtenue en réduction.

Enfin après ces 4 cycles entre 1,2 et 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, la cellule a été cyclée entre 1,2 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, soit les bornes de potentiel utilisées pour travailler sur l'ensemble des mécanismes redox. A nouveau, une oxydation jusqu'à 3,7 V donne un gain en capacité, revenant à la valeur de 350 mAh/g avec une efficacité coulombique proche de 100%. Le mécanisme en réduction à 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec le POE LiTFSI a donc besoin des deux pics d'oxydation, à 2,8 et 3,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li pour être réversible. Il est également intéressant de noter l'évolution du potentiel de réduction vers 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li lorsque la borne haute de potentiel est changée. Lorsque la borne haute est limitée à 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, le pic de réduction est fin et localisé à 2,25 V vs Li<sup>+</sup>/Li (courbes en vert sur la Figure 16.c, tandis que quand la cellule est oxydée jusque 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, le pic redox est élargi et se trouve à un potentiel plus bas vers 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Cette diminution du potentiel peut s'expliquer par le fait que la conversion de Fe(0) (conducteur) en FeF<sub>2</sub> (isolant) rend l'électrode plus isolante, augmentant les phénomènes de polarisation et donc une diminution du potentiel en réduction.

### III.3) Caractérisation du mécanisme réactionnel en température

Afin de comprendre plus précisément les chemins réactionnels suivis selon la température, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées aux potentiels d'intérêts (avant et après les pics d'oxydation et de réduction) sur des électrodes ayant été cyclées à 25°C et 105°C. Les mesures à 105°C plutôt que 80°C permettent de mieux mettre en évidence les phases obtenues car elles sont mieux cristallisées.

### III.3.a) Diffraction des rayons X ex-situ

La nature des matériaux actifs pour les électrodes réduites à différentes températures a ensuite été étudiée sur l'ensemble du mécanisme réactionnel, dans les mêmes conditions que décrites précédemment. Ainsi l'état d'oxydation des matériaux actifs des électrodes a pu être plus précisément décrit aux différents potentiels pertinents d'oxydation et de réduction pour la compréhension du mécanisme réactionnel en fonction de la température.

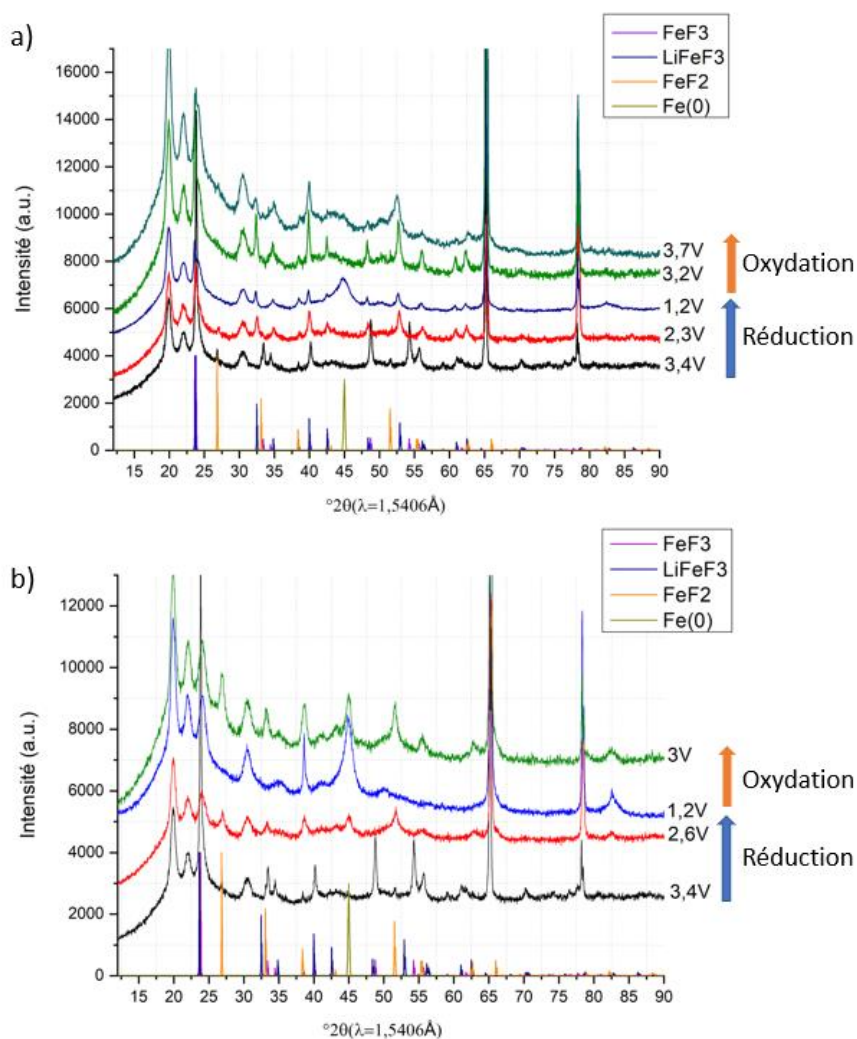


Figure 17 Diffractogrammes X des différentes électrodes réduites ou oxydées à différents potentiels à (a) 25°C et (b) 105°C avec une vitesse de balayage de 0,02mV/s.

Pour les électrodes obtenues à 25°C, la phase majoritaire obtenue à 2,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li (après le pic Red1) est indexée selon la phase LiFeF<sub>3</sub> dans le groupe d'espace R3c, indiquant que l'insertion topotactique du lithium dans la phase FeF<sub>3</sub>  $R\bar{3}c$  est possible à 25°C. Pour

l'électrode ayant subi une réduction complète à 1,2V vs Li<sup>+</sup>/Li avec formation de Fe(0), la présence de LiFeF<sub>3</sub> est mise en évidence par la présence de pics à 23 ; 32,5 ; 40 ; 52,6 et 56°, indiquant une réduction incomplète. L'apparition d'un pic large vers 45° indique la présence d'une phase moins bien cristallisée, ce pic pourrait être attribué à l'apparition de la phase Fe(0) en  $Im\bar{3}m$  ou à la phase LiF en  $Fm\bar{3}m$ , ces deux phases présentant des pics à 45 et 45,1°, respectivement. Cependant l'absence de pic à 38,7° sur cet échantillon suggère que seule la phase Fe(0) peut être associée au pic large à 45°. Cette observation est cohérente avec les données de la littérature proposant que le mélange Fe(0) + 3 LiF formé par réduction de FeF<sub>3</sub> s'obtient sous la forme de nanoparticules de Fe(0) d'environ 10 nm d'après la littérature[9], entouré d'une matrice amorphe de LiF. Après une oxydation jusqu'à 3,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, après le pic Ox1, la phase majoritaire obtenue est indexée comme la phase LiFeF<sub>3</sub>, avec les pics à 23 ; 32,5 ; 40 ; 42,6 ; 52,6 et 56°. Le pic large observé à 45°, à 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, n'est plus observable à ce potentiel, indiquant l'absence de Fe(0) cristallisé.

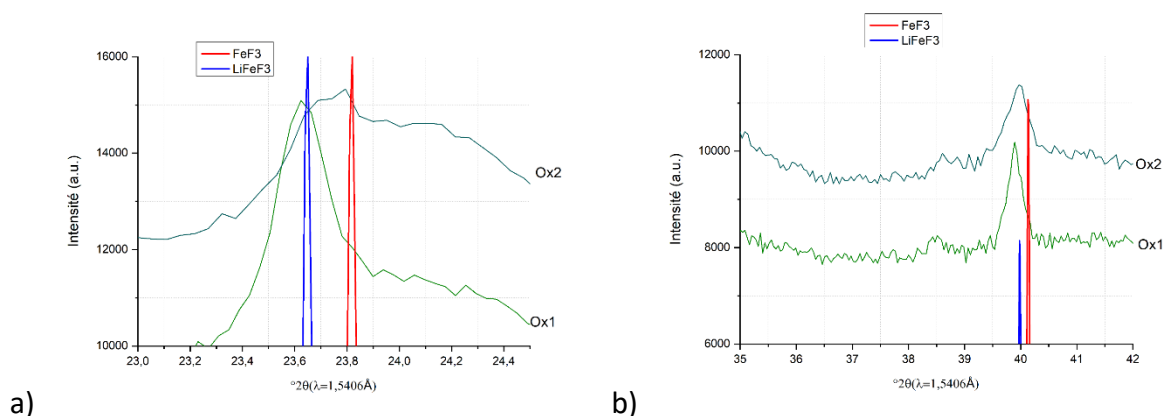
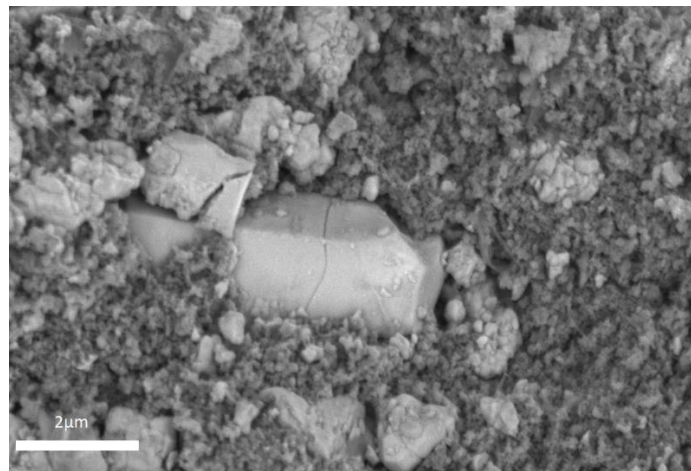


Figure 18 Diffractogrammes X aux potentiels Ox1 et Ox2 autour des raies principales (a) 23° et (b) 40°

Après une oxydation jusqu'à 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li (après le pic Ox2), la phase majoritaire reste la phase LiFeF<sub>3</sub> avec l'apparition de pics de faible intensité à 33,1 et 34,5°, pouvant indiquer la reformation de FeF<sub>3</sub>  $R\bar{3}c$ . L'apparition de ces pics minoritaires s'accompagne également d'un décalage et d'un élargissement des pics principaux à 23° et 40° de la phase LiFeF<sub>3</sub> cohérents avec la présence de la phase FeF<sub>3</sub> (Figure 18). Les pics correspondants à la phase LiFeF<sub>3</sub> à 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li sont plus larges qu'à 3,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, suggérant une réduction de la cristallinité de la phase d'insertion par désinsertion de lithium. Les pics à 23,5 ; 32,5 ; 40 ; 42,6 et 52,6° ont des

intensités relatives différentes entre 3,2 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Ces pics correspondent respectivement aux raies [012], [104], [113], [202] et [116], l'intensité relative des raies [012], [104] et [202] baissent après Ox2 tandis que les raies [113] et [116] restent constantes. Cette évolution des intensités de pics peut être associée à une évolution des positions atomiques (remplissage et position au sein de la maille cristalline en x, y et z) due au changement de stœchiométrie par désinsertion de lithium vers une phase Li<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub> (x < 1) en R3c. L'élargissement du pic après Ox2 peut également provenir d'une présence combinée de deux phases proches à ces intensités (*e.g.* FeF<sub>3</sub> et LiFeF<sub>3</sub>).



*Figure 19 Cliché MEB d'une électrode ayant cyclée à 25°C à D/20 pendant 100 cycles avec 1M LiTFSI TEGDME*

La Figure 19 montre le cliché MEB d'une électrode de FeF<sub>3</sub> ayant cyclée pendant 100 cycles à 25°C avec électrolyte liquide 1M LiTFSI TEGDME à D/20. Pour cette électrode la présence de particules de plusieurs micromètres peut être associée à des particules de FeF<sub>3</sub> massives n'ayant pas été réduites en Fe(0) malgré un cyclage long, sans doute du fait de l'absence de contact entre ces particules et le collecteur de courant via un réseau percolant de carbone. Comme montré plus haut, la présence de LiFeF<sub>3</sub> en fin de réduction à 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li (et l'absence de FeF<sub>3</sub>) dès le premier cycle implique une utilisation incomplète de la capacité de l'électrode, qui pourrait être expliquée par des tailles de particules trop importantes. L'utilisation de particules de plus faibles tailles pourraient augmenter leur taux d'utilisation.

La Figure 17.b. représente les diffractogrammes obtenus pour des électrodes cyclées à 105°C, aux mêmes potentiels que précédemment. La phase majoritaire obtenue à 105°C lors

de la réduction de  $\text{FeF}_3$  à 2,6V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est la phase  $\text{FeF}_2$  de groupe d'espace  $P4_2/mnm$  avec des pics à 27, 33, 38,5 et 51,8°. L'absence de phases  $\text{FeF}_3$  ou  $\text{LiFeF}_3$  cristallisées est caractérisée par l'absence de pic à 23°. En revanche l'apparition d'un pic à 45° indique la formation de la phase  $\text{Fe}(0)$  par conversion dès 2,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  avec un pic à 38,7° pouvant correspondre à la formation de  $\text{LiF}$ . La réduction à 1,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est marquée par l'absence totale des pics à 27, 33 et 51,8° indiquant la disparition de la phase cristallisée de  $\text{FeF}_2$ . Le pic intense à 38,7° associé au pic à 45° indique la présence de  $\text{LiF}$  cristallisé, pouvant s'expliquer par la plus haute température à laquelle la cellule a été cyclée. Le pic à 45° pourrait donc être associé à la combinaison des phases  $\text{Fe}(0)$  de groupe d'espace  $Im\bar{3}m$  et  $\text{LiF}$  de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . La première oxydation à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  montre l'apparition de  $\text{FeF}_2$  avec les pics à 27, 33 et 51,8°. Les phases  $\text{FeF}_3$  et  $\text{LiFeF}_3$  en  $R\bar{3}c$  et  $R3c$  sont absentes ou non cristallisées car le pic caractéristique à 23° n'est pas observé. Les pics à 38,5 et 45° indiquent la présence des phases  $\text{Fe}(0)$  et  $\text{LiF}$  de groupes d'espaces  $Im\bar{3}m$  et  $Fm\bar{3}m$  à ce potentiel, ce qui est cohérent avec une oxydation en deux étapes de  $\text{Fe}(0)$ . L'oxydation complète à un potentiel de 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  n'a pas été réalisée par manque de stabilité des matériaux à haute température.

### III.3.b) Travail en température et comparaison aux mécanismes

Ces données ex-situ montrent la différence de mécanisme réactionnel selon la température de fonctionnement pour la réduction et l'oxydation. A température ambiante, la réduction de  $\text{FeF}_3$  consiste en une insertion topotactique du lithium vers une phase  $R3c$  de  $\text{LiFeF}_3$ , suivie par une conversion donnant  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$  correspondant au mécanisme proposé par Badway *et al.* [2]. A température ambiante, après le pic Ox1 à 3,2 V, la phase trigonale  $\text{LiFeF}_3$  est formée. Ce mécanisme s'écarte cette fois du mécanisme proposé par Badway *et al.* [2], mais se rapproche du mécanisme proposé par Doe *et al.*[3] où une phase défectueuse trirutile de  $\text{FeF}_3$  est formée.

A haute température, la phase de fluorure de fer (II) formée par réduction de  $\text{FeF}_3$  et par oxydation de  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$ , est la phase  $\text{FeF}_2$  en  $P4_2/mnm$ . La présence de cette phase peut s'expliquer par la métastabilité en température de la phase  $R3c$   $\text{LiFeF}_3$  montrée en partie II.2). La réduction de  $\text{FeF}_3$   $R\bar{3}c$  en  $\text{FeF}_2$   $P4_2/mnm$  correspond bien au modèle proposé par Doe *et al.*[3] avec la prédiction de l'instabilité de la phase  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  pour  $x > 0,5$ , menant à une conversion vers  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ . En revanche, l'oxydation de  $\text{Fe}(0) + 3\text{LiF}$  en  $\text{FeF}_2$  ne correspond plus

au modèle de Doe *et al.*[3] mais correspond d'avantage au modèle proposé par Badway *et al.*[2] avec la discussion d'un phénomène avec un double plateau d'oxydation.

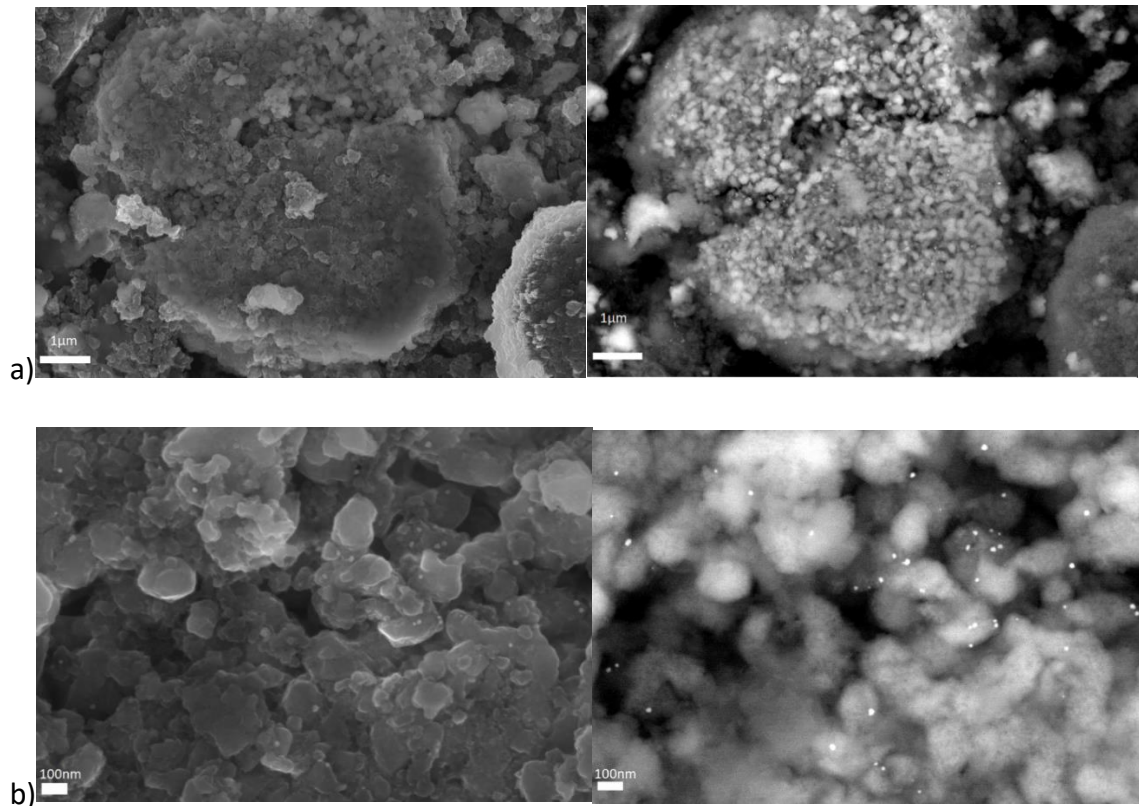


Figure 20 clichés MEB d'une électrode chargée après Ox1 à 3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à 105°C

La Figure 20 montre des clichés MEB obtenus sur une électrode avec  $\text{FeF}_3$  réduite jusqu'à  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$  puis oxydée jusque 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (après le pic Ox1) à 105°C. La diffraction des rayons X de cette électrode a montré la présence de  $\text{FeF}_2$  ainsi que de  $\text{Fe}(0) + \text{LiF}$ . Les particules, étant selon la DRX des particules de  $\text{FeF}_2$ , ont une taille comprise entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$  avec la présence d'amas de particules de 100 nm (Figure 20.a). Ces nanoparticules comportent à leurs surfaces des particules de très petites tailles, environ 10 nm, pouvant correspondre à des nanoparticules de  $\text{Fe}(0)$  en accord avec les mesures de Breitung *et al.*[9]. La présence de nanoparticules de fer est cohérent avec la présence détectée par diffraction des rayons X de  $\text{Fe}(0)$  à ce potentiel, ainsi que la nécessité de travailler à plus haut potentiel (Ox2) afin d'oxyder totalement le  $\text{Fe}(0)$ .

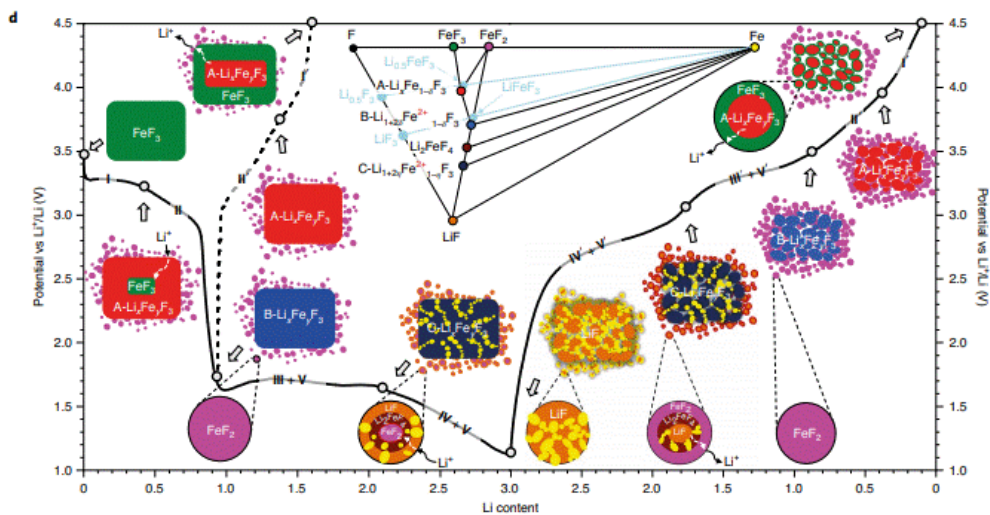
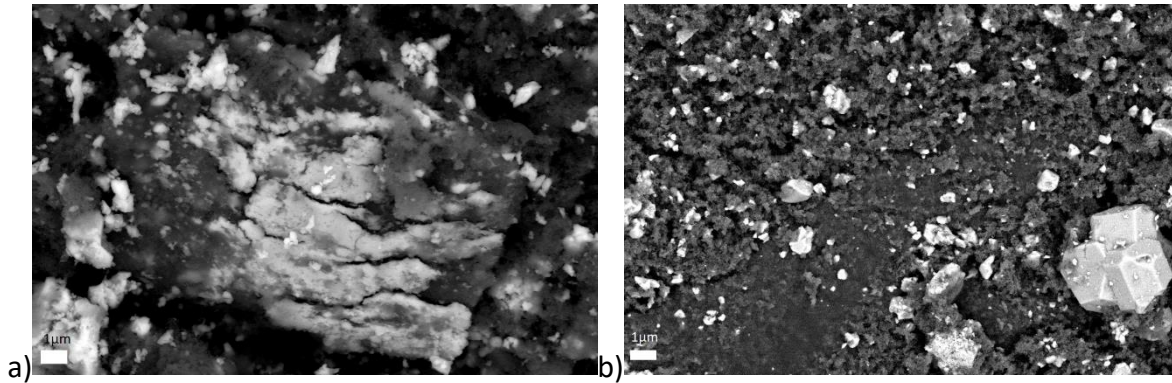


Figure 21 Mécanisme proposé par Grey et al.[4] pour la réduction et l'oxydation de  $\text{FeF}_3$  à température ambiante

Récemment, Grey et al.[4] ont étudié par diffraction des rayons X *operando* les mécanismes en réduction et oxydation à 60°C du matériau  $\text{FeF}_3$ . La Figure 21 montre l'évolution proposée par Grey et al.[4] avec différentes phases de fluorures de fer présentes en fonction du potentiel. Ces derniers proposent l'existence de phases intermédiaires d'insertion de lithium dans  $\text{FeF}_3$  (notées  $A - \text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_3$ ;  $B - \text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_3$  et  $C - \text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_3$ ) entre 3,4 et 1,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  avec, comme observé précédemment dans la présente étude, l'apparition de phases  $\text{FeF}_2$  (en rose ci-dessus) dès 2,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . De même, la présence de  $\text{Fe}(0)$  à un potentiel élevé de 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , précédemment observé par voltampérométrie cyclique, est prédite par Grey et al.[4]. Il semble donc qu'à température élevée, les mécanismes en réduction et oxydation du  $\text{FeF}_3$  observés dans cette étude correspondent bien au mécanisme récemment proposé par Grey et al.

### III.3.c) Impact de la taille des particules sur les performances

Afin de vérifier si la taille des particules a un impact sur la réaction de conversion avec la formation de  $\text{Fe}(0)$ , l'étude électrochimique a été réalisée avec deux tailles de particules de  $\text{FeF}_3$ , à température ambiante.



*Figure 22 Clichés MEB de (a)  $\text{FeF}_3$ ; (b)  $\text{nFeF}_3$ ; après cobroyage (50:50) avec le noir d'acétylène*

Les particules de plus forte granulométrie (notée  $\text{FeF}_3$ ) ont été synthétisées par fluoration directe de précurseurs de  $\text{FeSi}_2$  de taille 300  $\mu\text{m}$ , les particules de plus faible granulométrie (notée  $\text{nFeF}_3$ ) ont été obtenues avec des précurseurs de faible taille, quelques  $\mu\text{m}$ . Après cobroyage avec du noir d'acétylène, les tailles des particules de  $\text{FeF}_3$  sont réduites à des tailles comprises entre 1 à 10  $\mu\text{m}$  tandis que les tailles des particules de  $\text{nFeF}_3$  semblent être comprises entre 200 nm et 2  $\mu\text{m}$  (Figure 22) après broyage. Ces tailles de particules différentes vont permettre de vérifier si, après une première réduction avec formation de  $\text{LiFeF}_3$ , la taille des particules a un impact sur la capacité associée à la réduction du  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(0)}$ .



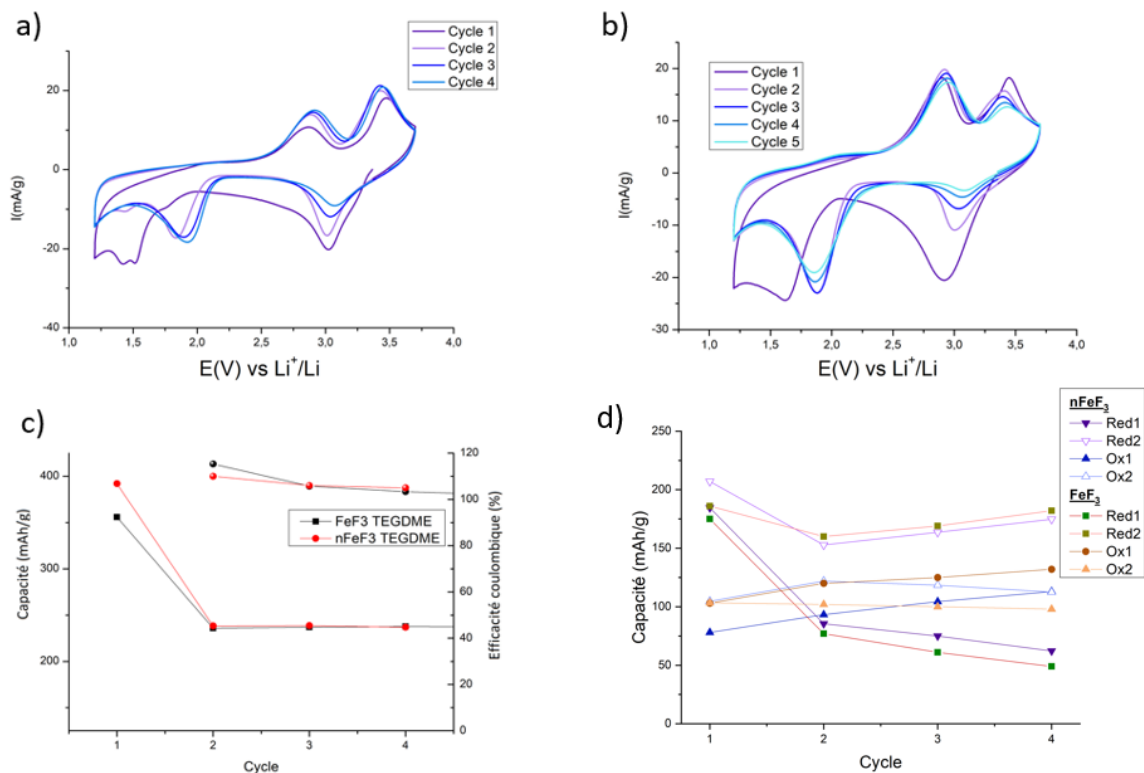


Figure 23 Voltampérogrammes de (a)  $n\text{FeF}_3$  et (b)  $\text{FeF}_3$  à 25°C et 0,02mV/s avec 1M LiTFSI TEGDME; (c) Evolution de la capacité pour du  $\text{FeF}_3$  de plus forte granulométrie (en noir) et de plus faible granulométrie (en rouge) ; (d) évolution de la capacité des différents pics redox

La Figure 23.a montre les voltampérogrammes du  $n\text{FeF}_3$  à 25°C à une vitesse de balayage de 0,02mV/s dans un électrolyte 1M LiTFSI dans le TEGDME. Le profil est identique à celui obtenu avec  $\text{FeF}_3$ , excepté une inversion de l'intensité relative des pics en oxydation, avec un pic Ox2 plus intense en présence de  $n\text{FeF}_3$ . La Figure 23.c montre l'évolution de la capacité totale obtenue en réduction ainsi que l'efficacité coulombique en fonction du cycle pour les matériaux étudiés  $\text{FeF}_3$  et  $n\text{FeF}_3$ . Le premier cycle avec le  $n\text{FeF}_3$  permet d'obtenir une capacité légèrement supérieure avec 390 mAh/g pour  $n\text{FeF}_3$  contre 350 mAh/g pour  $\text{FeF}_3$ . Malgré une capacité en réduction supérieure pour le matériau  $n\text{FeF}_3$  au premier cycle, les capacités aux cycles suivants pour les différentes contributions associées aux pics de réduction et d'oxydation sont identiques pour les deux matériaux (Figure 23.d). La taille des particules de  $\text{FeF}_3$  ne semble donc pas influencer sur les performances du matériau.

Afin de comprendre l'origine de la différence de capacités entre les différents mécanismes pour des électrodes cyclées à température élevée et température ambiante, l'étude du matériau  $\text{FeF}_2$  a été effectuée.

### III.3.d) Comparaison avec $FeF_2$

Afin de confirmer que le mécanisme obtenu à haute température, après un premier cycle, fait intervenir le composé  $FeF_2$ , ce matériau a été étudié et ses performances comparées à celles du  $FeF_3$  à 25°C et 105°C.

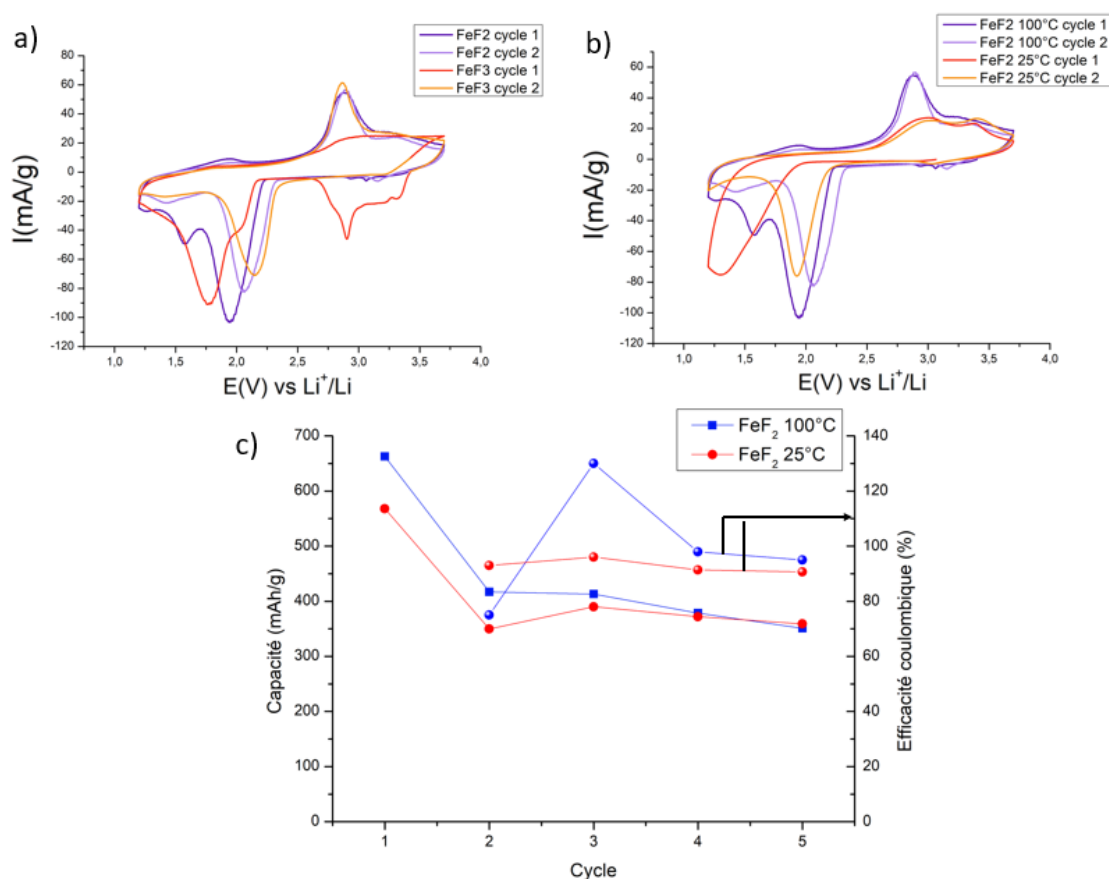


Figure 24 (a) Voltampérommétriques de  $FeF_2$  vs.  $FeF_3$  à 105°C ; (b) Voltampérommétriques de  $FeF_2$  à 25°C et à 105°C ; (c) évolution en capacité ; avec 1M LiTFSI TEGDME à 0,02mV/s

La Figure 24.a compare les voltampérommétriques cycliques du  $FeF_3$  (en rouge) et du  $FeF_2$  (en violet) avec un électrolyte polymère à 105°C. Comme obtenu précédemment, la réduction de  $FeF_3$  se fait en deux étapes de conversion au voisinage de 3 V vs  $Li^+/Li$  pour le couple  $Fe(III)/Fe(II)$ , puis vers 1,8 V vs  $Li^+/Li$  pour le couple  $Fe(II)/Fe(0)$ . Pour le composé  $FeF_2$ , comme attendu, une seule réduction est obtenue vers 2 V vs  $Li^+/Li$ , qui peut être attribuée au couple  $Fe(II)/Fe(0)$ . La première réaction d'oxydation est également différente pour  $FeF_3$  et  $FeF_2$ , avec

un pic large d'oxydation entre 2,8 et 3,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec FeF<sub>3</sub>, contrairement au pic fin obtenu avec FeF<sub>2</sub>. Sur les cycles suivants, les profils obtenus avec FeF<sub>3</sub> et FeF<sub>2</sub> sont très similaires, avec le pic de conversion Fe(II)/Fe(0) à 2,1 et 2,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li pour FeF<sub>2</sub> et FeF<sub>3</sub> respectivement. La plus forte polarisation observée avec FeF<sub>3</sub> au premier cycle a donc disparu. En oxydation, les pics obtenus avec les composés de départ FeF<sub>2</sub> et FeF<sub>3</sub> sont superposés, avec une capacité identique pour les deux matériaux. Le mécanisme électrochimique obtenu à partir de FeF<sub>3</sub> semble bien être identique à celui du FeF<sub>2</sub> après un premier cycle, marqué par une forte irréversibilité pour les deux matériaux, et une irréversibilité totale pour le couple Fe(III)/Fe(II) pour FeF<sub>3</sub>.

La Figure 24.b montre la différence de profils sur deux cycles pour le FeF<sub>2</sub> à 25°C et à 105°C et la Figure 24.c donne les évolutions des capacités et de l'efficacité coulombique sur 5 cycles. La présence de deux pics d'oxydation pour le FeF<sub>2</sub> à 25°C confirme que l'oxydation de Fe(0)+2 LiF → FeF<sub>2</sub>+ 2 Li<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> se produit en deux étapes, et qu'un potentiel supérieur à 3,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li est nécessaire pour obtenir une bonne réversibilité du processus redox. La capacité plus élevée obtenue lors du premier cycle à 105°C peut s'expliquer par une plus faible polarisation du système essentiellement en réduction. Dès le cycle 3, la capacité est identique pour le FeF<sub>2</sub> à 25°C et 105°C, il n'y a donc pas d'effet bénéfique la température avec nos conditions expérimentales. De ce fait, l'effet bénéfique observé en température pour FeF<sub>3</sub> semble donc être lié aux mécanismes réactionnels différents selon la température, avec un gain de capacité associée à la formation de FeF<sub>2</sub>.

#### IV) Spectroscopie des rayons X *operando*

Afin de mieux comprendre l'effet bénéfique sur les performances de la cellule lorsque la première réaction de réduction Fe(III)/Fe(II) est réalisée en température, le mécanisme a été étudié plus en détail par spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette spectroscopie est une méthode sélective en énergie permettant de connaître la structure locale et le degré d'oxydation de l'élément sondé. En mode QuickXAS *operando*, La faible durée de la mesure (5 minutes) permet une analyse temporelle de l'évolution de la structure, ainsi il est donc possible de décrire finement l'état d'oxydation du fer lors de la réduction et de l'oxydation de l'électrode. Des mesures *operando* ont été réalisées au seuil K du fer au synchrotron SOLEIL

sur la ligne ROCK [10] afin de déterminer le mécanisme d'oxydo-réduction du  $\text{FeF}_3$  à haute température.

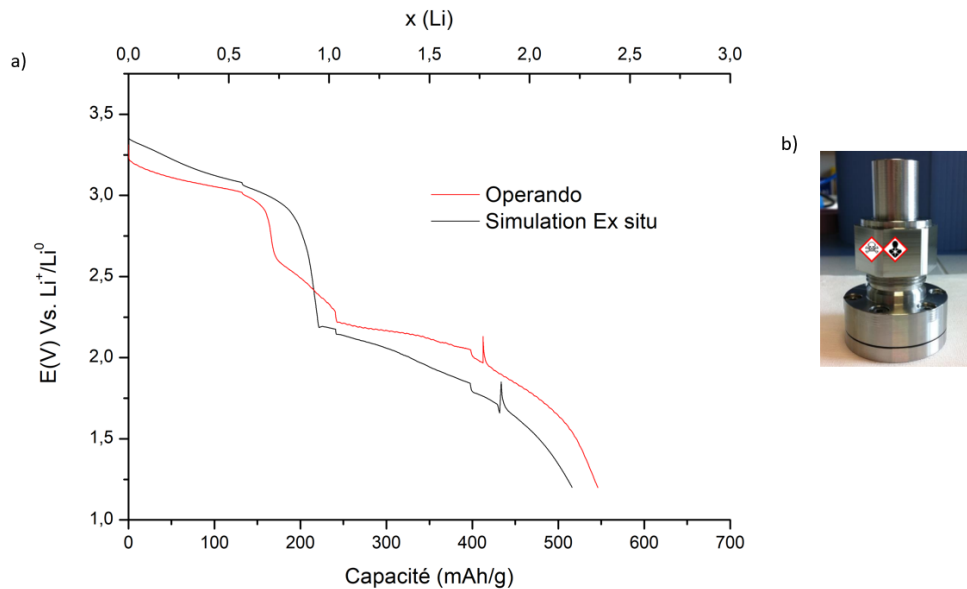


Figure 25 (a) profils galvanostatiques obtenus (en rouge) sous faisceau, (en noir) hors faisceau ; avec électrolyte POE LiTFSI à 80°C; (b) Cellule operando utilisée[11]

Les résultats obtenus concernent la réduction et l'oxydation du  $\text{FeF}_3$  avec l'électrolyte polymère (POE LiTFSI). Le chargement en matériau actif des électrodes a été augmenté à  $2\text{mg}/\text{cm}^2$  et l'épaisseur de l'électrolyte polymère a été réduite à  $40\ \mu\text{m}$  afin d'optimiser le rapport signal sur bruit au seuil K du fer. Les électrodes ont été déposées sur du graphite pyrolytique de  $22\ \mu\text{m}$  d'épaisseur plutôt que sur des collecteurs de courant à base d'aluminium qui contiennent du fer métallique et absorbent trop le faisceau des rayons X incidents à cette énergie. La cellule a été assemblée avec des fenêtres de béryllium afin également de ne pas trop absorber le faisceau de rayons X. Enfin une boîte chaude, produite par la ligne ROCK, a été utilisée pour maintenir la cellule à  $80\ ^\circ\text{C}$  lors du fonctionnement électrochimique. La comparaison du cyclage galvanostatique sous faisceau et hors faisceau est donnée en Figure 25.a. Les profils montrent des différences de polarisation, avec une plus forte polarisation pour la cellule cyclée lors de la mesure *operando*. La capacité obtenue avec la cellule *operando* est de  $550\text{mAh}/\text{g}$  contre  $510\text{mAh}/\text{g}$  hors faisceau, proche de 2,5 électrons échangés contre 3 théoriques. Les capacités obtenues sont en accord avec les mesures électrochimiques obtenues précédemment. La cellule a été déchargée puis chargée à un régime moyen de D/20 ( $i = 35,6\text{mA}/\text{g}$ ) avec des changements de densité de courant intervenus

suite à des problèmes expérimentaux. Les mesures d'absorption ont été faites toutes les 5 minutes avec une moyenne de 590 spectres (0,5 s/spectre) et avec 5 minutes d'intervalle entre chaque mesure. Deux points de mesure sur la batterie ont été suivis afin de contrôler un endommagement éventuel de l'échantillon (électrodes ou électrolyte) sous le faisceau. L'étude d'un même échantillon en plusieurs points a le double avantage de réduire le temps d'exposition au faisceau de rayons X (et donc de réduire la dose reçue par l'échantillon) et de vérifier la reproductibilité de l'expérience.

Les spectres moyennés collectés sur plusieurs points, ont ensuite été normalisés et calibrés par une interface graphique développée pour l'analyse XAS de grand volume de données par Stéphanie Belin au synchrotron SOLEIL. Cet ensemble de données *operando* est ensuite utilisé comme données d'entrée pour l'analyse en composantes principales (PCA) qui permet de déterminer le nombre de composantes indépendantes pour décrire le système. Puis l'analyse par résolution de courbes multivariées par la méthode des moindres carrés (MCR-ALS) permet de reconstruire les spectres XAS correspondant à chacune de ces composantes[12], [13].

L'analyse en composantes principales a indiqué que quatre composantes étaient nécessaires pour décrire le système sur la première décharge. Le scree plot (Figure 26.a), représentation qui affiche les valeurs singulières en fonction du nombre de composantes et la projection des scores dans l'espace (Figure 26.b) sont deux indicateurs pour déterminer ce nombre de composantes[14]. Ces deux indicateurs montrent que jusqu'à quatre composantes, des trajectoires sont nettement identifiables pour ces mesures *operando*.

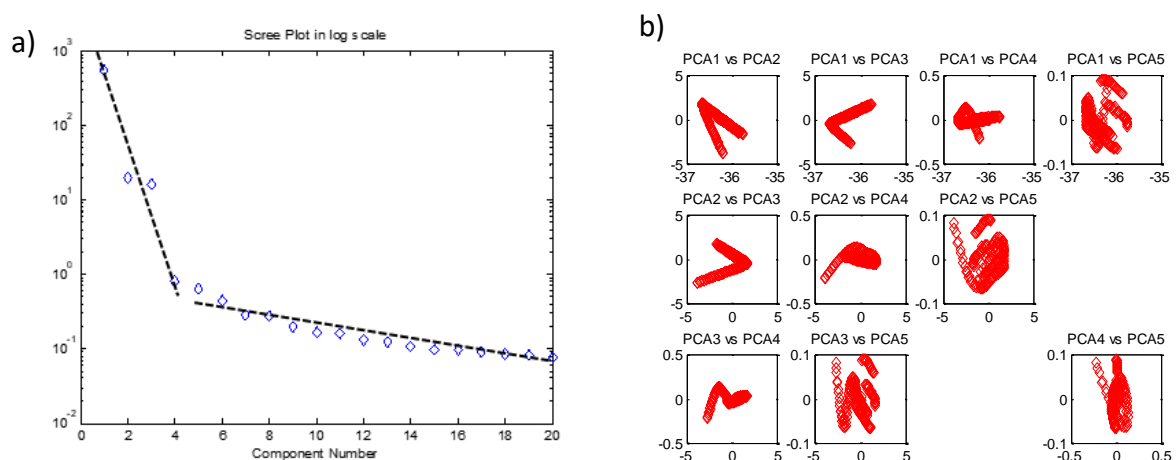


Figure 26 (a) Scree plot et (b) projection des scores pour une résolution des cinq premières phases

L'algorithme de MCR-ALS permet, à partir d'une matrice bilinéaire, de développer le système sous la forme d'un produit de matrices tel que :

$$D = C * St \quad (\text{Équation 2})$$

Où D est la matrice de données (ici composé des spectres XAS en colonne), St est la matrice composée des phases pures permettant de décrire le système et C la matrice donnant les contributions de chacune de ces phases pour chaque spectre. Cette méthode permet, à l'aide des mesures *operando* de déterminer à chaque instant (et donc à chaque potentiel) les phases cristallographiques en présence et de les quantifier. Il est ainsi possible de décrire le mécanisme électrochimique sur l'ensemble de la plage de potentiel et pas seulement pour des potentiels spécifiques après relaxation pour les mesures ex-situ. Le fonctionnement de cet algorithme consiste en une régression bilinéaire par les moindres carrés successifs des matrices C et St, permettant l'optimisation des résultats sous la forme d'une combinaison linéaire de phases pures pour chaque spectre.

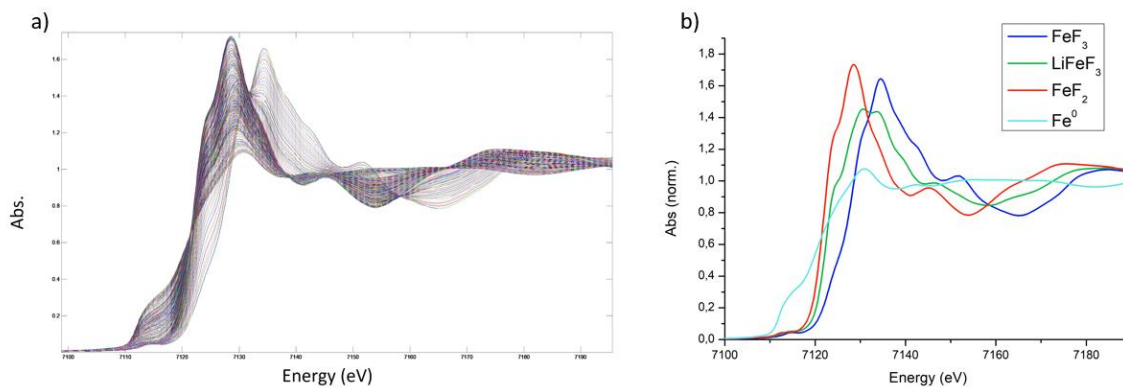


Figure 27 (a) Spectres XAS au seuil du fer obtenus pour la décharge et la charge ; (b) XANES au seuil K du Fe des 4 phases identifiées par MCR-ALS

La Figure 27.a montre les spectres XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) au seuil K du fer obtenus lors de la décharge de la batterie. L'apparition d'un pré seuil et le déplacement de la position du pic d'absorption du fer indiquent un changement de symétrie et de degré d'oxydation du fer lors de la décharge de la cellule. Les spectres XANES des 4 espèces déterminées par MCR-ALS sont donnés sur la Figure 27.b.

La première espèce correspond à la phase initiale, de  $\text{FeF}_3$  R-3c, La troisième phase obtenue a été identifiée comme étant similaire au  $\text{FeF}_2$   $P4_2/mnm$  et la dernière phase correspond au  $\text{Fe}(0)$  en  $Im\bar{3}m$ .

La seconde phase nécessaire à la description du système a ensuite été identifiée par affinement structural comme étant similaire à la phase d'insertion topotactique R3c  $\text{LiFeF}_3$ , obtenue à l'aide de données cristallographiques publiées par Yang *et al.* en 2013 [7]. La présence d'un « double pic » d'absorption ainsi que la position du seuil intermédiaire entre les phases décrites semblent indiquer un degré d'oxydation mixte pour cette phase. La présence de la phase d'insertion  $\text{LiFeF}_3$  est surprenante car cette phase est métastable à cette température, toutefois cela correspond bien au mécanisme de réduction de  $\text{FeF}_3$  proposé par Doe *et al.*[3] avec une structure de  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  instable pour  $x > 0,5$ , forçant un mécanisme de conversion avec formation de  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ .

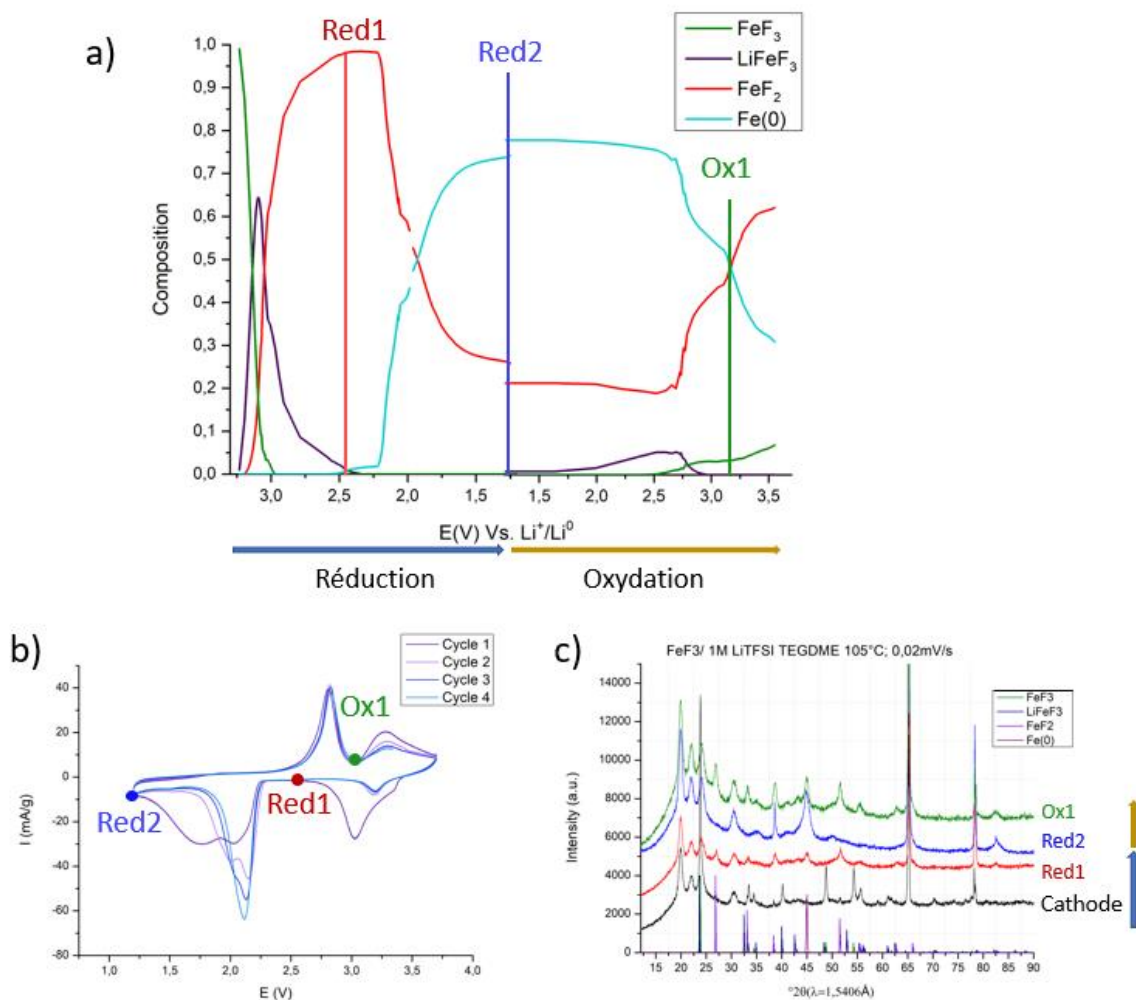


Figure 28 (a) Variation de la composition de l'électrode lors de la décharge / charge de la batterie sur la base des 4 phases identifiées ; (b) Rappel des points en potentiel retenus pour l'étude DRX ex-situ ; (c) DRX de l'électrode récupérée aux potentiels définis par les points

La Figure 28.a donne l'évolution des concentrations des quatre espèces obtenues à partir de la MCR-ALS pendant le cyclage de la cellule. La Figure 28.b donne les points de potentiel lors de la CV ayant été utilisés pour les mesures de DRX ex-situ et la Figure 28.c donne les diffractogrammes obtenus. La quantification des phases pures en fonction du potentiel est en bonne adéquation avec les résultats ex-situ obtenus précédemment.

#### IV.1) Réduction

Après la réduction du Fe(III) en Fe(II) (Red1), la phase majoritaire obtenue par DRX et XAS, est le FeF<sub>2</sub> de groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm. Après une réduction complète à 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, on



obtient majoritairement du Fe(0), et donc un bon accord entre les mesures *operando* et ex-situ, cependant avec la mesure XAS *operando*, on obtient également une quantité de FeF<sub>2</sub> (25% environ) non observée par DRX ex-situ. Cette réduction incomplète correspond à un nombre d'électrons échangés de 2,5, en bon accord avec les mesures électrochimiques. Cependant, la mesure par DRX ex-situ de la cellule réduite jusqu'à 1,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec une même capacité, ne montrait pas de phase tétragonale FeF<sub>2</sub>. L'absence de cette phase par diffraction des rayons X peut venir d'une taille des particules trop faible, d'une amorphisation de ces particules ou bien d'une quantité insuffisante pour la mesure par diffraction.

L'avantage des méthodes *operando* est de pouvoir obtenir la composition à chaque potentiel sans laisser le temps au matériau de relaxer. Ainsi, lors de la décharge, la présence de la phase d'insertion topotactique Li<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub> entre 3,3 et 2,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li a pu être observée. Le composé LiFeF<sub>3</sub> n'est présent, de manière notable, que sur une fenêtre étroite de potentiel. Sa quantité décroît dès que le potentiel atteint environ 3,1 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec formation de FeF<sub>2</sub> qui devient prépondérant à partir de 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li. La présence de deux produits de réduction avec un degré d'oxydation +II de manière concomitante pourrait expliquer l'apparition d'un second pic de réduction dans la plage 3,4 – 2,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li à partir de 60°C. La réduction de FeF<sub>2</sub> en Fe(0) par un mécanisme de conversion se produit entre 2,2 V et 1,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li et est incomplète comme discuté précédemment. Cependant il est intéressant de noter ici que l'écart entre capacité expérimentale et théorique ne peut pas être expliqué, comme à température ambiante, par la présence du matériau initial FeF<sub>3</sub> qui n'aurait pas cyclé, mais de la réduction incomplète de la phase FeF<sub>2</sub>.

#### IV.2) Oxydation

Après une oxydation jusqu'à 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li (après le pic Ox1), les résultats obtenus avec le XAS et les DRX sont cohérents avec la présence des phases FeF<sub>2</sub> et Fe(0). Le XAS permet d'identifier la présence d'une faible quantité de FeF<sub>3</sub> à ce potentiel, non observée par DRX. Sa faible quantité, < 5%, peut expliquer l'absence de détection par diffraction des rayons X. Enfin, en fin d'oxydation (à 3,57 V vs Li<sup>+</sup>/Li pour l'étude *operando*), une composition finale d'environ 60% de FeF<sub>2</sub>, 30% de Fe(0) et 10% de FeF<sub>3</sub> est atteinte.

L'étude *operando* du mécanisme d'oxydation montre la présence de la phase d'insertion topotactique  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$ , entre 2V et 2,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , avec une proportion maximale de 5% à 2,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Comme lors de la réduction, l'existence de cette phase est transitoire en raison de sa métastabilité, cette phase n'est donc pas visible par DRX au potentiel d'oxydation de 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , après le pic Ox1. La disparition de cette phase dès 2,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  s'accompagne de l'apparition de  $\text{FeF}_3$  R-3c, à hauteur de 2,5% de la quantité de fer contenu dans la cellule, l'autre moitié du  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  étant converti en  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ . Après le second pic d'oxydation Ox2, à 3,57 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , la quantité de  $\text{FeF}_3$  a augmenté pour atteindre 10% de la composition de l'électrode. La conversion de  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$  pour former  $\text{FeF}_3$  R-3c est donc possible, mais cette réaction est minoritaire par rapport à la formation de  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ . La présence la phase  $\text{FeF}_3$  en fin d'oxydation permet d'expliquer la faible capacité (environ 10% de la capacité totale) récupérée au cycle suivant pour le mécanisme de réduction de  $\text{Fe}(\text{III})$  en  $\text{Fe}(\text{II})$  (pic Red1) observés lors des études électrochimiques discutées précédemment.

La conversion de  $\text{Fe}(0)$  en  $\text{Fe}(\text{II})$  s'effectue en deux temps, avec une première oxydation entre 2,6 et 3,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et une seconde oxydation entre 3,3 et 3,57 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La présence de  $\text{Fe}(0)$  après le pic d'oxydation Ox1 a été mise en évidence précédemment par DRX ex-situ ainsi que par XAS *operando*. La composition finale de l'électrode dans son état oxydé contient environ 30% de  $\text{Fe}(0)$ , pouvant expliquer l'irréversibilité observée par mesure électrochimique de 35% environ, à 80°C, entre la première et la seconde décharge réalisée par cyclage galvanostatique. Ainsi, de façon surprenante, le fer contenu dans l'électrode est présent sous trois états d'oxydation (0, +2, +3) à 3,57 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à 80°C.

## V) Mécanisme proposé

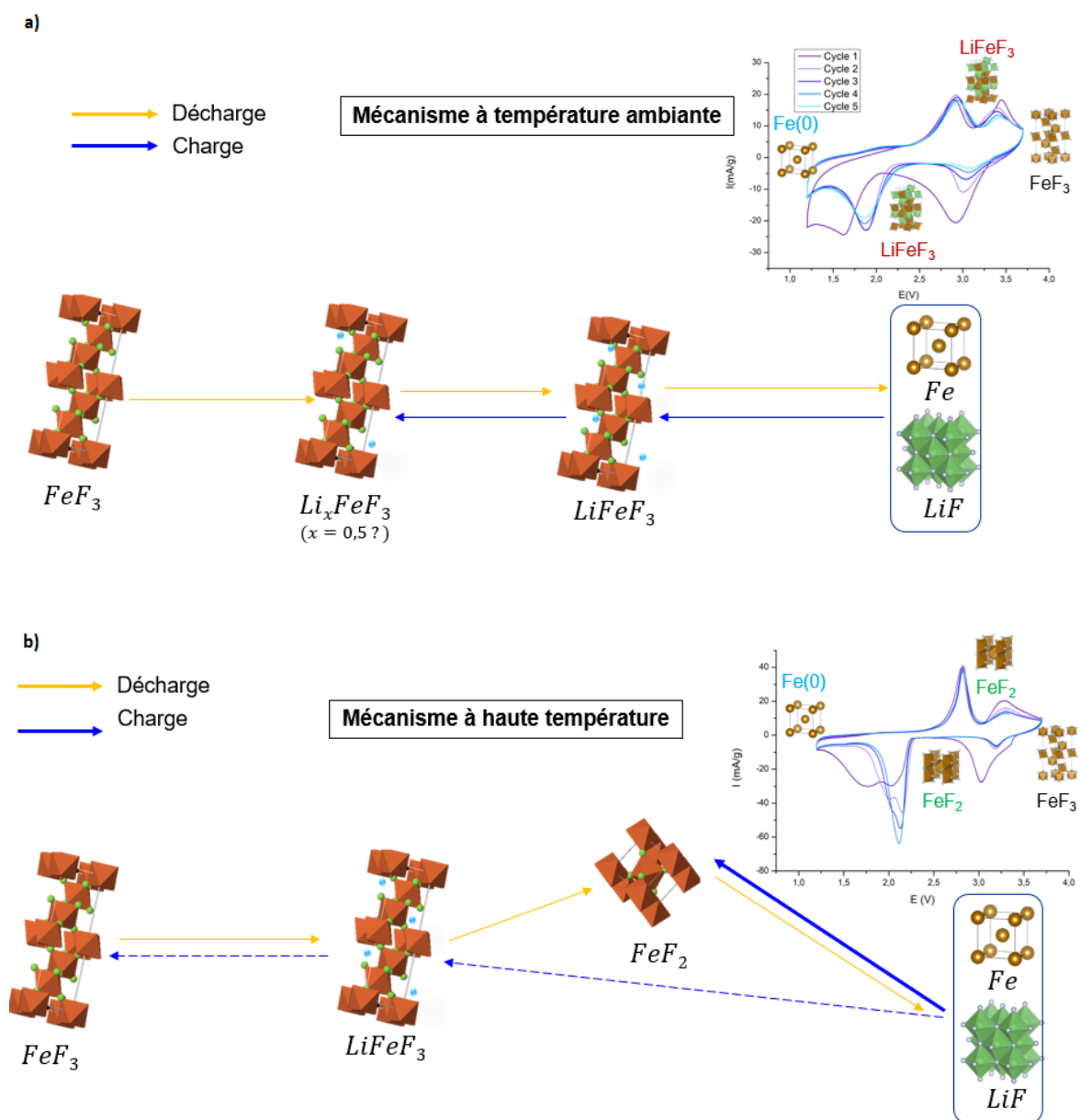


Figure 29 Mécanismes proposés pour la décharge et la charge de  $FeF_3$  à (a) température ambiante ; (b) température  $> 40^\circ C$

Les résultats obtenus à différentes températures permettent d'expliquer les différences de profils électrochimiques et de performances obtenues entre les électrolytes liquides à température ambiante et les électrolytes polymères à  $80^\circ C$ . La température de fonctionnement est un paramètre important en raison d'une différence de mécanisme

réactionnel du composé  $\text{FeF}_3$ . Les études menées par électrochimie, diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption des rayons X montrent des chemins réactionnels dépendants de la température pour deux températures de fonctionnement (25°C et 80°C). Il apparaît que le principal élément expliquant cette différence est la métastabilité de la phase d'insertion topotactique R3c  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$ .

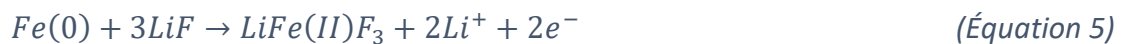
#### V.1) Température ambiante

A température ambiante, la réversibilité du mécanisme d'insertion topotactique a été montrée sur 0,5 électron, entre  $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$  et  $\text{LiFeF}_3$ . Le processus de réduction jusqu'à 1,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  forme  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$ . Le chemin réactionnel à température ambiante est donc le suivant pour les étapes de réduction (Figure 29.a):



Ce mécanisme de réduction est celui proposé par Badway *et al.* [2], avec une insertion topotactique du lithium (Équation 3) pour former la phase  $\text{LiFeF}_3$ . Cette phase a ensuite été obtenues expérimentalement par Yang *et al.* [6]. La réaction de conversion (Équation 4) avec formation de  $\text{Fe}(0)+3\text{LiF}$  est en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature et a été observée à plusieurs reprises. Cependant notre étude DRX a montré, dans nos conditions expérimentales, que cette réaction de réduction n'est pas complète, avec la présence de  $\text{LiFeF}_3$  en fin de réduction.

Pour ce qui est de l'oxydation, l'oxydation du  $\text{Fe}(0)$  suit le chemin suivant :



Le mécanisme en oxydation débute par une première oxydation à deux électrons de  $\text{Fe}(0) + 3\text{LiF}$  vers  $\text{LiFeF}_3$  comme vu par DRX, avec une phase R3c bien cristallisée (Équation 5). La seconde oxydation jusqu'à 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est une combinaison des deux mécanismes d'oxydation avec une désinsertion de lithium de la phase  $\text{LiFeF}_3$  (Équation 6).

## V.2) Haute température

A haute température, le mécanisme d'insertion est irréversible, dû à la métastabilité de la phase  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  R3c formée par réduction du  $\text{FeF}_3$  R-3c. L'étude menée en XAS *operando* a montré que la phase  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  existe entre 3,2 et 2,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , avec un maximum de présence dans l'électrode à 3,1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , à hauteur de 75%. Comme vu précédemment (Figure 7), l'instabilité de la phase  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  en température mène à une transformation donnant  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ . Le mécanisme en réduction entre 3,4 et 2,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  se déroule donc en deux temps, avec une première insertion topotactique de lithium dans le  $\text{FeF}_3$  R-3c pour former du  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  R3c, suivie d'une conversion pour former  $\text{FeF}_2$   $\text{P4}_2/\text{mnm}$  (Équation 7). La formation de  $\text{FeF}_2$  par réduction de  $\text{FeF}_3$  correspond cette fois au mécanisme proposé par Doe *et al.*[3]. Le second mécanisme de réduction entre 2,3 et 1,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est inchangé avec la formation de  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$  (Équation 8). Par XAS *operando*, la présence de  $\text{FeF}_2$ , à hauteur de 25%, a été mise en évidence, phase qui n'est pas visible par DRX ex-situ, pouvant indiquer un caractère amorphe du  $\text{FeF}_2$  à haute température.

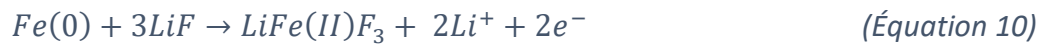
### En réduction



L'oxydation à haute température du  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$  forme une phase majoritaire de  $\text{FeF}_2$  tétragonal (Équation 9). La DRX a mis en évidence au potentiel de 3,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  la présence de  $\text{Fe}(0)$ , confirmée par la suite par XAS *operando*. L'étude XAS a montré l'existence brève, comme en réduction, de la phase  $\text{LiFeF}_3$  de groupe d'espace R3c (Équation 10). Contrairement au mécanisme en réduction, la présence de cette phase est minoritaire dans la composition de l'électrode, atteignant un maximum de 5% à 2,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . L'instabilité de cette phase va induire la formation de  $\text{FeF}_2$   $\text{P4}_2/\text{mnm}$  (Équation 11) et de  $\text{FeF}_3$  R-3c (Équation 12), avec des taux de conversion d'environ 50%. L'électrode après ce premier mécanisme d'oxydation contient environ 2% de  $\text{FeF}_3$ , 49% de  $\text{FeF}_2$  et 49% de  $\text{Fe}(0)$ . Entre 3,2 et 3,57 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , le mécanisme de conversion de  $\text{Fe}(0) + 3 \text{LiF}$  en  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$  se poursuit, atteignant une composition finale de

60% de FeF<sub>2</sub> et 30% de Fe(0). Sur cette plage de potentiel, une conversion de Fe(0) en FeF<sub>3</sub> est observée mais reste minoritaire, la quantité finale de FeF<sub>3</sub> dans l'électrode totalement oxydée est d'environ 10%, ce qui explique la faible capacité obtenue en réduction, après plusieurs cycles, entre 3,7 et 2,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

En oxydation



## VI) Conclusion

Les deux mécanismes à haute et basse températures ne font donc pas intervenir le même nombre d'électrons, avec 2,5 électrons théoriques pour le cyclage à température ambiante et deux électrons à température élevée. Les performances obtenues sont cependant améliorées avec l'augmentation de la température, en dépit d'un mécanisme impliquant moins d'électrons.

L'instabilité de la phase LiFeF<sub>3</sub> en température menant à la formation de FeF<sub>2</sub> + LiF a un impact bénéfique sur la capacité initiale récupérable. Les différences de capacité et la stabilité de celle-ci en présence d'un électrolyte solide (POE LiTFSI) à température élevée, comparé à l'électrolyte liquide (1M LiTFSI TEGDME) à 25°C, montrent l'intérêt de l'utilisation des électrolytes polymères. Ces derniers peuvent ainsi être de bons candidats pour le matériau FeF<sub>3</sub>, permettant l'accès à une plus haute capacité tout en assurant une meilleure sécurité du système électrochimique.

## VI) Bibliographie

- [1] M. Armand, "Polymer solid electrolytes - an overview," *Solid State Ion*, vol. 9–10, no. PART 2, pp. 745–754, 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.
- [2] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, and G. G. Amatucci, "Carbon Metal Fluoride Nanocomposites," *J Electrochem Soc*, vol. 150, no. 10, p. A1318, 2003, doi: 10.1149/1.1602454.
- [3] R. E. Doe, K. A. Persson, Y. S. Meng, and G. Ceder, "First-principles investigation of the Li-Fe-F phase diagram and equilibrium and nonequilibrium conversion reactions of iron fluorides with lithium," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 16, pp. 5274–5283, 2008, doi: 10.1021/cm801105p.
- [4] X. Hua *et al.*, "Revisiting metal fluorides as lithium-ion battery cathodes," vol. 20, no. June, 2021.
- [5] A. S. Aricò *et al.*, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," vol. 4, no. May, 2005.
- [6] W. Zhang *et al.*, "In situ electrochemical XAFS studies on an iron fluoride high-capacity cathode material for rechargeable lithium batteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 22, pp. 11498–11505, 2013, doi: 10.1021/jp401200u.
- [7] Y. Zheng, R. F. Li, S. Q. Wu, Y. H. Wen, Z. Z. Zhu, and Y. Yang, "First-principles investigation on the lithium ion insertion/extraction in trirutile  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$ ," *Electrochemistry*, vol. 81, no. 1, pp. 12–15, 2013, doi: 10.5796/electrochemistry.81.12.
- [8] F. Wang *et al.*, "Tracking lithium transport and electrochemical reactions in nanoparticles," *Nat Commun*, vol. 3, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1038/ncomms2185.
- [9] R. Singh *et al.*, "Reversible control of magnetism: On the conversion of hydrated  $\text{FeF}_3$  with Li to Fe and  $\text{LiF}$ ," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 41, pp. 24005–24011, 2019, doi: 10.1039/c9ta08928d.
- [10] V. Briois *et al.*, "ROCK: The new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL," *J Phys Conf Ser*, vol. 712, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/712/1/012149.

- [11] J. B. Leriche *et al.*, "An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation," *J Electrochem Soc*, vol. 157, no. 5, p. A606, 2010, doi: 10.1149/1.3355977.
- [12] M. Alier and R. Tauler, "Multivariate Curve Resolution of incomplete data multisets," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 127, pp. 17–28, 2013, doi: 10.1016/j.chemolab.2013.05.006.
- [13] A. De Juan, J. Jaumot, and R. Tauler, "Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem," *Analytical Methods*, vol. 6, no. 14, pp. 4964–4976, 2014, doi: 10.1039/c4ay00571f.
- [14] L. Plais, "Catalyseurs d'hydrotraitement Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doublement promus préparés à partir d'hétéropolyanions d'Anderson : Suivi de la sulfuration par Quick-EXAFS," 2017.





---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

---



## Conclusion générale

L'utilisation de matériaux de conversion comme le  $\text{FeF}_3$  permet à la fois un gain en densité énergétique massique des batteries au lithium par rapport aux batteries commercialisées actuellement et permet également de s'affranchir de l'utilisation de métaux de transition peu abondants et toxiques lors de leur extraction. Ces matériaux sont donc des candidats de choix dans le contexte d'un fort accroissement de la production de batteries au lithium en accord avec les objectifs environnementaux. De plus, l'utilisation d'un électrolyte solide permet un gain en sécurité pour ces batteries. En particulier, les électrolytes polymères, permettant l'utilisation de lithium métal à l'électrode négative ont montrés des performances intéressantes avec des électrodes de conversion. L'électrolyte polymère le plus connu et étudié dans cette thèse est en complexe de POE et LiTFSI.

Un premier objectif a été de vérifier la compatibilité entre la composition chimique et la température de fonctionnement de l'électrolyte polymère POE LiTFSI et les performances électrochimiques du matériau  $\text{FeF}_3$ . Cette étude a donné lieu aux deux principaux chapitres, le premier étudiant l'influence des paramètres électrochimiques (bornes de potentiels et densité de courant) et la composition de l'électrolyte (groupe solvant, sel de lithium et ajout d'additif) sur le comportement et les performances du  $\text{FeF}_3$ , le deuxième se focalisant sur l'impact de la température sur les mécanismes réactionnels.

Le premier chapitre de résultats montre l'importance du choix de bornes de potentiel adéquates pour le fonctionnement électrochimique du  $\text{FeF}_3$ . Une réduction de l'électrolyte à 1,2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  a systématiquement été observée, pour tous les électrolytes étudiés, pouvant expliquer les surcapacités observées dans la littérature pour cette famille de matériaux de conversion. Des bornes de potentiels de 1,2 et 3,7V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ont montré le fonctionnement réversible du  $\text{FeF}_3$  sans réactions parasites liées à des dégradations de l'électrolyte. Une étude sur la nature du groupe solvant a montré que l'utilisation de groupements éthers améliore les performances par rapport à l'utilisation de carbonates cycliques. L'étude sur le sel de lithium utilisé a montré de fortes différences en performances selon l'anion utilisé. En effet, la présence de fluor dans l'électrolyte semble avoir un impact positif sur les performances en capacité du  $\text{FeF}_3$ , ainsi l'utilisation du sel  $\text{LiClO}_4$  ne permet d'obtenir que 50% de la capacité obtenue avec LiTFSI. Cet écart de performances a pu être comblé par l'ajout d'additifs dans la

composition de l'électrolyte avec  $\text{LiClO}_4$ , par ajout de LiTFSI ou par substitution d'une partie du solvant étheré par un solvant étheré fluoré. La présence de fluor labile dans l'électrolyte semble donc nécessaire au matériau de conversion  $\text{FeF}_3$  afin d'accéder à de meilleures performances.

Un inconvénient majeur des électrolytes polymères est la nécessité de travailler au-delà de leur température de fusion ( $60^\circ\text{C}$  pour le POE LiTFSI) pour avoir de bonnes conductivités, de préférence à  $80^\circ\text{C}$ . Pour évaluer l'effet de la température, les performances de l'électrolyte polymère ont été comparées à celles d'un électrolyte liquide analogue, 1M LiTFSI TEGDME à température ambiante. Ces deux électrolytes de chimies comparables, mais fonctionnant à  $80^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$  montrent de grandes différences, à la fois en performances et en comportement électrochimique. L'utilisation de l'électrolyte polymère à  $80^\circ\text{C}$  permet un gain en capacité par rapport à l'électrolyte liquide à température ambiante de 150 mAh/g au premier cycle et de 50 mAh/g après 25 cycles. Ces résultats montrent l'intérêt de l'utilisation d'électrolytes polymères avec des matériaux de conversion. Toutefois le comportement électrochimique du  $\text{FeF}_3$  entre les électrolytes à  $80^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$  montre de grandes différences de polarisation et surtout de mécanisme redox. En effet avec l'électrolyte polymère à  $80^\circ\text{C}$ , le mécanisme redox associé à la réduction de Fe(III) vers Fe(II) disparaît dès le second cycle, ne laissant qu'une contribution redox en réduction, tandis que l'oxydation montre toujours deux contributions.

Ce travail s'est ensuite intéressé à déterminer l'origine de cette différence de mécanismes réactionnels selon la température de fonctionnement. Cette étude s'est dans un premier temps appuyée sur des résultats obtenus électrochimiquement, en adaptant les bornes de potentiel aux mécanismes redox Fe(III)/Fe(II) et Fe(II)/Fe(0) en réduction et en oxydation. Ces résultats ont montré que le mécanisme Fe(III)/Fe(II), considéré comme celui de l'insertion de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{FeF}_3$  pour former  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  est réversible sur 0,5 électrons à température ambiante tant que la réduction est arrêtée à 2,3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , faisant du  $\text{FeF}_3$  un matériau d'insertion intéressant avec une capacité en réduction de 110 mAh/g à 3,4V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . En revanche, étendre les bornes de potentiel au mécanisme de conversion Fe(II)/Fe(0) rend le mécanisme d'insertion irréversible. L'étude de ce mécanisme d'insertion en température a montré que ce dernier devient irréversible après une première réduction pour une température supérieure à  $40^\circ\text{C}$ . Les phases obtenues en fin de réduction à 2,3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  sur ce

mécanisme Fe(III)/Fe(II) ont été caractérisées par diffraction des rayons X ex-situ et ont montré que pour une réduction à température élevée, la phase d'insertion  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  est convertie en  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ . L'instabilité de cette phase d'insertion topotactique explique donc le comportement électrochimique différent observé pour les électrolyte liquide TEGDME LiTFSI à 25°C et électrolyte polymère POE LiTFSI à 80°C. L'évolution des phases de fer fluorées lors de la réduction et l'oxydation à 80°C a pu être identifiée par spectroscopie d'absorption des rayons X operando au seuil du fer sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL et a confirmé le mécanisme observé par diffraction des rayons X ex-situ, avec l'existence brève d'une phase d'insertion topotactique  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$  se convertissant en  $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ . Deux mécanismes réactionnels ont ainsi pu être mis en évidence pour le mécanisme électrochimique du  $\text{FeF}_3$ , principalement gouvernés par la métastabilité de la phase d'insertion  $\text{Li}_x\text{FeF}_3$ . Il est intéressant toutefois de noter que, bien que le mécanisme à température élevée fasse intervenir moins d'électrons (2 électrons contre 2,5) que le mécanisme à température ambiante, les résultats électrochimiques obtenus avec l'électrolyte polymère à 80°C sont meilleurs que pour l'électrolyte liquide à 25°C.

Les résultats de cette thèse montrent la nécessité, pour les matériaux de conversion, de comprendre les interactions du matériau ou des espèces formées avec l'électrolyte ainsi que d'identifier les mécanismes électrochimiques en jeu. L'utilisation du matériau  $\text{FeF}_3$  avec électrolyte solide polymère à température élevée a montré des performances avantageuses par rapport aux électrolytes liquides à température ambiante, à la fois en raison de la composition de l'électrolyte et du mécanisme réactionnel.

Cette étude s'est toutefois limitée à un objectif de compréhension des mécanismes mis en jeu et n'a pas cherché à améliorer les performances par optimisation de facteurs tel que l'augmentation du rapport  $\text{FeF}_3/\text{C}$ , la morphologie de l'électrode en modulant la porosité de celle-ci par calandrage ou le chargement massif des électrodes. L'optimisation de la formulation de l'électrode est un levier important pour améliorer les performances du  $\text{FeF}_3$ .

L'étude d'autres matériaux de conversion fluorés (*e.g.*  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  ou  $\text{CrF}_3$ ) pourrait également être intéressante, afin de voir si l'amélioration de performances obtenue pour  $\text{FeF}_3$  avec électrolyte polymère se retrouve pour d'autres matériaux. Des résultats intéressants ont été obtenus récemment à l'ICCF lors de la thèse de Fabien Eveillard où de nouveaux matériaux de conversion bimétalliques fluorés ont été synthétisés.

Enfin l'utilisation d'autres électrolytes polymères plus performants pour le matériau  $\text{FeF}_3$  pourrait constituer une autre étude. En se basant sur l'état de l'art une des pistes d'optimisation des électrolytes polymères consistent à augmenter la borne haute de potentiel accessible (3,9V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour le POE LiTFSI) ou abaisser la température de fonctionnement (idéalement arriver à une conductivité intéressante à température ambiante). Cependant, dans le cas du  $\text{FeF}_3$ , nous avons pu voir dans le chapitre 3 que la borne haute en potentiel de 3,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est suffisante pour le fonctionnement électrochimique du  $\text{FeF}_3$ , dans le chapitre 4 nous avons montré que le mécanisme réactionnel obtenu pour une température supérieure à 40°C améliore les performances du matériau  $\text{FeF}_3$ . Si augmenter la borne haute en potentiel ne semble pas essentielle, étudier un électrolyte polymère à plus faible température que 80°C peut être très intéressant. Une autre piste d'amélioration de l'électrolyte est l'utilisation d'électrolytes polymères à conduction unipolaire, qui permettent de s'affranchir ou de fortement limiter la croissance dendritique du lithium à l'électrode négative de lithium métal, par greffage des anions sur le squelette polymère.





## Annexes

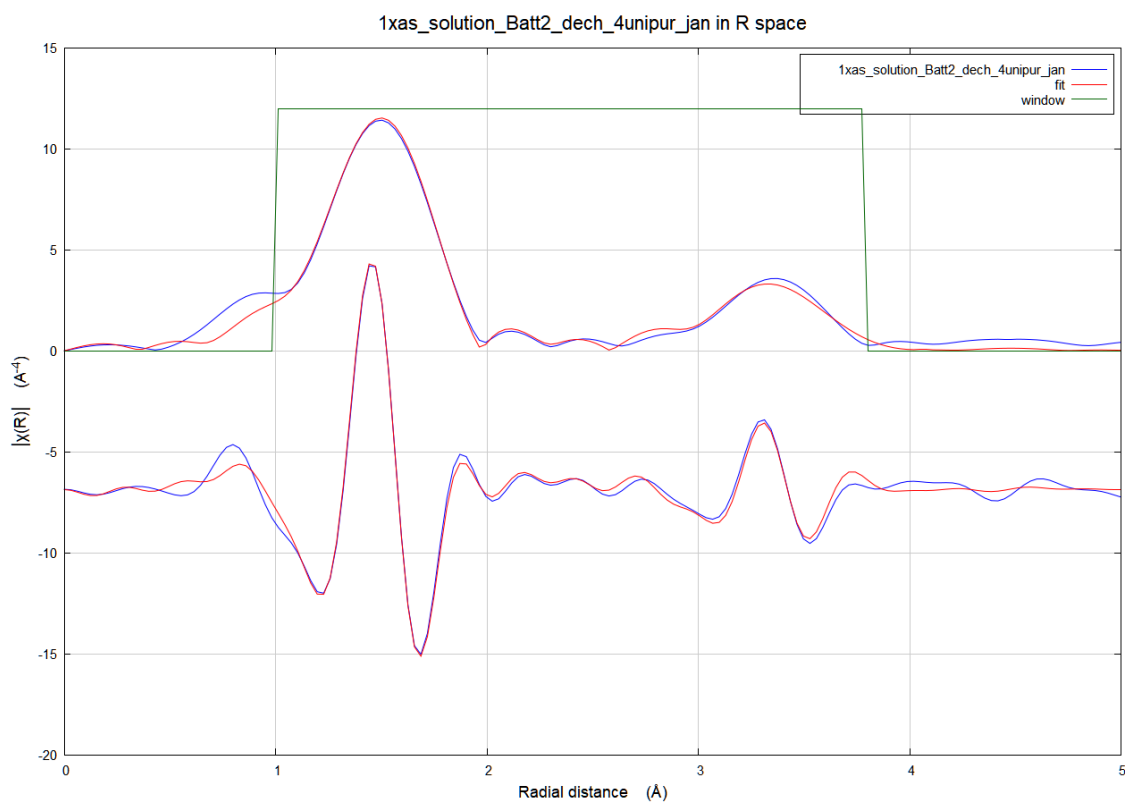


Figure 1 : Obtention de la première phase identifiée par MCR-ALS avec une fenêtre de Kaiser-Bessel entre 1-3,8  $\text{\AA}$

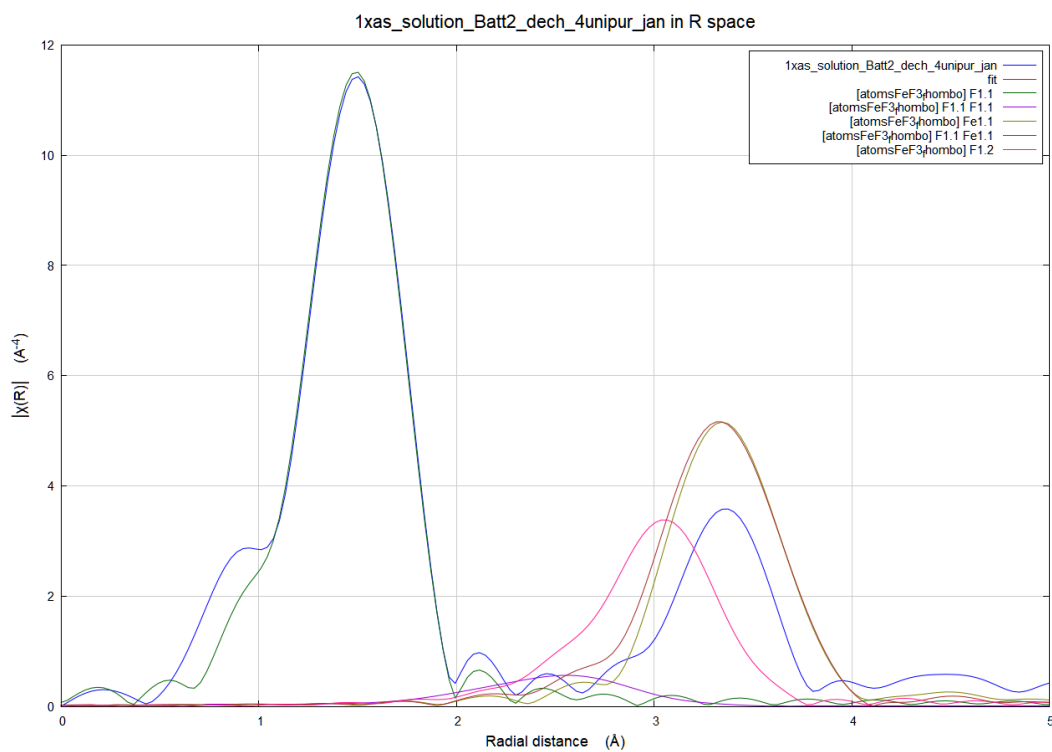


Figure 2 : Comparaison de la première phase obtenue par MCR-ALS avec la référence de  $\text{FeF}_3$  rhomboédrique

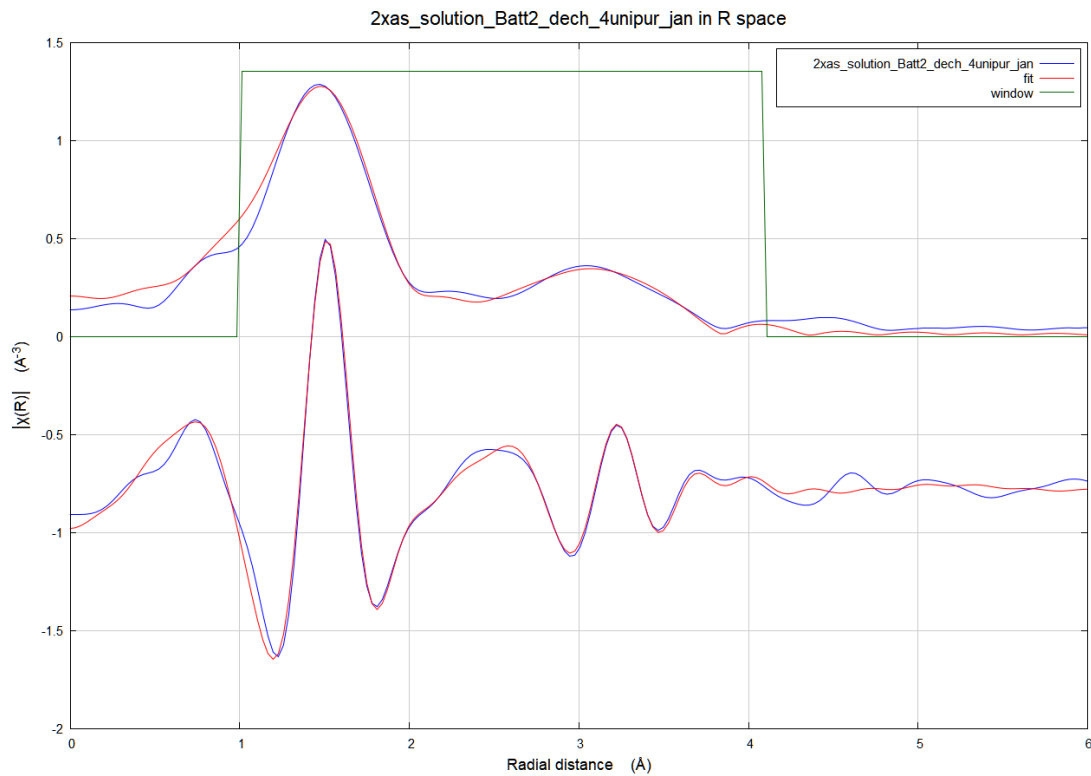


Figure 3 : Obtention de la deuxième phase identifiée par MCR-ALS avec une fenêtre de Kaiser-Bessel entre 1-4,1 Å

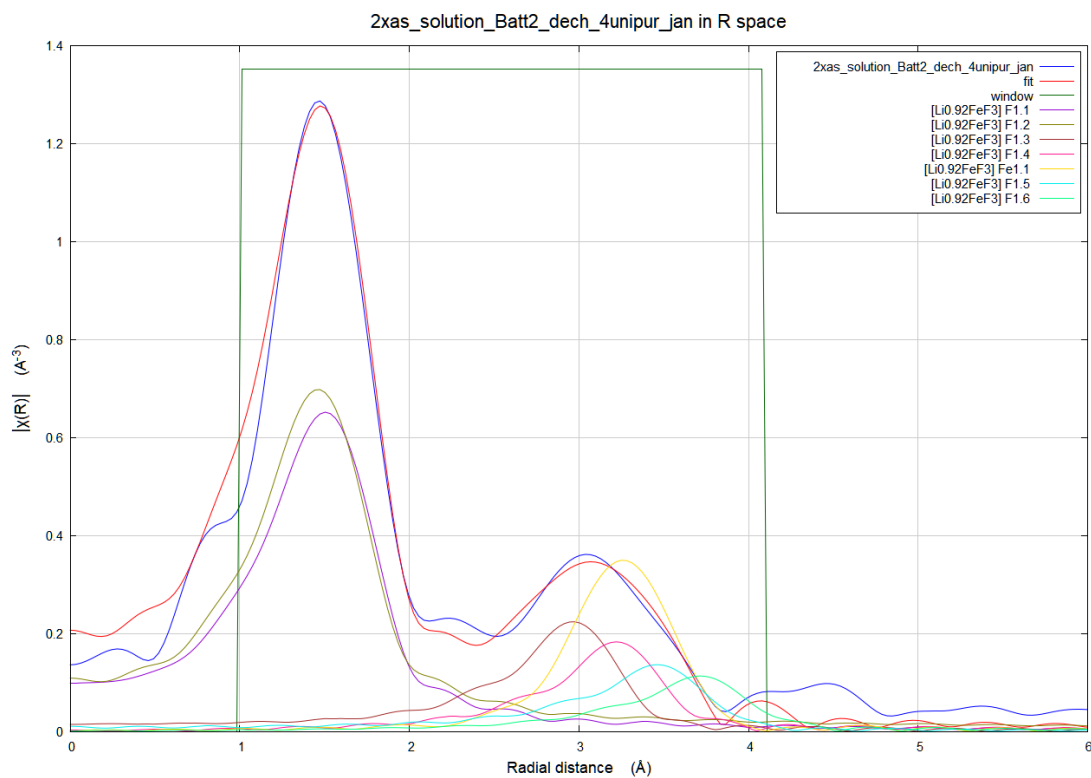


Figure 4 : Comparaison de la seconde phase obtenue par MCR-ALS avec la référence de  $\text{Li}_{0,92}\text{FeF}_3$

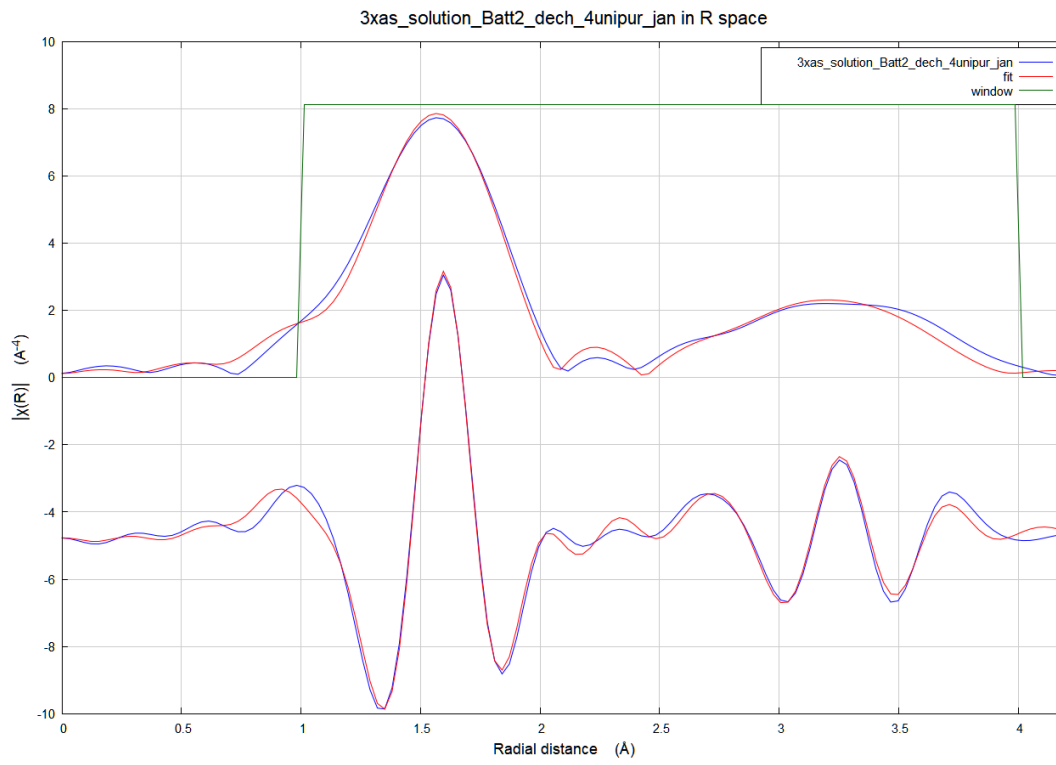


Figure 5 : Obtention de la troisième phase identifiée par MCR-ALS avec une fenêtre de Kaiser-Bessel entre 1-4 Å

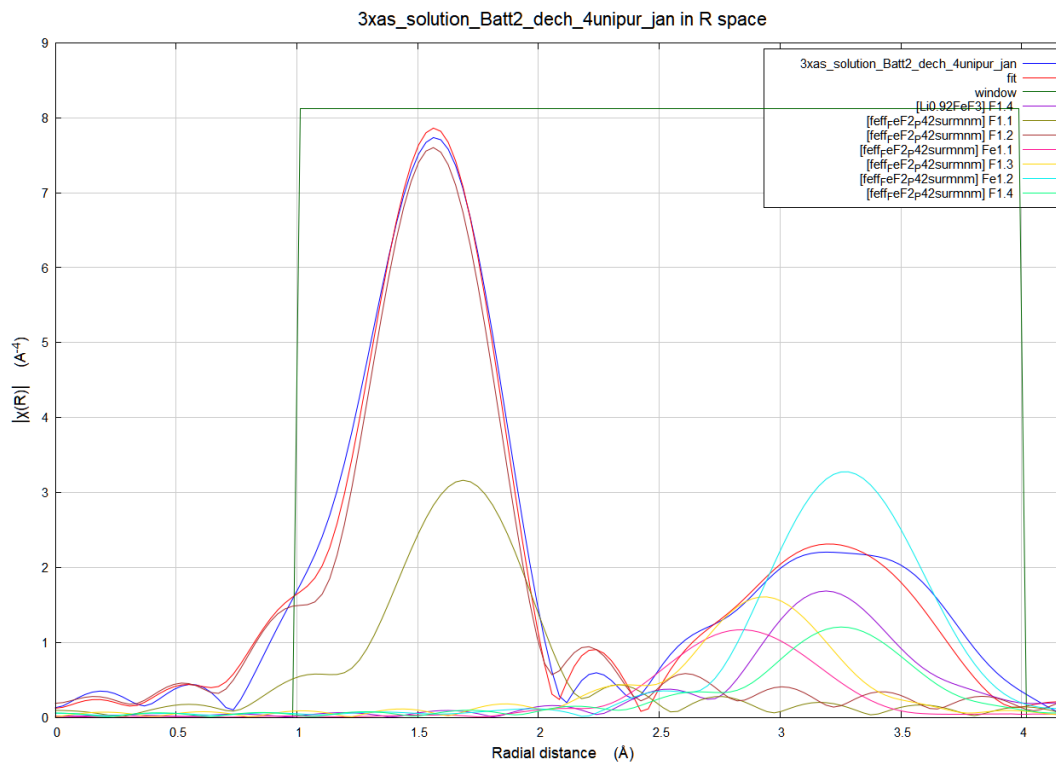


Figure 6 : Comparaison de la seconde phase obtenue par MCR-ALS avec une référence de FeF<sub>2</sub> fritté

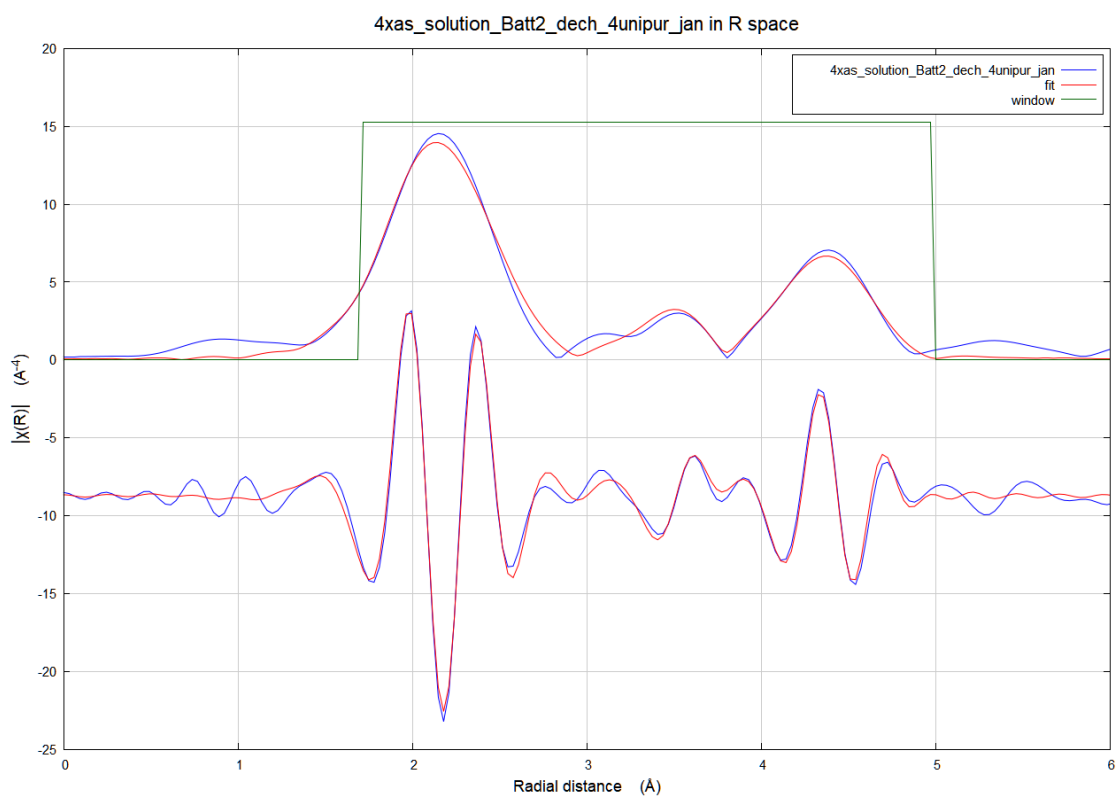


Figure 7 : Obtention de la troisième phase identifiée par MCR-ALS avec une fenêtre de Kaiser-Bessel entre 1,7-5 Å

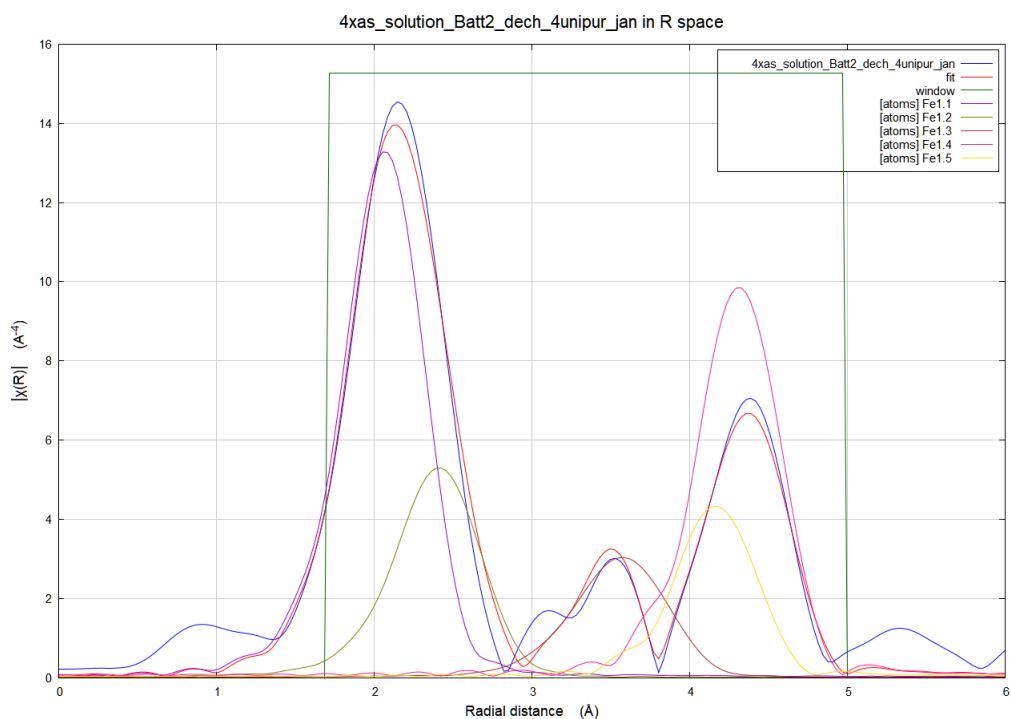


Figure 8 : Comparaison de la seconde phase obtenue par MCR-ALS avec une référence de Fe(0)  $\gamma$