POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Synthèse par fusion de LiFePO4 dans un bain métallique
Auteur: Author:	Hernando Villazon
Date:	2017
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Villazon, H. (2017). Synthèse par fusion de LiFePO4 dans un bain métallique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/2947/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/2947/
Directeurs de recherche: Advisors:	Patrice Chartrand, & Mickaël Dollé
Programme: Program:	Génie chimique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE PAR FUSION DE $LiFePO_4$ DANS UN BAIN MÉTALLIQUE

HERNANDO VILLAZON

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

DÉCEMBRE 2017

© Hernando Villazon, 2017.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

SYNTHÈSE PAR FUSION DE $LiFePO_4$ DANS UN BAIN MÉTALLIQUE

présenté par : VILLAZON Hernando

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. HARVEY Jean-Philippe, Ph. D., président

M. CHARTRAND Patrice, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. DOLLÉ Mickaël, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. SOUCY Gervais, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

Aux générations futures, une motivation pour la recherche des sources d'énergie propres et durables qui réduisent la consommation démesurée des ressources naturelles.

À Luis et à Aura, mon origine, mes racines et mes convictions

À Mony, ma partenaire inconditionnelle, le sens de ma vie

À Sofi et à Juan Fra, ma plus grande joie, ma plus grande satisfaction et fierté

π π π π π π π π π ... *El Chavo del 8 (R.G.B. – CH)*

REMERCIEMENTS

À Pierre Sauriol, à Mónica et à la petite Rebecca, sa belle petite famille, un profond et sincère remerciement pour la façon dont ils m'ont accueilli à Mississauga et à Pointe-Claire. Depuis notre première rencontre, Pierre a montré un intérêt spécial pour m'intégrer au projet APC[1], dans la planification expérimentale, préparation des précurseurs, acquisition et interprétation des données, la synthèse et caractérisation des échantillons pour les analyses faites aux échelles de laboratoire et d'usine pilote à CMAT, ainsi comme dans l'analyse et publication des résultats. Je suis très reconnaissant de la collaboration active que Pierre m'a offerte, tant au niveau technique, comme au niveau personnel dans chacune des étapes de ce travail de recherche.

En tant que directeur de ce travail de recherche, Patrice Chartrand m'a proposé l'idée d'explorer le principe du bain métallique dans la synthèse fondue de $LiFePO_4$ (LFP). À Patrice, toute ma gratitude pour son orientation, pour ses contributions dans l'analyse des aspects thermodynamiques liés à la synthèse du LFP, dans la révision bibliographique, la planification expérimentale et dans la rédaction de ce mémoire. Ses suggestions m'ont permis de développer une stratégie pour sélectionner les métaux pour le bain et aussi pour tester les approches de charge du fer métallique dans le creuset, et pour l'interprétation des résultats. En tant qu'étudiant du CRCT, je me sens privilégié d'avoir participé à ce projet dont la très intéressante composante expérimentale m'a permis d'appliquer les concepts acquis, en particulier les principes de la thermodynamique, pour étudier un problème de type industriel.

Je veux également exprimer mes sentiments de grand remerciement à Mickaël Dollé et son équipe au Laboratoire à l'UdeM, à Majid, Steeve, Thomas et à Laurence pour l'implication et appui que chacun d'eux m'a apporté dans la partie expérimentale, dans la caractérisation électrochimique et dans les analyses XRD. La grande expérience de cette équipe dans la synthèse par fusion a contribué énormément à la préparation de mes échantillons de C-LFP et à mieux comprendre chacune des étapes de cette méthode de synthèse, sur lesquelles je me suis basé pour développer la modification proposée dans cette étude.

---

[1] APC, *Automotive Partnership Canada*, programme de recherche pour développer la méthode de synthèse par fusion à échelle industrielle et à faible coût des poudres de C-LFP, décrit dans le chapitre 2 de ce mémoire.

Je veux également remercier Delin Li et au personnel de CMAT, pour le travail développé dans la mise à l'échelle du procédé. L'approche d'usine pilote m'a permis de mieux comprendre les étapes de fusion, synthèse et solidification des lingots de LFP et les défis imposés à cette échelle.

RÉSUMÉ

Parmi les choix pour la matière active des cathodes des batteries rechargeables pour les véhicules électriques, le $LiFePO_4$ (LFP) est considéré comme le matériel avec plus de possibilités, vue l'abondance et faible coût des précurseurs, sa stabilité thermique, ses diverses méthodes de fabrication, son caractère non toxique, parmi d'autres. Dépendamment des précurseurs, de leur rapport molaire (Li/Fe/P) et de la méthode de synthèse suivie, des phases secondaires ou non converties peuvent être présentes dans la structure olivine en affectant très négativement la performance électrochimie de la cathode.

La croissance du marché des véhicules électriques impose le développement des méthodes de fabrication plus économiques, plus rapides et plus simples que les méthodes industrielles actuelles pour la production des poudres avec des excellentes propriétés électrochimiques. A ce propos et avec l'option d'utiliser des précurseurs à faible coût, Gauthier a proposé la méthode de synthèse par fusion (*The melt-synthesis method*) dont le milieu fondu dans lequel se déroule la synthèse (900-1200°C) permet des réactions plus complètes et rapides. Les avantages de cette méthode lui propulsent comme une excellente voie pour le développement d'un procédé de production en continu à échelle industrielle des poudres de C-LFP. Néanmoins, deux limitations de la méthode par fusion doivent être traitées au but de faire cette mise à l'échelle:

1. Les impuretés apportées par les précurseurs de fer à faible coût utilisés, des oxydes métalliques, génèrent des défauts de multi substitution dans la cellule unitaire de LFP, ce qui diminue les propriétés électrochimiques du produit.
2. Les interactions LFP fondu – creuset de graphite, fortement réductrices, favorisent la formation de Fe_xP comme phase secondaire, ce qui altère le rapport molaire Li/Fe/P dans le produit et la performance électrochimique des poudres.

En se basant sur la méthode de synthèse par fusion, l'objectif général de ce travail de recherche est d'évaluer le principe d'un bain métallique placé au fond du creuset où la synthèse se déroule comme stratégie de purification des poudres de $LiFePO_4$. Cette évaluation vise à examiner plus spécifiquement l'efficacité du bain pour trapper les impuretés métalliques et pour minimiser la formation de Fe_xP en limitant les interactions entre le LFP fondu et le creuset.

Pour la partie expérimentale, en utilisant du $LiPO_3$ et un minerai de fer à faible coût comme source de Fe^{3+} et du fer métallique comme agent réducteur, l'étain et l'argent sont évalués comme alternatives de charge métallique pour le bain. Dans le cas du bain d'étain, l'exploration de trois régions différentes du diagramme de phases Fe – Sn pour le bain à 1100 et à 1150°C a permis de comparer trois approches différentes pour la charge du fer métallique (agent réducteur) dans le creuset, avec des conséquences dans le rapport molaire (Li/Fe/P) de la poudre synthétisée, dans la distribution du fer dans les deux phases, dans la formation des phases secondaires (Li_3PO_4 et $Li_4P_2O_7$) et dans la capacité de décharge des poudres de C-LFP.

Dans cette première exploration, l'influence de la température de synthèse sur la formation de ces phases secondaires, sur la formation de phases riches en étain et sur les déviations des bilans de matière, diminuant la capacité des échantillons, a été confirmée expérimentalement. Les échantillons plus contaminés ont été obtenus à 1150°C, avec formation dans le plus part des cas de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ comme phase oxydée. La formation des composés sur-réduits du type Fe_xP par réaction carbothermique du LFP fondu avec les parois du creuset a été aussi confirmée dans cette première exploration. Les meilleurs résultats pour cette approche ont été obtenus pour l'échantillon Sn-1100-10-S, à 1100°C, avec une formation plus faible des phases secondaires, de plus petites pertes de masse pour le lingot de LFP et une capacité de décharge de 156 mAh/g de LFP. Cependant, la présence d'impuretés (oxydes métalliques), d'une phase oxydée d'étain et de plus de 2 % en poids de Sn dans le LFP, a motivé l'exploration de l'argent comme deuxième alternative pour le bain.

Dans le cas des échantillons synthétisés dans un bain d'argent, des poudres plus proches des rapports molaires (Li/Fe/P) chargés, moins contaminés par le métal et avec des plus petites quantités de phases secondaires ont été produites. La très faible solubilité du fer dans l'argent a été confirmée expérimentalement dans ce deuxième cas, avec moins de 0.6 % en poids de fer dans le lingot d'argent, ce qui a minimisé les déviations dans la composition du fer dans le LFP. En opposition aux tests avec le bain d'étain, moins de 160 ppm d'Ag ont été détectées dans les poudres de LFP synthétisées et l'absence de phases riches en argent dans le LFP confirme la tendance de ce métal pour rester à l'état métallique. Bien que tant pour l'étain que pour l'argent les oxydes métalliques apportés par le minerai de fer utilisé comme précurseur de Fe^{3+} ont été détectés dans les poudres de LFP, dans le deuxième cas un couche protectrice s'est formée entre le LFP fondu et le creuset, ce qui a minimisé la sur-réduction du produit et la présence de Fe_xP.

Avec l'approche du bain d'argent, l'échantillon Ag-1100-0-0, synthétisé avec des minerais de fer à faible coût comme source de Fe^{3+}, a eu une capacité de décharge de 161 mAh/g de LFP, la même valeur rapportée par une recherche précédente pour des poudres synthétisées à partir de Fe_2O_3 de haute pureté (Sigma-Aldrich). En étant ce dernier précurseur beaucoup plus cher que le minerai de fer utilisé dans cette étude, une importante réduction dans les coûts de production de C-LFP justifie l'utilisation du bain d'argent comme stratégie d'optimisation de la synthèse par fusion.

Une meilleure compréhension des effets du bain métallique sur la cinétique et les phénomènes thermiques est requise ainsi que la modélisation de la viscosité et la masse volumique des matières fondues lors du refroidissement est requise pour la production en continu des poudres de C-LFP de grade commercial.

ABSTRACT

C-$LiFePO_4$ (C-LFP) is a known as an excellent active material for the cathodes of rechargeable batteries for electric vehicles, based on the availability and low cost of precursors, its thermal and chemical stability, low toxicity, and the variety of options to perform the synthesis. The morphology, the crystallinity, the impurity content and the electrochemical performance of the product are defined by the synthesis method, which determine also the formation of secondary and/or unconverted phases, affecting its electrochemical behaviour.

At laboratory scale, the melt-synthesis process has proven to be a simpler, low-cost, and short dwell time method, to produce commercial quality powders and offering excellent opportunities to scaling-up to an industrial process, as more rapid and complete reactions are obtained by the equilibrium conditions achieved in the molten state (900-1200°C). However, optimised-stricter strategies for purification and controlling secondary phases are required to assure product homogeneity and reproducibility of electrochemical properties demanded by the electric vehicle applications.

Based on the melt-synthesis method, the general objective of this study is to evaluate the principle of a metallic bath placed at the bottom of the graphite crucible as a strategy to purify and to optimize the production of C-LFP powders. The specific objectives are to test the performance of the metallic bath to trap impurities coming as oxide metals from low cost iron ore used as Fe^{3+} precursor and secondly, to minimise the over reduction of the molten LFP produced by its interaction with the crucible walls. This research work is a first batch-laboratory scale step in the conception of a continuous molten process adopting the metallic bath principle to produce high purity C-LFP for electric vehicle applications using low-cost iron sources.

The experimental work, $LiPO_3$ and a low-cost iron ore (Fe^{3+} source) were used as precursors and metallic iron as reducing agent. As the proposed modification, tin and silver were evaluated as metallic charge to perform the syntheses. In the tin bath case, three different regions of the Fe – Sn phase diagram were explored at 1100 and 1150°C, evaluating also three different approaches to load the metallic iron in the crucible charge. A generalized tendency of iron to stay/migrate to the metallic ingot was confirmed in all samples, supported by mass balances performed for both ingots and affecting the stoichiometric molar ratios of the LFP. The lack of iron also promoted the formation of secondary phases, increased with temperature, and lowered capacities of the powders

when compared with high purity precursors. Tests performed at 1150°C let to the highest contaminated samples, with $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ compounds and increased formation of Fe_xP phases at the melt-crucible walls zone, by over-reduction and carbothermal reaction.

As result, nearly stoichiometric Li/Fe/P molar ratios, better iron distribution between the LFP and tin ingots, lower amounts of secondary phases and closer to attended masses validated by mass balances and improved discharge capacities (up to 156 mAh/g of LFP) were obtained on sample Sn-1100-10-S. However, metallic impurities coming from the iron ore used as precursor were confirmed and tin-rich oxidized phases were frequently observed as secondary segregated phases in the LFP powders. Additionally, more than 2 wt.% of tin in the LFP phase were measured by ICP-AES, overpassing the maximum limits for a commercial acceptability.

The samples synthesized over a silver bath were cleaner, closer to attended molar ratios, less contaminated, and no secondary phases were observed. Small quantities of Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$ were detected in this later case. The reduced solubility of iron in silver was confirmed experimentally, as less than 0.6 wt.% of Fe in the silver ingot were confirmed, letting to minimized deviations in the composition of LFP powders. Contrary to the tin bath-obtained samples, less than 160 ppm of silver were detected in the powders, and no silver oxidized phases were observed, confirming the silver tendency to stay at the metallic form. In both tin and silver baths metallic impurities coming from the iron ore used as precursor were detected in the LFP powders. However, in the silver case the formation of a protective isolating layer between the molten LFP and the crucible walls minimised over reduction reactions lowering the presence of Fe_xP phases.

The silver bath approach through the sample Ag-1100-0-0, prepared with the same low-cost iron ore source, delivered 161 mAh/g of LFP, the same capacity reported in a previous study for samples prepared with high purity (and costly) Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich). Considering the big difference in the cost of these Fe^{3+} sources, a potentially important cost reduction can be envisaged by using a silver bath to produce LFP in a continuous basis as optimisation strategy for the melt-synthesis process.

A better understanding on the effects of the silver bath on the kinetic and thermal involved in the synthesis reaction, the viscosity and density of the melt, and the transport phenomena during synthesis and solidification of the LFP and metal ingots with the purpose of a continuous production of LFP powders commercial grade.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT IX

TABLE DES MATIÈRES XI

LISTE DES TABLEAUX XV

LISTE DES FIGURES XVII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XX

LISTE DES ANNEXES XXIV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Les Batteries au Lithium-ion (LIB) 3

1.2 Fonctionnement d'une LIB 4

1.3 Performance d'une LIB 6

1.4 Les matériaux pour les électrodes d'une LIB 8

1.4.1 Les matériaux pour les anodes 9

1.4.2 Les matériaux pour les cathodes 11

1.4.2.1 Les oxydes stratifiés 11

1.4.2.2 Les cathodes de structure spinelle 13

1.4.2.3 Les olivines 14

1.5 Le $LiFePO_4$ comme matériau actif pour les cathodes des LIBs 15

1.5.1 Calcul de la capacité théorique du $LiFePO_4$ 17

1.5.2 Méthodes de synthèse du $LiFePO_4$ 19

1.5.2.1 Synthèses à l'état solide 20

1.5.2.2 Méthodes en solution 24

1.5.2.3 Méthode de synthèse par fusion (*The Melt-Synthesis Process* [12]) 27

CHAPITRE 2 LE PROJET APC, LIMITATIONS ET ALTERNATIVES D'OPTIMISATION 33

2.1 Le projet APC 33

2.1.1 Méthode de synthèse par fusion à l'échelle laboratoire 34

2.1.2 Mise à l'échelle de la synthèse par fusion au niveau de l'usine pilote 36

2.1.3 Objectif et paramètres du projet APC 36

2.2 Limitations de la méthode de synthèse par fusion 39

2.2.1 Interactions LFP fondu – creuset 39

2.2.2 Traitement d'impuretés 40

2.2.3 Protection du LFP contre l'oxydation 40

2.2.4 Génération des phases secondaires 41

2.2.5 Défis pour une production à grande échelle 41

2.3 Alternatives de solution 42

2.3.1 Interaction LFP fondu – creuset 42

2.3.2 Traitement d'impuretés 42

2.3.3 Protection contre l'oxydation et apport thermique 43

2.3.4 L'approche du bain métallique 43

CHAPITRE 3 LE PRINCIPE DU BAIN MÉTALLIQUE COMME MODIFICATION DE LA SYNTHÈSE PAR FUSION 45

3.1 Le procédé Pilkington 45

3.1.1 Propriétés de l'étain pour la fabrication du verre plat 47

3.2 Synthèse par fusion de $LiFePO_4$ supportée par un bain métallique 48

3.2.1 Objectifs du bain métallique comme modification de la synthèse par fusion 48

3.2.1.1 Objectif général 48

3.2.1.2 Objectif spécifique 48

3.2.2 Critères de sélection pour le métal du bain 49

3.2.3 Motivations pour l'utilisation du bain métallique dans la synthèse par fusion 49

3.3 Structure de l'article « *Melt-synthesis of $LiFePO_4$ over a metallic bath* » 51

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: MELT-SYNTHESIS OF $LIFePO_4$ OVER A METALLIC BATH 53

4.1 Introduction 54

4.1.1 The metallic bath approach 57

4.1.2 Metal bath selection 59

4.2 Experimental 64

4.2.1 Synthesis of LFP 64

4.2.2 Tin (Sn) bath exploration 65

4.2.3 Silver (Ag) bath exploration 66

4.3 Characterizations 67

4.3.1 Product ingots characterization 67

4.3.2 Electrochemical characterization 68

4.4 Results and discussion 68

4.4.1 Tin (Sn) bath tests 68

4.4.1.1 XRD 69

4.4.1.2 ICP – AES 71

4.4.1.3 SEM – EDS 74

4.4.1.4 Effect of the bath/molten LFP volume ratio on Sn in LFP 75

4.4.2 Silver (Ag) bath tests 76

4.5 CONCLUSIONS 82

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE 87

5.1 Approche du bain d'étain 87

5.2 Approche du bain d'argent 89

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 93

BIBLIOGRAPHIE 97

ANNEXES 103

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Distribution estimée des masses et des coûts des composantes d'une cellule LIB typique de 100 Ah [18] 7

Tableau 1.2: Propriétés des principaux matériaux pour les cathodes 13

Tableau 1.3: Paramètres de maille et volume des structures olivines $LiFePO_4$ et $FePO_4$ [66] 16

Tableau 1.4: Précurseurs et capacités de décharge des poudres de C-$LiFePO_4$ synthétisées par réduction carbothermique [9, 94-97] 22

Tableau 1.5: Précurseurs et capacités de décharge des poudres de C-$LiFePO_4$ produites par synthèse hydrothermique [10, 11, 93, 101-105, 107, 108] 25

Tableau 1.6: Avantages et limitations des méthodes de synthèse pour la production industrielle de $LiFePO_4$ [118] 31

Tableau 2.1: Paramètres fixés par le projet APC pour la production de $LiFePO_4$ 37

Tableau 2.2: Précurseurs considérés dans le projet APC pour la production de C-LFP 38

Tableau 2.3: Distribution des coûts estimés pour la production de 10 000 tonnes de C-LFP/année pour les années 2013 et 2016 39

Table 4.1: Physical properties and cost of metal bath candidates 60

Table 4.2: Iron solubility limits in silver, calculated with FactSage ™ thermochemical software [43]. 62

Table 4.3: Tests performed to explore the Fe – Sn bath system. Measured final range molar fractions were determined by ICP analysis. 65

Table 4.4: Mass balances in the solidified LFP and in the metallic ingots for the tin bath tests ... 69

Table 4.5: Iron (Fe) mass balances for all tin tests 72

Table 4.6: Mass balances for the solidified LFP and the metallic ingots in the silver bath tests ... 76

Table 4.7: ICP results on the LFP phase for the best condition tin bath sample, the blank test, and for the silver bath exploration. 79

Table 4.8: Discharge capacities at 0.1 C (10 cycles) and lattice volume of the synthesized LFP samples 80

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Distribution estimée des coûts d'une cellule LIB typique de 100 Ah 5

Figure 1.2: Procédés de charge (gauche) et décharge (droite) d'une LIB 6

Figure 1.3: Structures cristallines des cathodes type $LiMO_2$ et $LiMn_2O_4$ [51] 14

Figure 1.4: Projection dans la direction [100] de la structure cristalline du $LiFePO_4$ [21] 16

Figure 1.5: Exemples de modèles pour le mécanisme de lithiation entre les phases de $LiFePO_4$ (triphylite) et $FePO_4$ (heterosite) a) Modèle de rétrécissement classique b) modèle de rétrécissement anisotropique [8]. 18

Figure 1.6: Réactions d'oxydation du carbone pour la réduction (Fe^{3+}/Fe^{2+}), calculés avec le logiciel thermochimique FactSage [99] 23

Figure 1.7: Étapes simplifiées pour la production de C-$LiFePO_4$ par les méthodes carbothermique, hydrothermique et par fusion [20, 118] 28

Figure 2.1: Synthèse par fusion du LFP à échelle laboratoire [120]. Les interactions LFP fondu – creuset génèrent des phases Fe_xP affectant la performance du produit. 35

Figure 2.2: Lingot de LFP avec des porosités en surface, conséquence de l'oxydation du creuset. 40

Figure 3.1: Procédé de flottation du verre fondu (Pilkington). À droite, rouleaux dentés pour déplacer le verre et contrôler son épaisseur. [130]. 45

Figure 3.2: Vue latérale du procédé de Pilkington. Détail du système de versement du verre fondu sur le bain d'étain [133]. 46

Figure 3.3: Synthèse par fusion avec l'approche du bain métallique. 49

Figure 4.1: (a) Synthesis of LFP at laboratory scale developed by Talebi-Esfandarani et al. [25]. Secondary phases and oxides originated by molten LFP – crucible interactions could be present in the solidified LFP structure. (b) Metallic bath approach, involving exchange reactions between the molten LFP and the bath. Oxide impurities are expected to accumulate in the bath (sink). 56

Figure 4.2: Ellingham diagram for the oxidation of selected metals. Calculations were developed with the FactSage™ thermochemical software [43]. 61

Figure 4.3: Calculated Fe – Sn phase diagram (FactSage™ thermochemical software [43]). The initial (charged), and final (estimated) molar compositions for the set of tin baths are represented respectively by blue and red symbols. 63

Figure 4.4: Initial configurations for the three approaches evaluated to load Fe^0 in the crucible for the Sn - Fe bath tests. 66

Figure 4.5: XRD patterns of the LFP samples synthesized with a tin (Sn) bath. Sample Sn-1100-10-S is presented later to be compared to the silver bath prepared sample (Ag-1100-0-0)...70

Figure 4.6: SEM images and molar compositions of selected regions for the LFP powders synthesized in trial Sn-1100-10-S following the Sn bath approach. Tin-rich secondary phases (white) were segregated from the olivine structure. 73

Figure 4.7: SEM images and point EDS locations of the tin ingot used as bath for the test Sn-1100-10-S 74

Figure 4.8: Sn content of the LFP phase (ICP) as function of the bath / molten LFP volume ratio 75

Figure 4.9: LFP – metal ingot solidified interphases for the tin (Sn-1100-10-S) and silver (Ag-1100-0-0) bath tests. 77

Figure 4.10: XRD patterns of LFP samples synthesized with a silver bath (above), with a tin bath (middle, the best test of the tin bath series) and without a metallic bath (below). 78

Figure 4.11: SEM images of the LFP powders synthesized in trial Ag-1100-0-0-1.8.....81

Figure 5.1: Approche d'auto-creuset pour la synthèse par fusion avec bain d'argent dans un four à induction. 91

Figure A.1: Système Fe – Ag (bain métallique).....103

Figure A.2: Système Sn – C (interaction bain – creuset) 104

Figure A.3: Système Ag – C (interaction bain – creuset) 105

Figure A.4: Système Sn – P (Solubilité du phosphore dans l'étain) [135].....106

Figure A.5: Système Ag – P (Solubilité du phosphore dans l'argent) [137].....107

Figure A.6: Précurseurs et perles d'étain pour les synthèses du LFP 112

Figure A.7: Lingots du LFP et de Sn pour le test Sn-1100-18-1.....112

Figure A.8: Creuset neuf chargé avec les précurseurs (gauche). Creuset avec le grafoil après la synthèse (droite), test Sn-1150-23-1 112

Figure A.9: Creuset neuf chargé avec les perles d'argent. Poudres de LFP et β-lactose. Poudres de C-LFP après la pyrolyse (revêtement de C) 113

Figure A.10: Courbes galvanostatiques pour les tests no-1100-0-0, Sn-1100-10-S, et Ag-1100-0-0 114

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

°C	Degrés Celsius
Å	Angströms
A, mA	Ampère, milliampère
Ag	Argent
Ah	Ampère-heure, unité de charge électrique
Al	Aluminium
Ar	Argon
B	Bore
BN	Nitrure de bore
C	Coulombs, Carbone
Cd	Cadmium
cm	Centimètre
Co	Cobalt
Cp	Capacité calorifique (ou thermique)
Cr	Chrome
C-rate	Courant électrique qui peut être emmagasiné ou fourni par la batterie
Cu	Cuivre
e^-	Électron
F	Constante de Faraday
Fe	Fer
Fe^0	Fer métallique
Fe^{2+}	Ions de fer à l'état d'oxydation 2+

Fe_2O_3	Oxyde ferrique
Fe^{3+}	Ions de fer à l'état d'oxydation 3+
g	Gramme
h	Heure
H	Hydrogène
HP	*High Purity*
ID	Diamètre interne
J	Joule
K	Kelvin, Potassium
kg	Kilogramme
kWh	Kilowatt-heure
L	Litre
Li	Lithium
Li^+	Ions de lithium 1+
M	Concentration molaire (mol/L), Métal
m	mètre
µm	micromètre
mAh	Milliampère-heure, unité de charge électrique
mg	Milligramme
mL	millilitre
mm	millimètre
Mn	Manganèse
N	Azote
Na	Sodium

NaCl	Chlorure de sodium
Nb	Niobium
Ni	Nickel
Ni-MH	Accumulateur nickel-hydrure métallique
nm	nanomètre
O	Oxygène
P	Phosphore
Pb	Plomb
pH	Potentiel hydrogène
ppm, ppb	Partie par million, partie par milliard
S	Siemens (conductivité électrique), Soufre
Si	Silicium
Sn	Étain
T	Température
Ti	Titane
UdeM	Université de Montréal
USD	Dollar des États-Unis
V	Vanadium
V	Volt
W	Tungstène (Wolfram)
Wh	Watt-heure
wt.%	Pourcentage en poids
Zn	zinc
ZO	Oxyde de zirconium

Zr	Zirconium
APC	*Automotive Partnership Canada*
BCC	Réseau cubique centré (*Body centered cubic*)
BCT	Réseau tétragonale centré (*Body centered tetragonal*)
C-LFP	C-$LiFePO_4$, phosphate de fer lithié revêtu en carbone
CMAT	CanmetMATÉRIAUX, Ressources Naturelles Canada
CRCT	Centre de Recherche en Calcul Thermochimique
EVs	Véhicules électriques
FCC	Réseau cubique à faces centrées (*Face centered cubic*)
HEV	Véhicule hybride électrique
ICP – AES	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*)
LFP	Phosphate de fer lithié, $LiFePO_4$
LIB	Batterie au lithium (*lithium-ion battery*)
SEM	Microscopie électronique à balayage (*Scanning electron microscopy*)
NAA	*Neutron Activation Analysis*
NMP	N-méthyl pyrrolidone
PHEVs	Véhicules électriques du type plug-in
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
TWA	Teneur limite d'exposition, mg/m^3 (*Time-weighted average*)
XRD (RDX)	Diffractométrie de rayons X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A. DIAGRAMMES DE PHASE DES SYSTÈMES SÉLECTIONNÉS 103

Annexe B. FICHES TECHNIQUES DES RÉACTIFS ET DU CREUSET DE GRAPHITE 108

Annexe C. PHOTOS DES SYNTHÈSES SÉLECTIONNÉES 112

Annexe D. COURBES GALVANOSTATIQUES (5e cycle à 0.1 C) 114

Annexe E. CARTOGRAPHIE (IMAGES SEM) des PAROIS INTERNES DU CREUSET, TESTS no-1100-0-0 et ag-1100-0-0 115

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La forte dépendance énergétique mondiale envers les combustibles fossiles soulève beaucoup de préoccupations concernant la contamination environnementale et le réchauffement de la planète. Les sources alternatives d'énergie (solaire, éolique, géothermique) se servent, entre autres, des systèmes de batteries rechargeables pour accumuler l'énergie et pour compenser leur caractère intermittent. Les moteurs électriques qui ont remplacé les moteurs traditionnels à combustion interne dans les véhicules électriques se servent aussi des batteries rechargeables (ou accumulateurs) pour convertir réversiblement l'énergie électrochimique emmagasinée en électricité.

La croissance du marché de petits appareils électroniques comme les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables, les tablettes, les caméras, etc. a motivé l'expansion commerciale des batteries rechargeables au lithium-ion (LIBs). Les développements faits sur les mécanismes d'intercalation ionique dans les matériaux actifs des cathodes, comme le $LiCoO_2$ [1], ont permis d'augmenter la capacité d'emmagasiner l'énergie dans des batteries plus légères et moins volumineuses. Avec le progrès atteint à cette échelle, la miniaturisation de petits appareils dotés des fonctions de plus en plus diversifiées a permis d'extrapoler l'utilisation des LIBs pour alimenter de gros appareils électriques, des machines portatives à moteur et aussi pour propulser les véhicules électriques (xEVs[2]) [2]. Cependant, le coût, la faible stabilité thermique et la toxicité du $LiCoO_2$ empêchent son utilisation dans ce type d'applications. Par contre, les précurseurs du $LiFePO_4$ sont abondants et présentent un faible coût. Le $LiFePO_4$ peut être synthétisé par diverses méthodes, il n'est pas toxique et il possède une stabilité thermique élevée, parmi d'autres avantages qui le soutiennent comme le matériau le plus prometteur pour les cathodes des batteries des xEVs. [3].

Bien que le prix des véhicules électriques reste encore très élevé en comparaison avec celui des véhicules à combustion interne, tandis qu'en 2005 les ventes mondiales étaient de l'ordre de

---

[2] Les xEVs regroupent trois types de véhicules, classés selon la source principale d'énergie qui utilisent. Les EVs, sont entièrement propulsés par énergie électrique; les véhicules hybrides électriques (HEVs), dotés d'un moteur à combustion interne qui alternativement charge une batterie rechargeable et les types plug-in (PHEVs), intermédiaires entre les catégories précédentes et dont la batterie est chargée par un réseau électrique externe.

quelques centaines de xEVs, 1.26 million de véhicules électriques ont été vendus en 2015, le double des unités vendues en 2014[3]. Presque 160 000 véhicules électriques ont été vendus aux États-Unis en 2016 (85 284 EVs et 74 049 HEVs), avec une augmentation de 38% par rapport aux ventes faites en 2015[4]. La durabilité à long terme de ce marché dépend fortement du prix de véhicule, très lié à la performance et aux coûts des batteries qui les propulsent [4-6]. Par rapport aux LIBs, leur prix par unité d'énergie accumulée a diminué de 1000 $/kWh en 2010 à 230 $/kWh en 2016 et si bien les pronostics indiquent qu'il sera encore réduit à 100 $/kWh en 2020, il reste encore très élevé si on le compare avec le prix moyen d'électricité résidentielle pour l'année 2017[5] (0.13 $/kWh).

Parmi les défis autres que réduire les prix des batteries imposés par l'industrie des xEVs, on trouve des densités d'énergie et des puissances élevées, une grande stabilité thermique pendant les cycles de charge et décharge, de bonnes performances à basse température, de hautes vitesses de recharge, une vie utile de 15 ans, et de la tolérance à la surcharge [5]. De gros efforts sont entrepris pour réduire les coûts de production des LIBs et pour satisfaire toutes ces conditions, principalement par l'optimisation des méthodes de fabrication des matériaux actifs des cathodes, dans le but de favoriser la commercialisation des xEVs [7, 8].

Le $LiFePO_4$ est fabriqué industriellement par réaction carbothermique [9], méthode directe de synthèse en phase solide avec des équipements à coût réduit, mais qui utilise des précurseurs coûteux et qui requiert des traitements thermiques et du mélange mécanique des précurseurs pendant de longues périodes de temps avec une grande consommation d'énergie. Une autre méthode de production industrielle de ce matériau est la réaction hydrothermique [10, 11], une voie de synthèse plus rapide, avec des réactions plus complètes grâce au milieu liquide dans lequel se déroule la réaction et qui permet un contrôle plus précis de la morphologie, la pureté et la taille de particule du produit. Néanmoins, cette méthode requiert de grandes installations et des équipements très coûteux à cause de la manipulation et de l'évaporation des solvants utilisés. La méthode de synthèse par fusion (*Melt-Synthesis Process* [12]) a été proposée par Gauthier et al. comme une

---

[3] https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Global_EV_Outlook_2016.pdf (25 juillet 2017)

[4] http://www.fleetcarma.com/ev-sales-usa-2016-final/ (10 février 2017)

[5] U.S. Energy Information Administration, https://www.eia.gov/analysis/, 13 mars 2017

option plus simple et moins coûteuse pour la conception d'un procédé de production industrielle du $LiFePO_4$. Cette méthode utilise une phase fondue des précurseurs pour développer une synthèse plus rapide et plus complète, en partant des produits de base (*commodities*) comme précurseurs plus économiques. En plus, grâce aux options de séparation en phase liquide ou pendant la solidification qu'elle offre, cette méthode est moins exigeante pour la pureté des précurseurs, ce qui malgré le coût de la fusion, est un avantage par rapport aux autres méthodes disponibles pour la production du $LiFePO_4$ à grande échelle.

Les propriétés électrochimiques, la pureté et la caractérisation des poudres synthétisées à échelle laboratoire par cette voie satisfont les demandes commerciales des fabricants de batteries. Cependant, l'utilisation des précurseurs impurs (à faible coût) à une plus grande échelle (pilote – industrielle) demande l'introduction des stratégies de purification plus efficaces dans le but d'optimiser la production des poudres de $LiFePO_4$.

Dans l'exploration des stratégies de purification, l'objectif de ce travail de recherche est d'évaluer l'utilisation d'un bain métallique[6] mis au fond du creuset comme route d'amélioration et de potentielle optimisation de la méthode par fusion. La possibilité de concevoir un procédé en continu et les options de purification qui offre le principe du bain métallique en partant des précurseurs à faible coût ont motivé cette modification. Il s'agit d'une première exploration pour la production par lots à échelle laboratoire de cette stratégie de purification dans le but de produire des poudres de $LiFePO_4$ revêtues de carbone (C-$LiFePO_4$) de pureté élevée et de haute performance en utilisant des précurseurs de fer à faible coût et les mêmes conditions expérimentales établies dans la synthèse par fusion à échelle laboratoire.

1.1 Les Batteries au Lithium-ion (LIB)

Une batterie au lithium-ion (LIB) [13] est une unité qui convertit réversiblement l'énergie électrochimique emmagasinée dans les matériaux actifs qu'elle contient en travail électrique. Cette conversion est faite grâce au transport d'électrons et à la diffusion des ions Li^+ qui sont insérés de

---

[6] Le principe d'un bain métallique est mondialement standardisé pour la production en continu du verre plat (procédé Pilkington), avec des épaisseurs très contrôlées et de surfaces bien polies pour l'industrie automobile et de la construction.

façon réversible dans les électrodes pendant les réactions d'oxydation-réduction qui s'y déroulent. Les LIBs contiennent plusieurs cellules branchées en série ou en parallèle pour fournir le voltage et la capacité requis. Par exemple, plus de 80 cellules sont nécessaires pour le cas d'une batterie d'un véhicule électrique.

Chaque cellule est composée de deux électrodes (une anode et une cathode), un séparateur et un électrolyte non aqueux. La performance d'un LIB dépend de tous ces composants, mais le facteur qui limite le plus la vitesse de diffusion ionique est la capacité spécifique (possibilité d'insertion réversible des ions Li^+) très réduite des cathodes [8]. L'optimisation des propriétés électrochimiques vise à minimiser la masse de la cathode, le poids de la batterie et son coût [14]. Le coût estimé des cathodes pour une LIB typique représente environ 24% du coût total de la batterie et 54% du coût de ses composants (Figure 1.1).

Comparées avec les batteries rechargeables au nickel-cadmium (Ni-Cd) et à hydrure métallique de nickel (Ni-MH), les LIB offrent des densités d'énergie de 2 à 3 fois plus grandes et des tensions de décharge plus élevés (jusqu'à 150 Wh/kg et 4V/cellule), un excellent comportement pendant les cycles de charge et décharge [15], avec une durabilité au cycle plus prolongée, sans aucun effet de mémoire, et une vitesse d'autodécharge très basse [16, 17]. Comme conséquence de ces avantages, les LIB occupent moins d'espace et pèsent moins, conditions indispensables pour le stockage d'énergie des xEVs.

1.2 Fonctionnement d'une LIB

Lorsque la cellule est en étape de charge, une réaction d'oxydation se déroule dans la cathode, en libérant des électrons (Figure 1.2). Pour y arriver, des matériaux avec des potentiels standards de réduction élevés (positives), comme le $LiCoO_2$, sont choisis pour cette composante. La force motrice de ce transfert d'électrons est une source électrique externe qui extrait les électrons de la cathode et en passant par un circuit extérieur, les transfère vers l'anode. Les anodes sont composées par des matériaux avec de bas potentiels standard de réduction (négatifs), comme le graphite, afin de favoriser la réaction de réduction qui s'y déroule. Simultanément, les ions Li^+ se déplacent dans le même sens, mais le transport est fait internement à travers l'électrolyte (un sel de lithium, comme le $LiPF_6$, dissous dans un mélange de solvants organiques) [15]. Ce transport demande une conductivité ionique très élevée, mais une très faible conductivité électrique afin d'éviter le court-

circuitage de la cellule. Étant donné que le lithium réagit violemment avec l'eau, l'utilisation d'un électrolyte non aqueux est impérative.

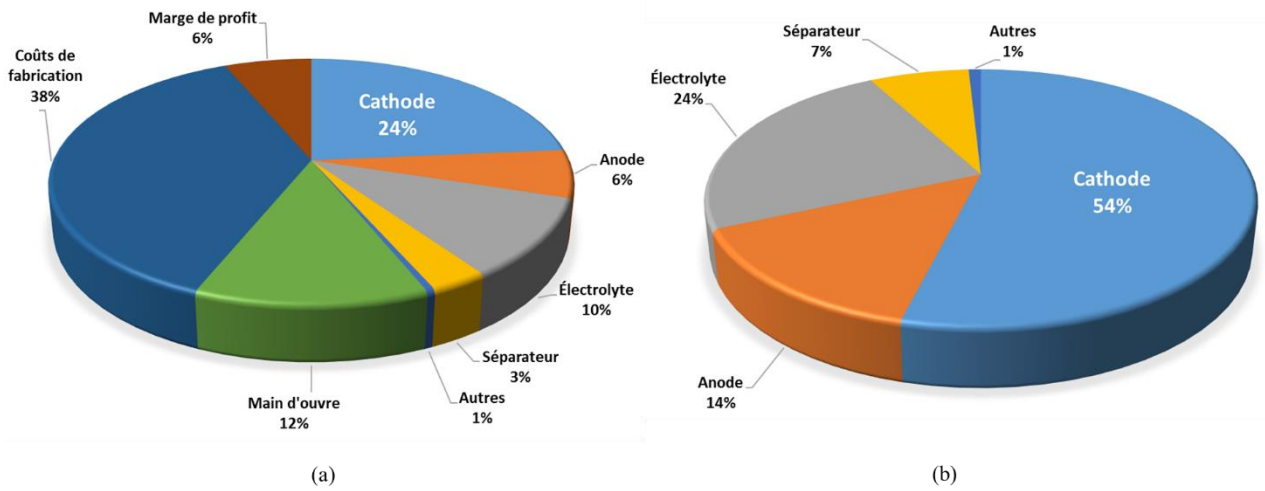


Figure 1.1: Distribution estimée des coûts d'une cellule LIB typique de 100 Ah

(a) Distribution du coût total, (b) distribution des coûts des composants [18]

Les électrodes sont isolées par un séparateur polymérique, assez poreux pour permettre l'échange des ions Li^+ entre eux, mais qui doit empêcher le passage des électrons. Avec ce transfert électrochimique, l'énergie électrique externe est emmagasinée dans la batterie en forme d'énergie chimique dans la cathode et dans l'anode, avec des potentiels chimiques différents. Les potentiels chimiques des ions Li^+ dans l'anode sont plus élevés que dans les cathodes, ce qui garantit la réversibilité du processus [8]. Pendant la décharge, les électrons se déplacent par le circuit externe de l'anode vers la cathode en fournissant du travail électrique et les ions de Li^+ retournent de l'anode vers la cathode par voie de l'électrolyte. Comme précisé dans la section précédente, la vitesse d'insertion et d'extraction des ions Li^+ est l'étape qui limite la performance d'une LIB.

Pour le cas général avec du $LiCoO_2$ comme matériau pour la cathode et du graphite pour l'anode, les réactions chimiques à l'état solide qui se déroulent pendant la décharge dans les électrodes peuvent être représentées par les demi-réactions [19]:

$$Cathode: \quad Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2 \qquad (1)$$

$$Anode: \quad Li_xC_6 \rightarrow +xLi^+ + xe^- + C_6 \qquad (2)$$

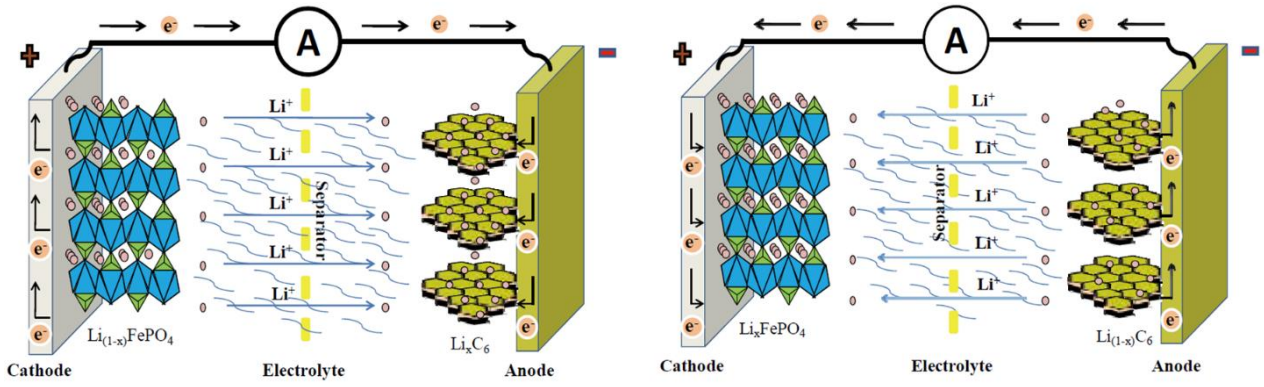


Figure 1.2: Procédés de charge (gauche) et décharge (droite) d'une LIB

($LiFePO_4$ comme matériau pour la cathode) [20]

« x » étant la quantité des ions amovibles réversiblement de la cathode. Pour la réaction globale, avec dé-lithiation complète de la cathode (x = 1), on a :

$$Globale: \quad LiC_6 + CoO_2 \rightarrow C_6 + LiCoO_2; \quad E = 3.7\,V \text{ à } 25°C \qquad (3)$$

Avec une capacité de 150 mAh/g et une énergie spécifique de 200 Wh/kg [21], ce sont les matériaux pour les électrodes qui ont conformé la première génération des LIBs.

1.3 Performance d'une LIB

La performance d'une batterie peut être définie par différents paramètres, parmi d'autres, l'énergie spécifique, l'énergie volumétrique, la capacité spécifique, le comportement pendant les cycles et la vitesse de charge/décharge. L'énergie spécifique indique la quantité d'énergie qui peut être accumulée réversiblement par unité de masse de batterie (Wh/kg) ou par unité de volume (Wh/L). Comme la masse de la matière active de la cathode correspond à environ 41% du poids de la LIB et à 50% du coût de ses composants (Tableau 1.1), une augmentation significative de l'énergie spécifique de cette matière active a un grand impact sur la masse et le coût de la batterie, deux des défis techniques plus importants pour les applications à grande échelle des LIBs [6]. La capacité

spécifique (quantité de charge qui peut être emmagasinée réversiblement (Ah/kg) ou (Ah/L)) est un autre paramètre pour évaluer la performance d'une LIB. Les traitements de réduction de taille des particules et de revêtement avec carbone[7] appliqués sur les poudres de $LiFePO_4$ diminuent la masse volumique tassée des particules (*Tap densities*) en dessous des valeurs des autres cathodes [22], avec moins de 1000 kg/m^3 pour le $LiFePO_4$ versus 2600 kg/m^3 pour les poudres commerciales de $LiCoO_2$. De basses masses volumiques tassées entrainent une diminution de l'énergie spécifique, ce qui implique des masses de composantes de la batterie plus élevées et une augmentation du coût de la batterie.

Tableau 1.1: Distribution estimée des masses et des coûts des composantes d'une cellule LIB typique de 100 Ah [18]

Composant	Masse, g	% en poids	% du coût total
Cathode (sec)	1611	47	54
Matière active	1409	41	50
Liant	93	2.7	
Al	63	1.8	
Carbone	46	1.4	
Anode (sec)	785.2	23	14
Graphite	564	16	
Liant	70	2.0	
Cu	152	4.4	
Électrolyte	618	18	24
Séparateur	61	1.8	7
Autres	358	10	1

La densité d'énergie (Wh/kg) peut être calculée en multipliant la capacité spécifique (Ah/kg) par la tension opérationnelle de la cellule (V). Des tensions opérationnelles élevées augmentent la densité d'énergie, mais les risques de dégradation de l'électrolyte (par réaction avec les électrodes) sont aussi plus grands.

[7] Ces traitements sont expliqués dans les sections suivantes.

Le comportement pendant les cycles est déterminé par le nombre des cycles de charge/décharge (réversibilité du processus d'insertion/extraction des ions Li^+) avant que les pertes d'énergie de la batterie l'empêchent de soutenir l'appareil qui en dépend.

La performance d'une LIB peut aussi être mesurée selon la quantité de courant électrique, C-rate (mA ou A), que la batterie peut emmagasiner/fournir. Par exemple, 1C indique que la batterie sera complètement déchargée en fournissant sa capacité maximale (théorique) dans 1h. Pour un courant opérationnel de xC, la capacité maximale sera obtenue après ($1/x$) h. Généralement, une LIB utilisée pour les appareils portatifs est chargée complètement dans 1-4 h, tandis que celles des xEVs ont besoin de périodes de temps plus longues, voire toute une nuit, pour arriver à une pleine charge, ce qui lui confère environ 150 km de route jusqu'à la prochaine recharge. La réduction du temps de recharge pour ce type d'application, étant un facteur qui détermine la commercialisation des LIBs, est un important champ de recherche financée par les fabricantes de xEVs [23].

1.4 Les matériaux pour les électrodes d'une LIB

Depuis son développement commercial dans les années 90 par la compagnie Sony ($LiCoO_2$ comme matériau actif pour la cathode et l'anode en carbone [1]), les LIBs sont la source préférée d'énergie pour les appareils portatifs, la téléphonie cellulaire, les ordinateurs portables et les caméras. Les fonctionnalités de plus en plus diversifiées de ces appareils demandent des batteries de plus en plus efficaces [21] et malgré les progrès considérables dans la performance des LIBs, leur utilisation dans les applications qui demandent une puissance élevée, comme les xEVs, reste encore limitée en raison de son faible taux de charge/décharge, de son prix élevé et de leur instabilité à condition de pleine charge [17, 24].

Historiquement, la première LIB rechargeable a été conçue en 1976 par Whittingham [13] avec une cathode conformée par des couches de TiS_2 et l'anode par Li métallique. Cette configuration présentait des problèmes de formation des dendrites de lithium et de sécurité lors du cycle. Les dendrites de lithium peuvent pénétrer dans le séparateur et générer des courts-circuits entre les électrodes [16]. Dans la même année, Besenhard a proposé d'intercaler réversiblement des ions de Li^+ entre des anodes de graphite de structure stratifiée et des cathodes d'oxydes [25]. Le $LiCoO_2$ stratifié, introduit par Goodenough en 1981 comme cathode avec des énergies et des tensions très élevées, a été repris par Yoshino en 1987 pour concevoir un prototype de LIB avec des anodes en graphite [26]. Basé sur des composés permettant le stockage des ions Li^+ dans les électrodes et sur

la stabilité des électrodes à l'air, le travail de Goodenough a assuré la production à grande échelle des LIBs au début des années 1990. D'ailleurs, l'évolution des électrodes basées sur des matériaux d'intercalation ou d'insertion des ions Li^+ pouvant subir beaucoup de cycles de charge et de décharge sans éprouver des pertes importantes de capacité a propulsé le succès des LIBs [27].

1.4.1 Les matériaux pour les anodes

Les matériaux actifs des anodes sont composés par des métaux de transition ou bien par des éléments non métalliques. À basse tension, les ions Li^+ peuvent s'insérer dans les matériaux actifs des anodes par mécanismes d'intercalation, par formation d'alliages ou par des réactions de conversion [28]. Malgré le fait que les capacités de stockage des ions Li^+ des matériaux des anodes sont plus de deux fois celles des matériaux des cathodes, il y a des problèmes de polarisation de la cellule et des irréversibilités lors du premier cycle qui limitent leurs applications.

Les batteries primaires (non rechargeables) avec des anodes au lithium métallique et des électrolytes non aqueux ont été développées au début des années 1970, basés sur l'élevée capacité spécifique (3860 mAh/g) et sur la facilité pour libérer les électrons du lithium métallique. Malheureusement, cette option a généré des problèmes de court-circuitage et des risques d'explosion, dus à la formation des dendrites et des dépôts de poudres de lithium sur la surface de l'anode lors de la recharge [28]. Le remplacement du lithium par les matériaux carbonés (graphite) comme matériau actif pour les anodes [1] a augmenté la sécurité d'opération et réduit leurs coûts. Malgré la plus petite capacité spécifique du graphite, grâce à son bas coût, sa disponibilité et sur les possibilités de modifier sa structure pour maximiser la capacité de stockage d'ions Li^+, le graphite est le matériau le plus utilisé comme anode des LIBs pour les xEVs [5].

La connaissance du processus de lithiation dans les différents matériaux carbonés a contribué à la recherche sur la modification de leur structure [29, 30]. Parmi ces modifications, on trouve des améliorations dans les mécanismes de réaction, des fonctionnalités en surface, des structures avec grande surface et excellente conductivité électrique (nanotubes, les fluorènes, les graphènes [31]). Dans le cas des alliages constitués par une matrice de carbone avec des éléments dopants (Si, P, S, B) [32], le bore, par exemple, se dissout dans la matrice graphitique, favorise la diffusion des atomes de C, améliore la cristallinité du carbone et augmente la capacité d'emmagasiner les ions Li^+ [33]. D'autres modifications structurales incluent l'élimination superficielle des groupes

fonctionnels qui affectent négativement l'insertion ionique (comme le groupe –OH) et aussi l'utilisation des mélanges carbonés, comme les cokes graphitiques et les graphites durs.

Le mécanisme d'insertion des ions Li^+ dans l'anode dépend de la structure et la morphologie spécifique du matériau actif [34]. Dans le cas du graphite, les ions s'insèrent pendant la charge (Figure 1.2, gauche), en formant une séquence périodique de couches intercalées (Li^+ – graphite – Li^+). La première couche est saturée en lithium (LiC_6), avec une capacité spécifique égale à la valeur théorique (372 mAh/g). Pour les autres couches, l'intercalation ionique est modélisée lors qu'on considère le sens inverse de la réaction (2).

Selon les solvants utilisés pour l'électrolyte, des réactions irréversibles pendant la première charge peuvent décomposer partiellement l'électrolyte et générer une couche passive à l'interface anode-électrolyte. Une épaisseur contrôlée de cette couche protège les sites actifs de l'anode et empêche la dégradation de l'électrolyte pendant la vie utile de la batterie, en améliorant sa performance et sa stabilité [5, 28]. Par contre, la formation non contrôlée de cette couche peut entrainer la dégradation de la capacité d'intercalation des ions Li^+ de la cathode [3].

Dans la pratique, on utilise des graphites naturels ou synthétiques pour les matériaux actifs des anodes des LIBs. Les graphites naturels sont des excellents matériaux à cause de son bas coût et à son potentiel plat, son efficience coulombique et sa capacité relativement élevés (300 – 350 mAh/g). Parmi les désavantages, le caractère anisotropique de la déposition des flocons de graphite naturel affecte l'insertion des ions Li^+, car ils doivent se diffuser dans une direction perpendiculaire à la direction du débit de courant [35].

Les graphites synthétiques possèdent les mêmes propriétés des graphites naturels ajoutées à des densités d'énergie et puretés élevées et à la grande variété de structures appropriées pour l'insertion des ions de Li^+. Cependant, ces matériaux sont plus coûteux à cause des traitements thermiques à haute température requis pour les précurseurs (~ 3000°C) et leur capacité est légèrement inférieure à celle des graphites naturels [29]. Exemples des graphites synthétiques sont les structures graphitiques, les structures en nanotubes et en nanofibres de carbone [36] et le plus répandu avec plus du 70% du marché des téléphones cellulaires, le graphite massif artificiel, développé par Hitachi Chemical Co. Ltd en Japon [37]. La structure de ce dernier est formée par des canaux très minces au but de faciliter le mouvement des ions Li^+ à travers l'anode et leur accès à l'électrolyte.

1.4.2 Les matériaux pour les cathodes

Les cathodes sont formées par des structures cristallines lithiées, aussi appelées composés d'intercalation, qui doivent permettre l'insertion réversible des ions Li^+ dans des positions préétablies selon la configuration de la structure hôte. L'extraction réversible de ces ions implique des changements du volume de la structure (rétrécissement/expansion), motivés par les réactions de réduction et d'oxydation qui s'y déroulent. La stabilité structurale de la cathode dépend de ces changements de volume.

Même si la première génération des LIBs, constituées par des cathodes de $LiCoO_2$ et du graphite comme anode, a doublé les densités d'énergie fournies par les batteries rechargeables au nickel, des améliorations importantes dans les matériaux des cathodes sont requises pour leur utilisation dans les xEVs [38]. Parmi ces améliorations, on trouve des densités d'énergie et des puissances plus élevées, des coûts de production plus compétitifs, des plus longues durées de vie et l'élimination des risques d'explosion présentés par les cathodes au $LiCoO_2$.

Les matériaux actifs pour la cathode doivent avoir un potentiel redox élevé, permettre facilement l'insertion réversible des ions sans générer de gros changements du volume de la structure cristalline, avoir une haute conductivité électrique et ionique, une pureté élevée et ils doivent être insolubles dans l'électrolyte. En plus, ces matériaux doivent être faciles à fabriquer et ils ne doivent pas être coûteux ou toxiques [38, 39]. Les principaux obstacles à surmonter sont la très faible diffusion des ions Li^+, la conductivité électrique très réduite et les prix élevés. Les matériaux actifs pour les cathodes se classifient en des oxydes stratifiés, des spinelles et des olivines.

1.4.2.1 Les oxydes stratifiés

Composés du type $LiMO_2$ (M = V, Cr, Co, Mn, et Ni), avec structure bidimensionnelle constituée par un octaèdre oxygène-métal et des atomes de Li dans les sites interstitiels, dont le $LiCoO_2$ [40]. (Figure 1.3). En général, les oxydes stratifiés peuvent fournir des capacités élevées lors qu'ils travaillent à haute tension, avec des densités d'énergie très compétitives. Le lithium peut être inséré de façon réversible dans ce type de cathode à un potentiel d'autour 4.0 V/Li, mais son extraction et les capacités pratiques sont limitées par des aspects de stabilité structurale, en réduisant la performance du matériau actif. Pour la plupart des cathodes stratifiées utilisées commercialement dans les LIBs, il reste encore des préoccupations concernant l'emballement thermique causé par la

réactivité et la dégradation de l'électrolyte, avec risques d'explosion, principalement sur conditions de surcharge de la batterie [41]. Par contre, la combinaison de plusieurs métaux de transition (Co/Ni ou Ni/Co/Mn) augmente la capacité de la cathode à 180 mAh/g [42, 43]. La stœchiométrie de ces métaux de transition peut influencer la conductivité électrique, la stabilité lors de l'extraction des ions Li^+ et la performance pendant les cycles [34].

Parmi les cathodes stratifiées, le $LiMnO_2$ a une capacité théorique élevée (285 mAh/g), un bas prix et il est inoffensif pour l'environnement. Néanmoins, il requiert des techniques de fabrication plus compliquées et coûteuses que le $LiCoO_2$ et la capacité décroit d'environ 50% de la valeur théorique après le premier cycle de charge/décharge [44].

Le $LiCoO_2$ des cathodes des LIBs est synthétisé par des réactions à l'état solide à des températures plus grandes que 800°C. Un traitement thermique additionnel à 900°C est requis afin d'assurer la réactivité et le contact chimique des précurseurs [45, 46]. Alternativement, le $LiCoO_2$ est aussi synthétisé par méthodes de sol-gel, par combustion, par formation des complexes, par réaction hydrothermique et par micro-ondes, procédés qui augmentent les coûts, mais qui permet de contrôler plus finement la taille des particules afin d'optimiser le comportement électrochimique de ce matériau. Le $LiCoO_2$ est stable à l'air et sa capacité théorique à pleine charge est de 274 mAh/g, mais dans la pratique elle descend à environ 140 mAh/g (Tableau 1.2) afin de ne pas compromettre la stabilité structurale par l'extraction des ions Li^+[8].

Dans sa structure, les couches de CoO_2 ne sont pas affectées par l'extraction du lithium et la réaction (1) peut être considérée comme une transformation entre une phase lithiée ($LiCoO_2$) et une autre partiellement de-lithiée ($Li_{(1-x)}$ CoO_2). La quantité amovible x des ions est typiquement inférieure à 0.5 [47]. Les principaux désavantages du $LiCoO_2$ sont sa faible stabilité thermique, la toxicité et le prix élevé du cobalt (60.9 USD/kg en 2017[8]), et l'extraction limitée des ions Li^+ de sa structure, aspects qui empêchent son utilisation pour les LIBs destinées à la propulsion des xEVs.

Le cobalt occupe le 32e rang en abondance dans la croûte terrestre et il est normalement exploité comme sous-produit des mines de nickel ou de cuivre. Les réserves mondiales de cobalt sont de 7 millions de tonnes métriques avec une production minière de 123 000 tonnes métriques pour

---

[8] http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/ (17 septembre 2017)

l'année 2016[9]. Afin d'accumuler les 40 kWh requis pour propulser un xEV, on a besoin d'une LIB de 250 kg, dont 90 – 120 kg correspondent au poids de la cathode. Le poids du cobalt dans la cathode varie entre 15 kg lorsqu'il est utilisé dans des systèmes de métaux de transition ternaires [43] et 50 kg lorsque la cathode est pure $LiCoO_2$, valeurs qui limiteraient la production mondiale des LIBs pour soutenir la demande de véhicules électriques (1.26 million vendus en 2016).

Tableau 1.2: Propriétés des principaux matériaux pour les cathodes

Cathode	Voltage (V)	Capacité théorique (mAh/g)	Capacité pratique (mAh/g)	Conductivité électrique (S/cm) [48, 49]
$LiCoO_2$	3.5 – 4.5	274	130 - 150	~ 10^{-3}
$LiMnO_2$	3	285	170 - 220	
$LiMn_2O_4$	4	148	110 - 120	~ 2.5 x 10^{-5}
$LiFePO_4$	3.4 – 3.5	170	160 - 165	~ 10^{-9} – 10^{-10}

1.4.2.2 Les cathodes de structure spinelle

Dans les composés avec structure cubique spinelle, comme le $LiMn_2O_4$ (Figure 1.3), les octaèdres oxygène-métal partagent une arête, les atomes de Li occupent les sites interstitiels tétraédriques (8a), le manganèse occupe les sites octaédriques (16d) et les autres sites octaédriques (16c) sont vacants. Dans la structure cubique spinelle, les ions Li^+ suivent une diffusion tridimensionnelle [50] en passant d'un site tétraédrique à un site octaédrique voisin vacant et après ils passent à un autre site tétraédrique, formant une séquence de diffusion 8a – 16c – 8a. L'intercalation des ions Li^+ est faite à un potentiel de 4.1 V/Li. Pour la synthèse, des sels de manganèse, de lithium et d'autres sels métalliques sont utilisés comme précurseurs à 750°C dans l'air, en produisant un matériau économique, non toxique et avec capacité théorique de 148 mAh/g.

[9] https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2017-cobal.pdf (3 février 2017)

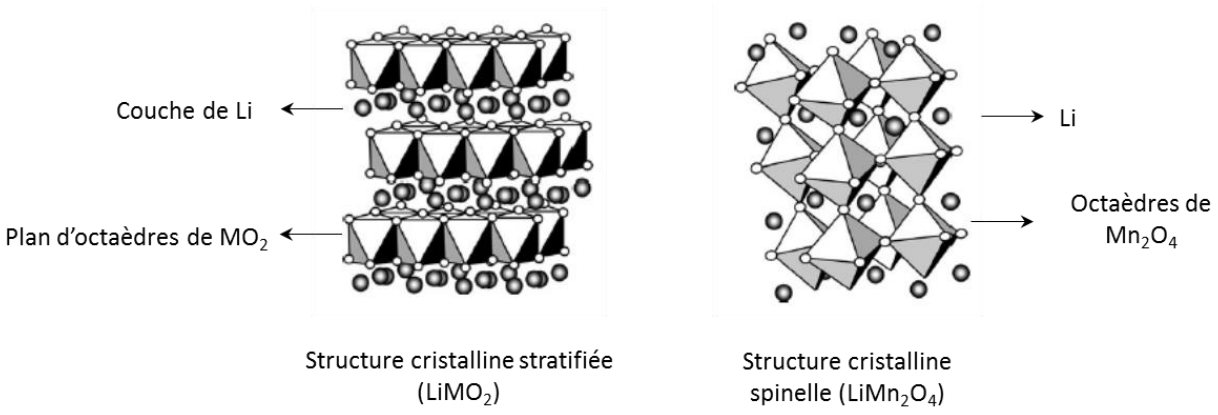


Figure 1.3: Structures cristallines des cathodes type $LiMO_2$ et $LiMn_2O_4$ [51]

La réaction d'oxydoréduction d'un cycle de charge/décharge (Mn^{3+}/Mn^{4+}) implique une transformation entre les phases spinelle cubique et une structure tétragonale type NaCl ordonnée avec un changement de 6.4%, ce qui affecte la stabilité structurale et la performance de ce matériau [50]. D'autres aspects qui affectent la performance sont la stœchiométrie, la teneur en oxygène, la taille et la morphologie des grains. Les séquences prolongées de cycles dans la région des 4V vs. Li/Li+ génèrent un épuisement drastique de la capacité du $LiMn_2O_4$. Cet épuisement est accéléré à des températures élevées à cause de la dissolution des ions Mn^{3+} dans l'électrolyte [52]. Afin d'améliorer sa capacité et de stabiliser sa structure, le Mn peut être partiellement remplacé par d'autres cations comme Co, Ni, Fe, Zn ou Al [53, 54].

1.4.2.3 Les olivines

Dans les années 90, Goodenough [55, 56] a introduit l'utilisation de phosphates polyanioniques pour augmenter le potentiel redox des métaux de transition comme le fer (Fe^{3+}/Fe^{2+})[10] et favoriser l'insertion réversible des ions Li^+ dans la structure de la cathode. Cet effet a été étudié pour différents phosphates de fer comme le $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, le $LiFeP_2O_7$, le $Fe_4(P_2O_7)_3$ et le $LiFePO_4$

[10] À différence du cobalt, les sources de fer sont très économiques. En plus, le fer est le quatrième élément en abondance sur la croute terrestre et son utilisation ne représente aucun problème environnemental.

(triphylite), en étant ce dernier le matériau le plus performant pour l'utilisation comme cathode des LIBs [57].

Dans la structure des phospho-olivines, avec cellule unitaire orthorhombique du type $LiMPO_4$ (M = Co, Mn, Fe ou Ni), les atomes d'oxygène font des liaisons covalentes très fortes avec les ions P^{5+} et forment des polyanions tétraédriques PO_4^{3-} [58] en stabilisant le réseau tridimensionnel. Ainsi, les risques de combustion ou de décomposition thermique liés à la libération de l'oxygène, assez fréquents dans le cas du $LiCoO_2$ [59], sont minimisés et la structure tridimensionnelle devienne thermique et chimiquement très stable. En opposition au $LiCoO_2$ qui commence à se décomposer à 250°C, le $LiFePO_4$ est stable jusqu'à 400°C [60]. Cependant, les fortes liaisons covalentes de l'oxygène sont aussi les responsables de la faible conductivité électrique (10^{-9} S/cm) et de la très basse diffusivité ionique (10^{-13} – 10^{-16} cm^2/s) de ce matériau [61].

1.5 Le $LiFePO_4$ comme matériau actif pour les cathodes des LIBs

Le $LiFePO_4$ (capacité théorique de 170 mAh/g et haute tension du couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} à 3.45 V vs. Li^+/Li) [62] a attiré la attention de la recherche scientifique comme matériau actif pour les cathodes des LIBs, supportée par l'abondance de ses précurseurs, son faible coût, la flexibilité et la variété des méthodes de fabrication, son caractère non toxique, sa stabilité thermique élevée, le faible épuisement de sa capacité et le grand nombre de cycles de charge/décharge pendant sa vie utile [63, 64]. En plus, il offre une capacité pratique très proche de la valeur théorique (Tableau 1.2) sous une grande plage de températures d'opération (-20 à 70°C) [63]. En considérant les propriétés et les avantages du $LiFePO_4$ par rapport aux autres candidats, ce produit est reconnu comme le plus prometteur pour les cathodes des batteries des xEVs [3]. Les principaux désavantages de ce matériau sont sa très faible conductivité ionique et principalement sa très basse conductivité électrique [65], propriétés sur lesquelles se concentrent les efforts d'optimisation au but de favoriser son utilisation commerciale pour les applications importantes.

Dans la structure cristalline orthorhombique de l'olivine $LiFePO_4$ (a = 10.329 Å, b = 6.009 Å, et c = 4.695 Å), groupe d'espace *Pnma* [56], les atomes de P occupent des sites tétraédriques 4c, tandis que le Fe et le Li occupent des sites octaédriques 4c et 4a, identifiés comme M2 et M1, respectivement. La structure est composée par des tétraèdres de PO_4, des octaèdres déformés de FeO_6, liés par des coins partagés sur le plan *bc*, et des octaèdres de LiO_6 qui forment des chaînes

avec des arêtes partagées sur l'axe *b* (Figure 1.4). Chaque octaèdre FeO_6 a des arêtes en commun avec deux octaèdres de LiO_6 et avec un tétraèdre de PO_4 [66]. Parmi les composés polyanioniques des structures olivines, les octaèdres sont plus interconnectés, ce qui explique la grande stabilité de cette configuration.

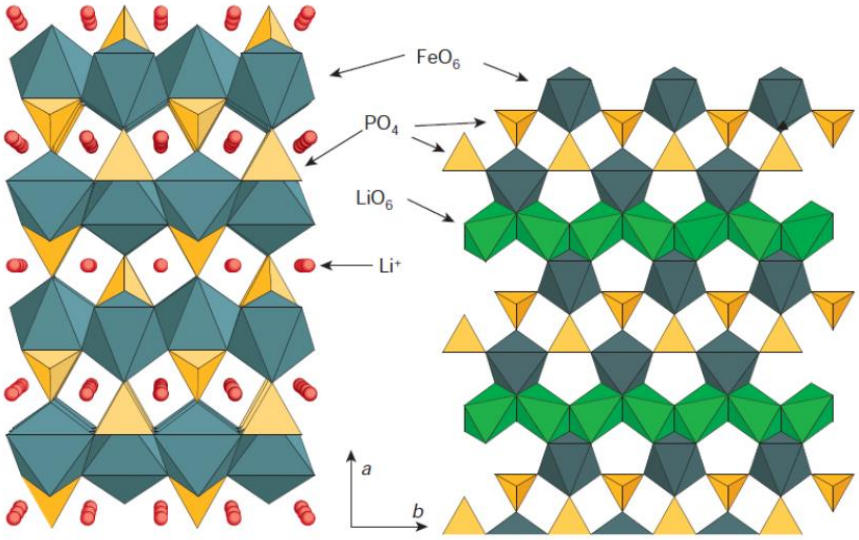


Figure 1.4: Projection dans la direction [100] de la structure cristalline du $LiFePO_4$ [21]

Pendant l'étape de charge, les ions de Li^+ sont extraits du $LiFePO_4$ triphylite (fer à l'état d'oxydation 2^+) pour produire du $FePO_4$ heterosite (fer à l'état 3^+). La transformation de phase générée par l'extraction de ces ions entraine une légère modification dans les paramètres de maille (Tableau 1.3) avec une diminution de 6.8% dans le volume et une augmentation de 2.6% de la masse volumique de la cellule [67]. Cette légère variation du volume pendant la de-lithiation explique la grande stabilité structurale et la durée de vie prolongée des cathodes de $LiFePO_4$ [68].

Tableau 1.3: Paramètres de maille et volume des structures olivines $LiFePO_4$ et $FePO_4$ [66]

Structure	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Volume (Å^3)
$LiFePO_4$ (triphylite)	10.329	6.009	4.695	291.384
$FePO_4$ (heterosite)	9.810	5.790	4.780	271.504

1.5.1 Calcul de la capacité théorique du $LiFePO_4$

La capacité théorique spécifique (mAh/g) de la matière active des électrodes est calculée en se basant sur les réactions électrochimiques impliquées. Par exemple, si pendant l'opération de charge tous les ions de Li^+ sont théoriquement extraits de la cathode selon la demi-réaction :

$$LiFePO_4 \leftrightarrow Li^+ + e^- + FePO_4 \qquad (4)$$

La capacité théorique spécifique peut être estimée selon :

$$C_{spécifique\ théorique} = \frac{x\,F}{n\,M} \qquad (5)$$

$$= \frac{(1)\left(96485\,\frac{C}{mol}\right)}{(1)\left(157.76\,\frac{g\ de\ LFP}{mol}\right)}\left(\frac{1\,A.s}{1\,C}\right)\left(\frac{1h}{3600\,s}\right)\left(\frac{1000\,mAh}{1\,Ah}\right)$$

$$C_{spécifique\ théorique,\ LFP} = 170\,mAh/g\ de\ LFP$$

Où « x » est le nombre de moles d'électrons transférés dans la réaction, F est la constante de Faraday, n est le nombre de moles de la matière active d'électrode avec une masse molaire M. Pour mesurer la capacité spécifique réelle d'une batterie, il faut considérer pas seulement l'interaction entre les deux électrodes, mais aussi les autres composantes de la batterie. Pour ces raisons, la capacité spécifique mesurée est toujours plus petite que les valeurs théoriques calculées par l'équation (5). Dans la pratique, la phase triphylite ne peut pas être complètement dé-lithiée lors de la charge et seulement x moles des ions Li^+ sont effectivement extraites pour former l'hétérosite $FePO_4$ selon la réaction (6). La même limitation se présente pendant la décharge, selon la réaction (7) :

$$LiFePO_4 \rightarrow x\,Li^+ + x\,e^- + Li_{(1-x)}FePO_4 \qquad \text{(Charge)} \qquad (6)$$

$$x\,Li^+ + x\,e^- + Li_{(1-x)}FePO_4 \rightarrow LiFePO_4 \qquad \text{(Décharge)} \qquad (7)$$

Sous conditions d'opération pratiques, la valeur de x est de 0.6 à 0.7 moles de Li par mol de $LiFePO_4$ [69]. Cette faible diffusion ionique, étudiée par différents modèles (Figure 1.5) [8, 69], est une conséquence du transfert ionique difficile entre les deux phases [56]. L'étude des mécanismes d'insertion/extraction des ions est un outil fondamental pour l'optimisation des propriétés électrochimiques des cathodes. Dans le $LiFePO_4$, ces mécanismes dépendent de la taille des particules, de la méthode de synthèse et des revêtements de surface [70].

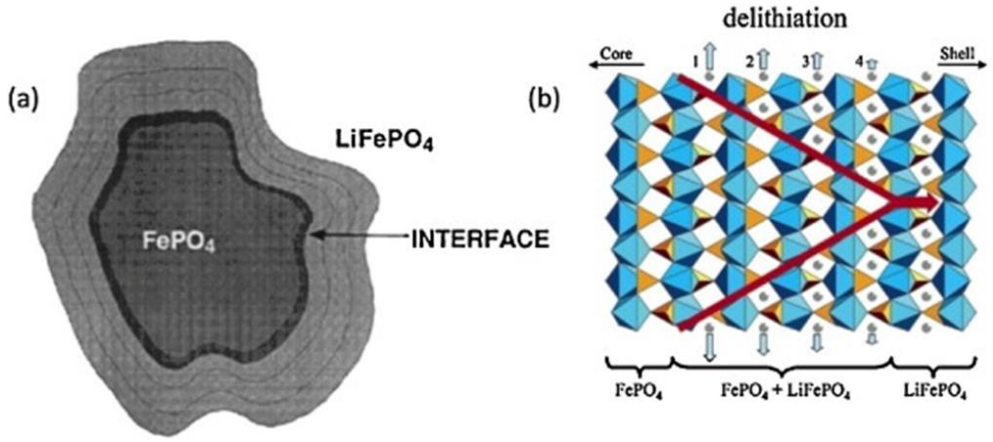


Figure 1.5: Exemples de modèles pour le mécanisme de lithiation entre les phases de $LiFePO_4$ (triphylite) et $FePO_4$ (heterosite) a) Modèle de rétrécissement classique b) modèle de rétrécissement anisotropique [8].

Dans la structure de ce matériau, le mouvement des ions Li^+ est limité par le caractère unidimensionnel des canaux de diffusion dans la direction [010], qui peuvent être bloqués par des défauts du type antisite et aussi par les impuretés [67, 71]. Plusieurs stratégies ont été développées pour améliorer la très faible conductivité ionique (10^{-13} – 10^{-16} cm^2/s) et principalement la conductivité électrique réduite (10^{-9} S/cm) afin d'augmenter la commercialisation du $LiFePO_4$ pour les gros appareils. Par exemple, la réduction de la taille des particules des poudres est utilisée pour augmenter la capacité du matériau et sa stabilité cyclique [72]. La réduction de taille de grains atteinte avec la production de nanoparticules de $LiFePO_4$ minimise la longueur des canaux de diffusion des ions Li^+ à l'intérieur des particules, ce qui facilite leur mouvement pendant les cycles [58]. En considérant l'effet négatif de la réduction de taille des particules sur la masse volumique tassée expliqué dans la section 1.3, les tailles optimales des particules pour les applications à grande échelle ne doivent pas être plus petites que 400 – 500 nm afin de ne pas compromettre la densité d'énergie, la masse de la batterie et son coût.

Le dopage avec des ions métalliques (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, W^{6+}, Nb^{5+}, etc.) améliore la performance électrochimique et la conductivité électrique de la cathode [62, 73, 74]. Le dopage sélectif avec des cations métalliques polyvalents [75] peut conférer une conductivité de type métallique en multipliant la valeur originale par un facteur de ~10^8 [65]. Cependant, la composition

de ces éléments dopants et leur insertion dans la structure peuvent conduire au blocage des canaux diffusifs affectant le mouvement unidimensionnel des ions Li^+ [76].

La meilleure stratégie pour augmenter la conductivité électrique des poudres synthétisées est la déposition d'un revêtement de carbone sur la surface des particules afin d'augmenter la performance de la cathode à des taux de courant élevés [77, 78]. Des additifs carbonés (noire de carbone, du graphite, des sources organiques du carbone) sont ajoutés par de différentes méthodes, soit mélangés avec les précurseurs pendant la synthèse ou bien par pyrolyse, après la synthèse du produit [79]. Ce traitement contrôle aussi la croissance des particules (agglomération), grâce à la formation superficielle de composés conducteurs type Fe_2P/Fe_3P, formés par réduction carbothermique avec le carbone. Lors de la déposition du carbone en surface, les particules deviennent des composés du type C-$LiFePO_4$ [77, 78]. Le carbone agit aussi comme agent réducteur afin d'éviter l'oxydation du fer (Fe^{2+}/Fe^{3+}) et pour réduire les phases secondaires oxydées lors de la pyrolyse après la synthèse [80]. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant des sources de carbone de type organique avec des anneaux de carbone [81]. L'optimisation des revêtements doit aussi considérer les effets négatifs sur la masse volumique de tassée, alors, les couches de carbone doivent idéalement être denses et uniformes, avec 2 – 3 nm d'épaisseur et 1 – 3% en poids [82].

Barker [9] a synthétisé le $LiFePO_4$ par voie carbothermique avec une capacité de décharge de 156 mAh/g. Cette méthode, utilisée pour la production de $LiFePO_4$ à échelle industrielle, offre la possibilité d'optimiser les propriétés électrochimiques des poudres. Dans le cas des fibres de carbone et des nanotubes de carbone utilisés comme source de carbone c'est plutôt la configuration électronique du carbone (rapport sp^2/sp^3) et non sa composition l'aspect avec la plus grande influence sur les propriétés électrochimiques [83]. L'optimisation des propriétés électrochimiques requiert des techniques combinées de réduction de taille de particule et de revêtement avec du C, ce qui augmente les coûts de production du C-$LiFePO_4$.

1.5.2 Méthodes de synthèse du $LiFePO_4$

Les méthodes de synthèse des poudres de $LiFePO_4$ ont des répercussions sur la taille des particules et leur morphologie, la pureté, la cristallinité, le cycle de vie et les propriétés électrochimiques de la cathode [20, 84, 85]. Dépendamment des stœchiométries de départ et du procédé de fabrication, la formation des phases secondaires (Li_3PO_4, $Li_4P_2O_7$, Fe_2P/Fe_3P, Fe_2O_3, $Fe_2P_2O_7$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$,

etc.) et les impuretés peuvent bloquer les canaux diffusifs des ions Li^+, affectant très négativement le comportement électrochimique des poudres. La grande stabilité du fer à l'état 3+ impose l'utilisation des atmosphères réductrices ou d'agents réducteurs pour lui amener à l'état 2+ ou des atmosphères inertes pour éviter l'oxydation du Fe^{2+}.

Dans le but de satisfaire les exigences imposées par les xEVs (section 1.4.2), l'optimisation de ces méthodes vise à la production des poudres de petite taille, une morphologie uniforme, un excellent degré de cristallinité, des grandes surfaces spécifiques et des dopages et/ou des revêtements de carbone assez homogènes. Ces efforts d'optimisation ainsi que l'utilisation des précurseurs de haute pureté augmentent les coûts de production et le nombre d'étapes intermédiaires requises [3, 86]. Selon les routes de synthèse et les phases de départ, ces méthodes sont classées en méthodes à l'état solide et en solution.

1.5.2.1 Synthèses à l'état solide

En général, les méthodes à l'état solide utilisent un carbonate, hydroxyde ou phosphate de lithium, un sel de fer (II) (oxalate ou acétate) et des phosphates d'ammonium comme précurseurs. Un précurseur organique de carbone peut être aussi ajouté avec le rôle d'agent réducteur et aussi comme source de C pour augmenter la conductivité électrique des poudres (100 – 3000 nm) de C-$LiFePO_4$ avec une structure cristalline ordonnée et des capacités de décharge entre 115 et 165 mAh/g. Les cinétiques de réaction très lentes et les faibles coefficients de diffusion de l'état solide demandent de longues séquences de traitements thermiques à haute température et des étapes de broyage pour incrémenter le contact intime des précurseurs, ce qui augmente les coûts de production par cette voie. En plus, des problèmes pour contrôler la croissance et l'agglomération des particules, l'homogénéité et la surface spécifique réduisent la capacité de décharge des poudres.

1.5.2.1.1 Réaction à l'état solide

La chimie à l'état solide est utilisée pour la préparation des céramiques spéciales et des composants piézoélectriques [87, 88]. Pour la production de $LiFePO_4$, étant donné que les réactions se déroulent en phase solide, cette méthode requiert de longues périodes des séquences de mélange des précurseurs (broyage à billes) et des traitements thermiques à haute température, en consumant beaucoup de temps et d'énergie, ce qui implique des coûts de production relativement élevés [84].

Dans un procédé typique à l'état solide, les précurseurs sont un mélange stœchiométrique de Li_2CO_3 ou $LiOH.H_2O$, $Fe(C_2O_4)_2$ ou $FeC_2O_4.2H_2O$ et $NH_4H_2PO_4$ comme sources de Li, Fe et P, respectivement. Ils sont soumis à un broyage à billes (*ball-milling*) pendant 3 – 18 h. Un premier traitement thermique (300 – 400°C) active la réaction des précurseurs et leur dégazage, suivi par l'ajout d'une source organique de carbone, comme le noir d'acétylène, un deuxième broyage et par une calcination finale (400 – 800°C) pendant 10 – 24 h. Il existe différentes versions de cette méthode, en modifiant les étapes de broyage, les températures des traitements thermiques et les temps pour chaque étape [20, 58, 89, 90]. Une atmosphère réductrice est requise pendant ces opérations pour éviter l'oxydation du fer et la génération de sous-produits oxydés, comme le Fe_2O_3 ou le $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. La performance des poudres de C-$LiFePO_4$ dépend de la température et du temps de calcination et de la pureté des précurseurs.

1.5.2.1.2 Activation mécanochimique

L'activation mécanochimique est une méthode très utilisée pour la métallurgie des poudres et des alliages [91] qui augmente la réactivité chimique du mélange des précurseurs par un broyage à billes à haute énergie, en maximisant le contact de surface des poudres [92]. Le broyage permet le contact des précurseurs à niveau moléculaire, ce qui donne un produit de grande homogénéité, de plus petites tailles de particule et de grandes aires superficielles. Dans le cas du $LiFePO_4$, la température atteinte lors du broyage n'est pas suffisante pour sa synthèse. Alors, l'activation mécanochimique est utilisée plutôt comme un prétraitement pour réduire la taille de particule des précurseurs (3-15 h de broyage à billes à haute énergie), suivi par une réaction à l'état solide (0.5 – 10 h) à des températures plus modérées. En ajoutant une source de carbone lors du broyage, les poudres de C-$LiFePO_4$ synthétisées par cette méthode (60 – 300 nm) ont une structure de meilleure cristallinité, plus uniforme et avec des capacités spécifiques plus élevées que les obtenues par synthèse à l'état solide (150 mAh/g à C/5) [93].

1.5.2.1.3 Réduction carbothermique

Dans les méthodes de réaction à l'état solide et d'activation mécanochimique on utilise des précurseurs coûteux de fer à l'état 2+ et des atmosphères réductrices afin d'éviter l'oxydation. Lors de la réduction carbothermique (900°C), une source de carbone agissant comme agent réducteur est ajoutée au mélange de départ pour la réduction des précurseurs de fer plus économiques (du type Fe_2O_3[94] ou $FePO_4$, fer à l'état 3+), chimiquement stables et facilement disponibles [9]. La

dégradation pyrolytique de la source de carbone de cette méthode est une excellente voie pour la réduction du Fe^{3+} et pour sa stabilisation à l'état 2+ [79, 95, 96].

Dans une réduction carbothermique typique, le mélange stœchiométrique des précurseurs et des agents réducteurs (Tableau 1.4) est soumis à un broyage à billes (*ball-milling*) pendant 2 – 4 h et ensuite est calcinée (550 – 850°C) pendant 8 – 10 h dans une atmosphère inerte (N_2 ou Ag).

Tableau 1.4: Précurseurs et capacités de décharge des poudres de C-$LiFePO_4$ synthétisées par réduction carbothermique [9, 94-97]

Options de précurseurs			Source organique de carbone	Capacité de décharge (mAh/g)
Li	Fe	P		
LiH_2PO_4, Li_2CO_3, $LiOH.H_2O$	Fe_2O_3, $FeSO_4.7H_2O$, $FePO_4.4H_2O$, $FePO_4$, $Fe(NO_3)_3$, $FeCl_2.4H_2O$	$NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$	Carbone, noir d'acétylène, glucose, citrate ferrique, sucrose, acide citrique	133 -159 (C/10)

La température de calcination permet de contrôler la taille, la morphologie et le degré de cristallisation des particules synthétisées et d'optimiser le comportement électrochimique des poudres obtenues [96]. Comme résultat, on obtient dans une seule étape des poudres revêtues de carbone in situ avec des performances électrochimiques très compétitives et à un faible coût [96, 98], ce qui explique l'utilisation commerciale et à grande échelle de cette méthode.

Pendant la calcination, deux réactions d'oxydation du carbone permettent la réduction du fer (Fe^{3+}/Fe^{2+}), selon [9]:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad (8)$$

$$2\,C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,CO_{(g)} \qquad (9)$$

La première réaction est thermodynamiquement favorisée à températures plus petites que 650 – 700°C (Figure 1.6), mais son effet réducteur est très limité, car la variation du volume et conséquemment d'entropie est négligeable. Par contre, la pente très négative de la deuxième réaction stabilise la formation du CO à des températures plus élevées et provoque un grand

changement de volume et d'entropie, ce qui explique l'utilisation du carbone comme agent réducteur pour les oxydes et l'augmentation de ce pouvoir réducteur avec la température [9].

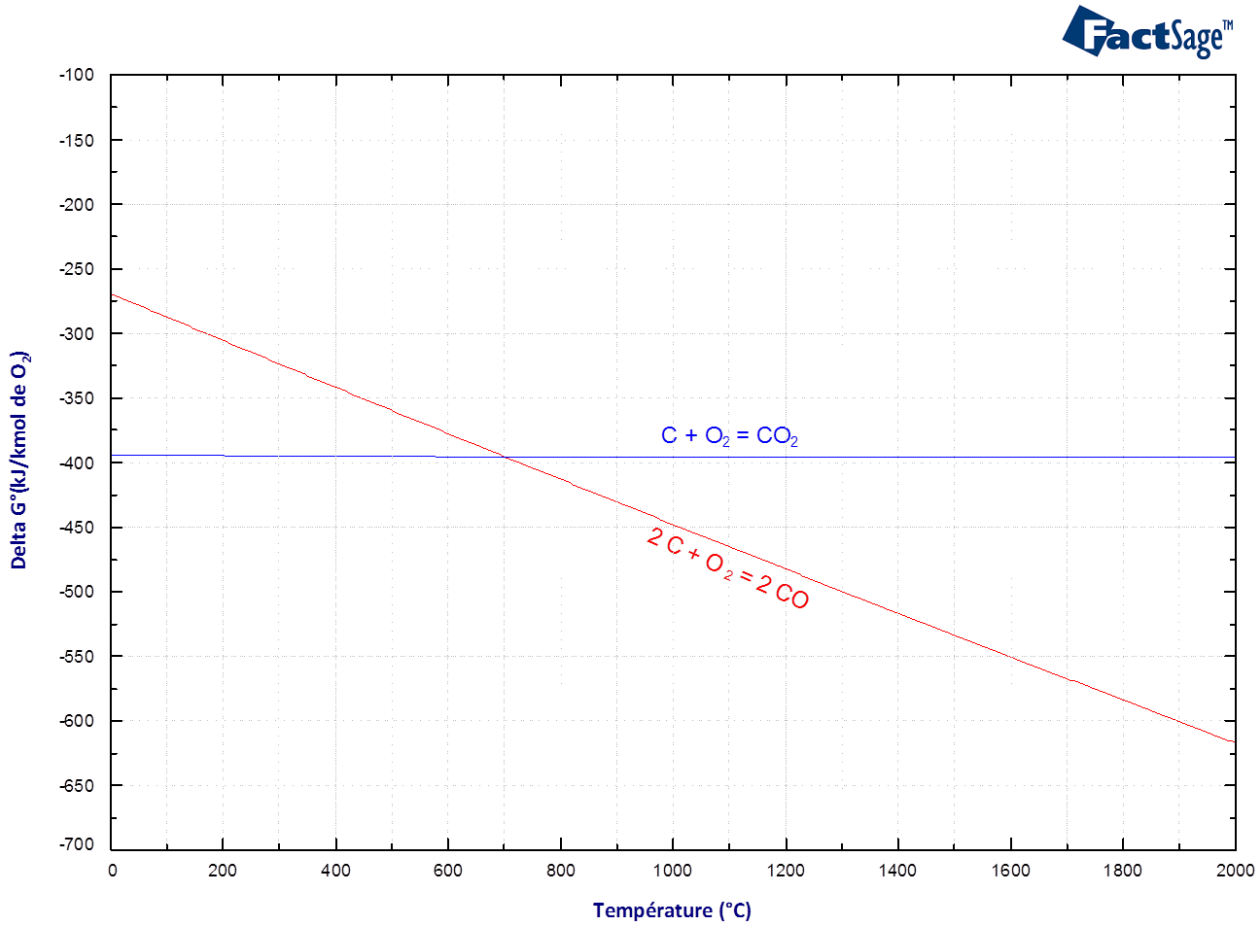


Figure 1.6: Réactions d'oxydation du carbone pour la réduction (Fe^{3+}/Fe^{2+}), calculés avec le logiciel thermochimique FactSage [99]

Considérant les avantages que cette méthode apporte, la réaction carbothermique est considérée comme une alternative excellente pour la production à grande échelle et à faible coût des poudres de C-$LiFePO_4$ avec des performances électrochimiques assez élevées [96]. Parmi d'autres compagnies, A123 Systems[11] a adopté la réduction carbothermique comme méthode de synthèse industrielle de C-$LiFePO_4$ en partant de Li_2CO_3, d'oxalate de Fe^{2+} et de phosphate d'ammonium.

[11] A123 Systems http://www.a123systems.com/transportation-high-voltage-passenger.htm (10 mai 2017).

De l'acétone à haute pureté est utilisée comme solvant pour préparer une suspension qui est ensuite broyée dans un système de presse à cylindre pendant 24 h pour atteindre une grande homogénéité du mélange précurseur (activation mécanochimique), suivi d'un procédé de séchage sous Ar (350°C, 10h et 600°C, 20h) ce qui produit des nanopoudres avec revêtement de C d'épaisseur contrôlé et avec une grande surface spécifique [100].

1.5.2.2 Méthodes en solution

Les traitements de réduction de taille de particule appliqués au but d'augmenter les interactions chimiques des précurseurs des méthodes à l'état solide consomment de grosses quantités d'énergie et demandent de longues périodes de temps, ce qui limite cette route pour les synthèses à grande échelle. Dans le cas des méthodes en solution, on obtient des particules très homogènes avec de plus petites tailles (à partir de 20 nm), des puretés très élevées, des revêtements de carbone plus uniformes et des propriétés électrochimiques élevées (capacités de décharge de jusqu'à 167 mAh/g à 0.1 C) [101].

1.5.2.2.1 Synthèse hydrothermique

La synthèse hydrothermique standard commence par le mélange stœchiométrique des précurseurs (Tableau 1.5) dans une solution aqueuse. Ensuite, un traitement thermique est effectué dans un autoclave à des températures entre 120 et 220°C pendant 5 – 10 h [102, 103]. Dans cet intervalle de températures, une valeur optimale de 175°C évite la formation de défauts par substitution de fer dans les sites du lithium (M1) et produit des paramètres de maille appropriés [11, 104], avec des tailles de particule plus petites (µm) et des épaisseurs de l'ordre des centaines de nanomètres, en étant la direction de diffusion des ions Li^+ coïncidant avec la plus petite dimension [105]. Au-dessus du point d'ébullition de l'eau, cette température assure le contact chimique des précurseurs, empêche l'oxydation du Fe^{2+}et favorise la croissance des cristaux du $LiFePO_4$ lors du séchage de la pâte formée.

Après cette synthèse, la production des poudres revêtues de C-$LiFePO_4$ requiert l'addition d'une source organique de carbone et d'une calcination (400 – 750°C pendant 0.5 – 12 h) sous une atmosphère protectrice. La voie hydrothermique est un procédé à faible coût et haute pureté, simple à implémenter, avec une consommation d'énergie réduite et une mise à l'échelle facile pour la préparation des particules de C-$LiFePO_4$ fines [102, 106].

Tableau 1.5: Précurseurs et capacités de décharge des poudres de C-$LiFePO_4$ produites par synthèse hydrothermique [10, 11, 93, 101-105, 107, 108]

Options de précurseurs			Source organique de carbone	Capacité de décharge (mAh/g)
Li	Fe	P		
CH_3COOLi, $LiOH.H_2O$, Li_3PO_4, LiOH	$FeC_2O_4.2H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2.5H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$	$NH_4H_2PO_4$, H_3PO_4, Na_3PO_4, $(NH_4)_3PO_4.3H_2O$	Sucre, acide ascorbique, sucrose, hydrazine, acide citrique	130 -167 (C/10)

Des capacités de décharge allant jusqu'à 167 mAh/g à 0.1C, très proches de la valeur théorique ont été obtenues par synthèse hydrothermique à 170°C suivi d'un traitement de calcination à 500°C [10].

1.5.2.2.2 D'autres méthodes de synthèse en solution

Le $LiFePO_4$ peut être synthétisé par d'autres voies en solution, mais elles ne sont pas utilisées pour une production à grande échelle. Parmi ces méthodes, on trouve

- Synthèse par sol-gel [109, 110]. Une structure poreuse (pores de 30 – 200 nm) est formée par des particules colloïdales sur laquelle le revêtement de carbone (1 – 4 nm d'épaisseur) peut être déposé. Les pores augmentent la surface spécifique et aussi raccourcissent le parcours du lithium à l'intérieur du matériau. Des capacités de décharge allant jusqu'à 1150 mAh/g ont été obtenues à 0.1C [109].
- La pulvérisation pyrolytique (*spray pyrolysis*) [111]. Utilisée pour la production des poudres ultrafines avec une morphologie très homogène. À l'aide d'un gaz porteur, la solution colloïdale des précurseurs est pulvérisée en des petites gouttelettes dans un réacteur à haute température (450 – 650°C). La cristallinité des poudres obtenues (1 – 2 µm) normalement est faible, alors, un traitement de recuit (600 – 900°C) est nécessaire, en augmentant les coûts de production. Cette technique peut être complémentée par un broyage planétaire à billes [112] pour obtenir des particules de $LiFePO_4$ (300 – 1000 nm) avec des capacités de décharge assez élevées (163 mAh/g à 0.1 C).

- La coprécipitation [73, 113]. À partir d'une solution des ions précurseurs Li^{+}, Fe^{2+} et P^{5+}, la précipitation avec un pH contrôlé (6-10) favorise la formation des poudres de $LiFePO_4$. Lorsque cette solution est chauffée (80 – 110°C), le solvant s'évapore et on obtient une pâte qui est ensuite lavée, filtrée et séchée pour produire du $LiFePO_4$ amorphe. Pour qu'il devienne cristallin, une calcination (500 - 800°C) pendant 12h est nécessaire [114]. Les deux traitements thermiques sont faits sous une atmosphère inerte au but d'éviter l'oxydation du fer. Les avantages de cette méthode sont l'excellente cristallinité, la haute pureté, morphologie et petite taille de particule du produit (100 nm – plusieurs microns) [72]. Des combinaisons de synthèses à l'état solide avec coprécipitation ont produit des poudres de C-$LiFePO_4$ de grande masse volumique avec capacité de décharge de 167 mAh/g à 0.1 C [63].
- Séchage de microémulsions. Une solution aqueuse de précurseurs est mélangée avec une phase huileuse contenant des hydrocarbures (comme du kérosène) et avec un agent émulsifiant pour produire une microémulsion. Un premier traitement thermique (300 – 400°C) provoque l'évaporation de l'eau et la pyrolyse des hydrocarbures. Ensuite, l'olivine est formée avec une calcination (650 – 850°C) pour 12h sous argon. La taille des gouttelettes dans l'émulsion, les quantités relatives de solution aqueuse, phase huileuse et émulsifiant, le type d'émulsifiant utilisé et le régime d'agitation délimitent la morphologie et la taille de particule des poudres synthétisées par cette méthode [115]. Des poudres de C-$LiFePO_4$ (90 nm) calcinés à 600°C ont été synthétisées par cette voie avec capacité de décharge de 163 mAh/g à 0.1C [116].

Plusieurs des méthodes de ces deux catégories offrent des possibilités pour une production industrielle des poudres de C-$LiFePO_4$, mais des défis de mise à l'échelle, de coûts, d'homogénéité et de reproductibilité du produit doivent être surmontés afin d'assurer la production en masse de ces poudres.

La production industrielle de C-$LiFePO_4$ est faite soit par réaction carbothermique ou bien par réaction hydrothermique (Figure 1.7), chacune présentant des avantages et des désavantages selon les performances électrochimiques, la simplicité du traitement et les coûts associés. La réaction carbothermique produit des structures cristallines ordonnées, mais elle nécessite des températures

élevées et des traitements de dispersion mécanique intime pendant de longues périodes de temps pour assurer le contact des poudres précurseurs, ce qui augmente les coûts de fabrication par cette voie. La réaction hydrothermique est plus rapide, atteint une meilleure homogénéité et des réactions plus complètes que la méthode carbothermique. Elle assure le contact des précurseurs au niveau moléculaire dans un milieu liquide [101], ce qui permet un contrôle plus précis de la taille de particule et de la morphologie de la poudre. Même si la synthèse hydrothermique peut produire en continu des poudres de $LiFePO_4$ de grande pureté et avec des capacités de décharge plus élevées [84, 108], les coûts associés à la manipulation et évaporation des solvants utilisés atténuent son utilisation pour les applications dans l'industrie automobile.

1.5.2.3 Méthode de synthèse par fusion (*The Melt-Synthesis Process* [12])

La fabrication industrielle des poudres de C-$LiFePO_4$ destinées aux cathodes des grandes applications (xEVs) impose des méthodes de synthèse à faible coût, plus rapides et plus simples sans compromettre les propriétés électrochimiques du produit, ce qui n'est pas facile à atteindre à cette échelle par les voies carbothermique ou hydrothermique. À ce propos et avec la possibilité d'utilisation des précurseurs de Fe^{3+} à faible coût, Gauthier et al. ont proposé la méthode de synthèse par fusion (*The Melt-Synthesis process*) [12], comme une alternative avec des avantages potentiels pour la production à grande échelle des poudres de C-$LiFePO_4$ de haute pureté et cristallinité et avec des propriétés électrochimiques très proches de celles obtenues par les méthodes industrielles [117].

Cette méthode permet l'utilisation des mélanges d'une vaste gamme des matières de base (*commodities*), des minéraux naturels ou bien des matériaux pré-synthétisés comme précurseurs de synthèse. La fusion contrôlée de précurseurs (900 – 1200°C) permet d'augmenter l'interaction des réactifs dans un milieu liquide et de développer une synthèse plus rapide et plus complète par rapport aux autres méthodes. Par ailleurs, il est possible de faire l'ajout et la distribution homogène des additifs ou bien des éléments de substitution (dopants) à l'état fondu. Une fois que la synthèse est finie (1 – 3 h), le produit peut être solidifié dans le creuset de synthèse ou bien il peut être coulé dans un moule sous une atmosphère protégée au but d'éviter l'oxydation. Le lingot de $LiFePO_4$ est ensuite soumis à des traitements de trituration, micro broyage, et de revêtement de C. Les étapes de chauffage, fusion et solidification (Figure 1.7) requièrent des atmosphères inertes ou légèrement réductrices pour éviter l'oxydation du Fe^{2+}.

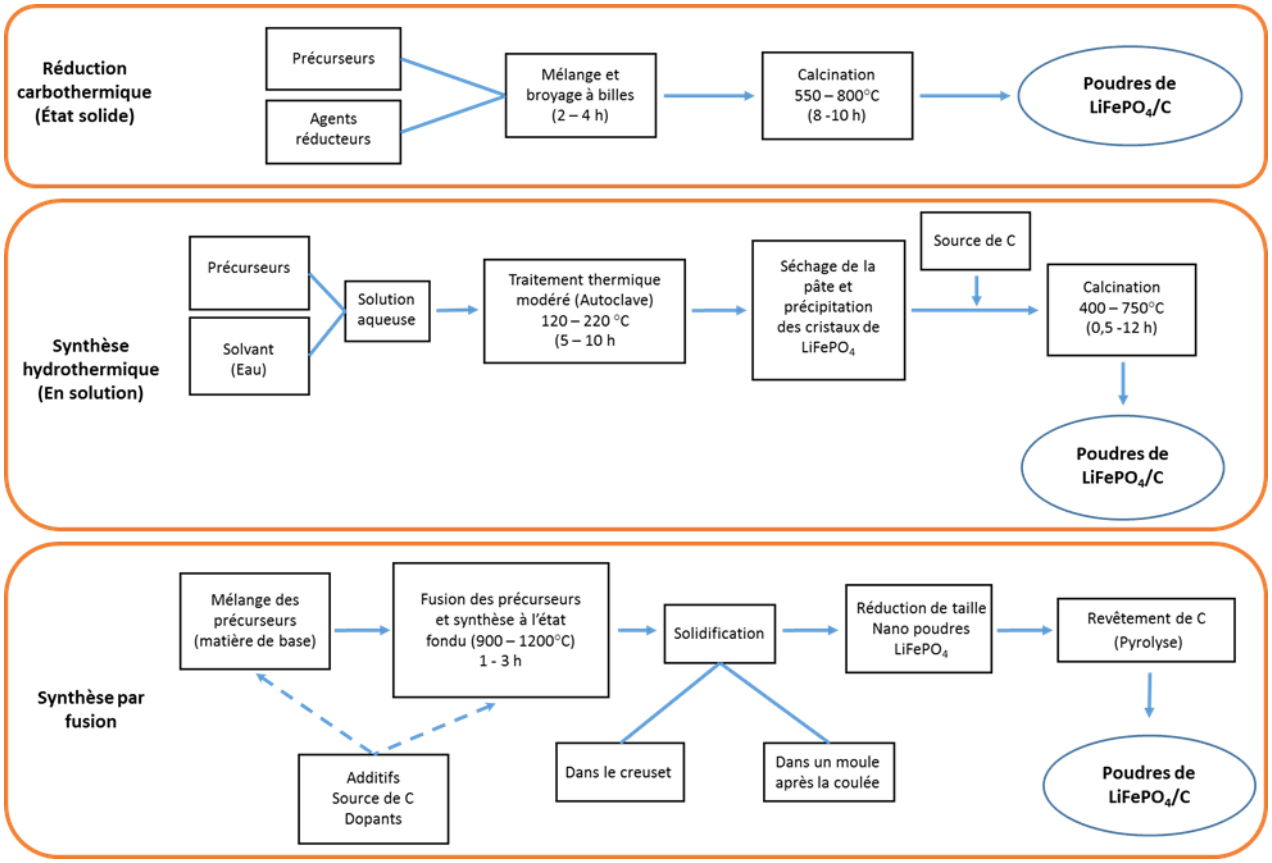


Figure 1.7: Étapes simplifiées pour la production de C-$LiFePO_4$ par les méthodes carbothermique, hydrothermique et par fusion [20, 118]

Les sous sections suivantes présentent les principales caractéristiques qui supportent les avantages de la synthèse par fusion par rapport aux méthodes industrielles et la considération de cette méthode comme une route de synthèse viable pour la conception d'un procédé de production de LFP à grande échelle.

1.5.2.3.1 Flexibilité des précurseurs

Un des plus importants avantages de la synthèse par fusion est l'utilisation des matières de base (*commodities*) plus économiques et facilement disponibles comme précurseurs. Comme source de fer, on peut se servir indifféremment des précurseurs de Fe^{2+}, des mélanges Fe^{2+}/Fe^{3+} ou Fe

métallique/Fe^{3+} ou bien des précurseurs de Fe^{3+} purs. Dans ce sens, au lieu des sources de Fe^{2+} de haute pureté et prix élevé requis par d'autres méthodes, des oxydes du type Fe_2O_3 ou Fe_3O_4, du fer métallique ou des phosphates de fer ($FePO_4$), mélangés avec des différents ratios Fe^{3+}/Fe^{2+}, sont acceptés.

Dans le cas du lithium et du phosphore, des produits de base (Li_2CO_3, LiOH, P_2O_5, H_3PO_4, $LiPO_3$, Li_3PO_4, $(NH_4)_3PO_4$, etc.) sont utilisés comme précurseurs avec succès. Alternativement, des sous-produits d'autres industries, des concentrés de minerai de fer ou bien du $LiFePO_4$ hors spécification peuvent être alimentés au procédé et fondus afin d'ajuster leurs propriétés, la cristallinité et la composition, selon la température et les équilibres thermodynamiques pendant la fusion et la solidification [118]. De plus, la méthode de fusion est plus permissive pour le degré d'impuretés (des oxydes) dans les précurseurs, car l'état fondu permet de développer des stratégies de séparation lors de la solidification dans le but de purifier le produit et de corriger sa stœchiométrie.

1.5.2.3.2 Additifs (Agents réducteurs et dopants)

La méthode de fusion permet aussi l'ajout des agents réducteurs (composés carbonés), d'éléments dopants ou de substitution aux précurseurs en poudre ou à la matière fondue pour obtenir des formulations assez complexes, du type $Li_{3-x}(Fe_{1-y}M_y)(P_{1-z}X_zO_4)_3$[12]. Même avec des matériaux non dopés ($LiFePO_4$ pur), cette méthode offre des possibilités d'amélioration de la conductivité ionique et électrique comme résultat des défauts de substitution réciproque du fer et du lithium dans les sites M1 et M2 et aussi des compositions non stœchiométriques. Les températures élevées de l'état fondu garantissent la distribution homogène de ces additifs dans le produit final.

1.5.2.3.3 Conditions de chauffage et de synthèse

Le chauffage et la fusion sont développés dans un creuset de graphite[13] avec un couvercle de carbone au but d'avoir des conditions assez réductrices pour stabiliser le fer à l'état 2+. Le moyen

---

[12] M : métaux polyvalents redox, comme le $Mn^{2+/3+}$. X : élément provenant des impuretés des précurseurs, typiquement le silicium (Si)

[13] Parmi les matériaux testés pour le creuset, le graphite offre les meilleurs résultats en termes d'interaction avec la fonte, oxydation et mouillabilité.

de chauffage pour faire la fusion (systèmes de combustion, fours électriques ou par induction) détermine la distribution des températures dans la matière réactive fondue (profil de températures et les endroits avec les températures plus basses et plus élevées) et la direction du transfert thermique. Les hautes températures de synthèse assurent le contact chimique des précurseurs, des cinétiques de réaction plus rapides, des taux de conversion élevés et une distribution homogène des espèces réactives. Des températures dépassant 1200°C peuvent générer la décomposition thermique ou activer des réactions additionnelles non désirées et augmentent inutilement les coûts énergétiques du procédé.

Comme atmosphères inertes ou réductrices, N_2, Ar, CO H_2, NH_3, hydrocarbures, CO_2 peuvent être utilisés. Les conditions de réduction visent à maintenir le fer à l'état 2+, mais pas lui amener à l'état métallique. Avec les conditions de cinétique rapide fournies par l'état fondu, même quelques ppm d'oxygène involontairement infiltrées dans le système peuvent générer des phases oxydées ($Li_3Fe_2(PO_4)_3$), en affectant les propriétés électrochimiques. La pureté des poudres synthétisées ne dépend pas seulement de la stœchiométrie des précurseurs, mais aussi des conditions réductrices lors de la synthèse et de la solidification.

1.5.2.3.4 Solidification et stratégies de séparation/purification

Le contrôle de la vitesse de solidification du matériau fondu détermine le degré de cristallinité des poudres de $LiFePO_4$. Des refroidissements lents produisent des structures olivines cristallines très ordonnées et homogènes et les phases générées par les réactifs non stœchiométriques sont rejetées dans les bords de grain, tandis que si la solidification est faite rapidement, des phases métastables peuvent être observés.

Les équilibres des phases présents lors de la fusion et la solidification peuvent être utilisés comme stratégie de purification pour favoriser la formation d'une phase olivine de haute pureté séparée des phases secondaires. Une discussion de ces stratégies, présentée dans la section 2.5.4, supporte la partie expérimentale de ce travail recherche comme potentielle amélioration de la synthèse par fusion.

1.5.2.3.5 Post-traitements de broyage et revêtement de C

Le lingot de $LiFePO_4$ solidifié requière des techniques de trituration, concassage, broyage fin, micro broyage (*jet milling and wet milling*), séchage et tamisage au but de produire des poudres de

quelques centièmes de micron à plusieurs microns, avec une distribution homogène et des tailles de particule appropriées pour faciliter la diffusion des ions Li^+. Dans le cas où aucun précurseur de C n'a été ajouté dans la masse fondue, un post-traitement de revêtement de C fait par pyrolyse est requis au but d'améliorer la conductivité électrique du matériau.

Tableau 1.6: Avantages et limitations des méthodes de synthèse pour la production industrielle de $LiFePO_4$ [118]

Méthode	Avantages	Limitations
Synthèse à l'état solide	• Simplicité • Bas coût de l'équipement • Synthèse dans une seule étape	• Difficile diffusion à l'état solide • Dépend du mixage solide des réactifs • Réactions incomplètes • Coût élevé des précurseurs (Fe^{2+})
Synthèse en solution	• Bas coût des précurseurs • Réactions complètes en phase liquide • Contrôle chimique et de pureté • Tailles de particule, distribution et morphologie contrôlées par précipitation	• Coûts du recyclage de déchets et de la manipulation des solvants • Grandes inversions de capital pour le procédé • Requiert de grandes installations
Synthèse à l'état fondu (par fusion)	• Simplicité du procédé, pas de solvants résiduels • Réactions rapides et complètes à l'équilibre en phase fondue • Purification par séparation solide-liquide • Flexibilité des précurseurs (matières de base-*commodities*) • Des poudres de grande masse volumique • Stratégies d'optimisation, facile substitution du Fe, formules non stœchiométriques, traitements thermiques pour solidification • Possibilités de mise à l'échelle	• Requiert des post-traitements de réduction de taille (micro broyage, nanomilling) et d'une pyrolyse après synthèse pour le revêtement en carbone

La pureté et la qualité des poudres synthétisées par fusion dans le laboratoire, les possibilités de concevoir des procédés de production par lots ou en continu et les avantages qu'elle offre par

rapport aux méthodes de production industrielle (Tableau 1.6) supportent la conception d'un procédé pour la production des poudres de C-$LiFePO_4$ à grande échelle basé sur la synthèse par fusion [118]. Le développement de cette mise à l'échelle est fait avec le projet APC (*Automotive Partnership Canada*), décrit dans le chapitre suivant et cadre dans lequel s'inscrit le travail de recherche présenté dans ce mémoire.

CHAPITRE 2 LE PROJET APC, LIMITATIONS ET ALTERNATIVES D'OPTIMISATION

SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'À PUBLICATION DE L'ARTICLE PRESENTÉ AU CHAPITRE 4

Le projet de ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un plus vaste projet, le projet APC (*Automotive Partnership Canada*), programme de recherche conçu pour faire la mise à l'échelle de la méthode de synthèse par fusion pour une production industrielle à faible coût des poudres de C-$LiFePO_4$ de haute performance et pureté pour les cathodes des batteries rechargeables des xEVs. Ce chapitre porte sur la description du projet APC et les progressions faites tant à échelle laboratoire qu'à l'échelle d'usine pilote, suivi par une analyse des principales limitations de cette mise à l'échelle et des possibilités d'amélioration pour finalement introduire le principe du bain métallique comme alternative de solution à explorer expérimentalement par ce travail de recherche.

2.1 Le projet APC

La méthode de synthèse par fusion [119], développée par Gauthier en 2003 à l'Université de Montréal (UdeM), a été supportée par l'entreprise Phostech-Lithium Inc., fabricant industriel des poudres de C-$LiFePO_4$ par la méthode à l'état solide (procédé PA, Saint Bruno (QC) et par réaction hydrothermale (procédé P2, Candiac (QC), 2400). Malgré les optimisations sur le rendement et la qualité des produits synthétisés par ces méthodes, le coût de production du C-$LiFePO_4$, très affecté par celui des précurseurs ($FePO_4$ pour le procédé PA) et par le traitement des eaux résiduelles (procédé P2), reste encore très élevé pour une production à grande échelle visant des applications automobiles.

Basé sur les avantages de la méthode de synthèse par fusion par rapport aux méthodes industrielles (Tableau 1.6), Phostech a formé un partenariat de recherche, le projet APC (*Automotive Partnership Canada*), avec le NSERC[14], en collaboration avec l'UdeM, l'UQAM[15] et l'Université

---

[14] Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada

[15] Université de Québec à Montréal

du Western Ontario. La méthode de synthèse par fusion (Procédé P3) a été amplement validée à échelle laboratoire comme une alternative à faible coût pour la production de C-$LiFePO_4$ avec des propriétés électrochimiques très semblables à celles des poudres commerciales produites par les procédés PA et P2.

2.1.1 Méthode de synthèse par fusion à l'échelle laboratoire

Dans le contexte du projet APC, le groupe de recherche en Chimie et Électrochimie des Solides de l'Université de Montréal, dirigé par Mickaël Dollé, a perfectionné la méthode de synthèse par fusion de C- $LiFePO_4$ à échelle laboratoire à partir de minerais de fer à faible coût [120]. Cette méthode (Figure 2.1), adoptée comme référence pour la partie expérimentale de ce mémoire, utilise des poudres des minerais de fer et du $LiPO_3$ comme précurseurs de synthèse et du fer métallique Fe^0 (Atomet 1001 HP, Rio Tinto-QMP, Annexe B) comme agent réducteur, selon les réactions de réduction (10) et de synthèse (11) :

$$Fe + Fe_2O_3 \rightarrow 3\,FeO \qquad (10)$$

$$FeO + LiPO_3 \rightarrow LiFePO_4 \qquad (11)$$

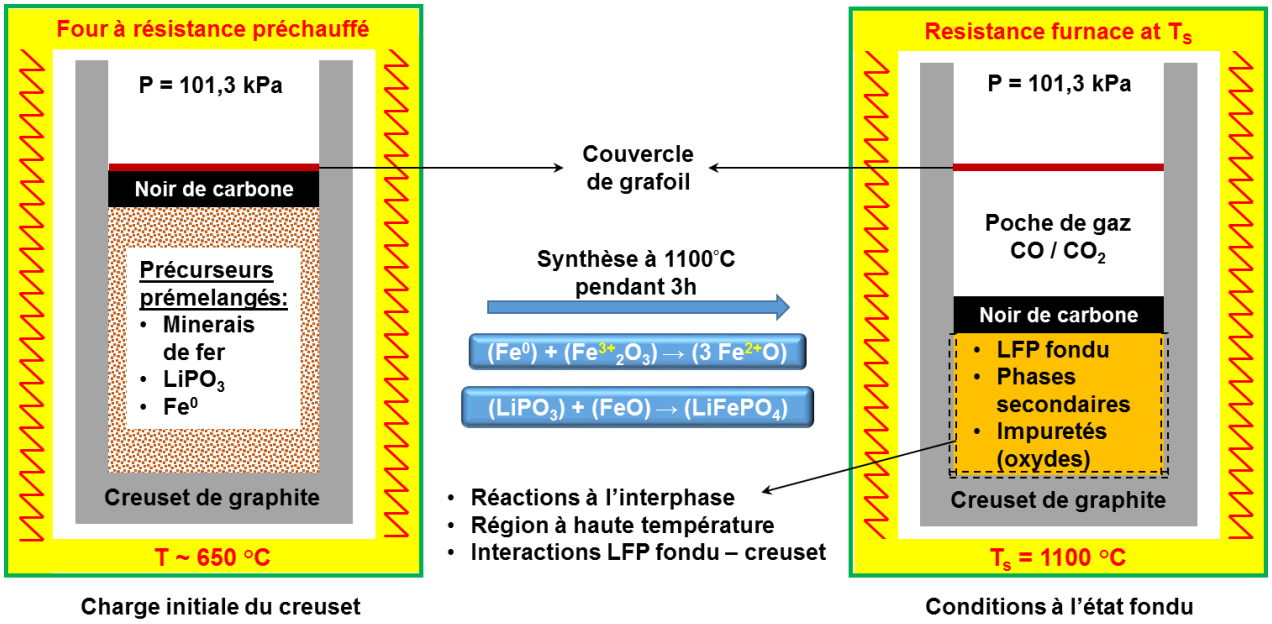


Figure 2.1: Synthèse par fusion du LFP à échelle laboratoire [120]. Les interactions LFP fondu – creuset génèrent des phases Fe_xP affectant la performance du produit.

Le mélange de ces poudres est chargé dans un creuset de graphite (Annexe B) et une mince couche de noir de carbone est déposée par-dessus des précurseurs pour minimiser la tendance du fer à s'oxyder. Un couvercle de grafoil est utilisé pour séparer le noir de carbone de l'air atmosphérique. Lors de la charge du creuset, environ 50 % du volume des précurseurs prémélangés, introduits en poudre, est constitué par de l'air ambiant. Après la synthèse, le lingot de LFP produit représente un volume qui est normalement entre un tiers et la moitié du volume occupé initialement par les précurseurs. Le couvercle de grafoil reste généralement bloqué à sa position initiale et un mélange gazeux CO/CO_2 généré par l'oxydation du noir de carbone et des parois internes du creuset s'accumule au-dessus du LFP fondu (Figure 2.1), ce qui lui protège contre l'oxydation.

Le creuset chargé est mis dans un four électrique préchauffé (~650°C) et la température est ensuite augmentée graduellement (10°C/min) pour faire fondre les précurseurs. La synthèse est faite à 1100°C pendant 3 h et après ce temps de séjour, le creuset est extrait du four pour solidifier le LFP sous une atmosphère de N_2. Ensuite, le lingot de LFP est soumis à des traitements de broyage, micro broyage (*wet milling*), séchage, et pyrolyse au but de faire le revêtement de C et produire des poudres de C-$LiFePO_4$.

À l'échelle laboratoire, des capacités de décharge de 161 mAh/g de LFP (95 % de la valeur théorique) ont été mesurées pour les cathodes des piles boutons (*coin cell* 2032) fabriquées avec des poudres de C-$LiFePO_4$ synthétisées par voie fondue [121]. L'utilisation de précurseurs de fer à faible coût (impurs) [120] chargés avec des différentes compositions stœchiométriques [117] ont permis de mieux contrôler les propriétés électrochimiques des poudres. Des explorations faites à cette échelle sur des différentes alternatives pour les précurseurs et leurs rapports stœchiométriques (Fe/Li/P), sur les options pour faire la réduction de taille et le revêtement en carbone et sur la caractérisation du produit, ont validé la méthode de synthèse par fusion comme une excellente alternative pour la conception d'un procédé de production industrielle de C-LFP de grade commercial à des coûts réduits [118, 121, 122].

Cependant, la présence d'impuretés et des phases secondaires dans les poudres de C-LFP affecte leur capacité et soulève les besoins des stratégies de purification plus efficaces dans le but de mieux contrôler sa formation et son évolution dans le LFP fondu. Une analyse des limitations et des

options d'amélioration de ce procédé pour la mise à l'échelle au niveau de l'usine pilote nous a conduit au bain métallique comme stratégie potentielle de purification à évaluer expérimentalement dans ce travail de recherche.

2.1.2 Mise à l'échelle de la synthèse par fusion au niveau de l'usine pilote

L'École Polytechnique de Montréal, avec une forte expérience dans la mise à l'échelle et dans l'intégration des procédés, dans le calcul thermodynamique et dans la gestion de projets et CanmetMATÉRIAUX (CMAT, Ressources naturelles Canada), avec une vaste expérience industrielle et l'infrastructure requise pour les opérations de fusion et coulée travaillent activement dans le projet APC afin d'optimiser le procédé de synthèse par fusion (procédé P3) et de faire sa mise à l'échelle pour une production industrielle.

Le calcul thermodynamique est très important dans cette optimisation, car ses résultats s'appliquent à la sélection et au prétraitement (dégazage) des précurseurs et au calcul des conditions d'opération qui stabilisent la formation du C-$LiFePO_4$ dans les étapes de chauffage, fusion, coulée et solidification du produit. Ces conditions sont validées expérimentalement aux échelles de laboratoire (à l'UdeM) et de l'usine pilote (à CMAT, Hamilton, ON) et elles sont optimisées de façon itérative en ajustant les paramètres du calcul thermodynamique. En plus de la validation expérimentale, les optimisations implémentées à chaque étape du procédé demandent une évaluation économique qui les justifie, car le coût de fabrication par kilogramme de C-LFP est finalement le paramètre qui détermine viabilité industrielle du procédé P3. En dehors des applications automobiles, le projet APC a fait des contributions de recherche importantes dans les domaines de l'électrochimie, l'ingénierie des réactions, le traitement des poudres et leur réduction de taille à échelle sous micrométrique, le calcul thermodynamique et la chimie des surfaces.

2.1.3 Objectif et paramètres du projet APC

Basé sur le procédé P3, l'objectif de ce projet est de concevoir un procédé par lot (100 kg/lot) à l'échelle pilote pour la production de C-$LiFePO_4$ à faible coût (< 10 $/kg), dans le but de faire la mise à l'échelle pour une usine de 10 000 tonnes/année installée au Canada. Les poudres synthétisées par ce procédé doivent présenter, au minimum, les mêmes propriétés électrochimiques et la même qualité du produit de grade commercial utilisé par les fabricants de batteries rechargeables des xEVs. En plus, la construction d'une usine de synthèse par fusion à échelle

industrielle doit être justifiée par une évaluation technicoéconomique. Les paramètres fixés pour atteindre l'objectif du projet APC sont résumés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Paramètres fixés par le projet APC pour la production de $LiFePO_4$

Paramètre	Valeur
Masse volumique tassée minimale	2000 kg/m^3
Taille maximale des particules	200 nm
Taille maximale des agglomérats	30 µm
Capacité spécifique minimale à 0.1C	155 mAh/g
Capacité spécifique minimale à 10 C	120 mAh/g
Durée de vie minimale	1000 cycles
Pureté minimale	98 %
Quantité maximale d'impuretés	50 ppm de Zn, Ni, Si, Cr 100 ppm de Ca, Na, K 300 ppm d'Al et des métaux de transition
Quantité maximale de phases secondaires	50 ppm

La planification expérimentale est basée sur la modélisation thermodynamique et les transitions de phase du système Li-Fe-P-O [123]. Cette planification inclue la sélection des réactifs et les rapports stœchiométriques initiaux, l'optimisation des conditions d'opération lors de la chauffe, la synthèse et la solidification, les stratégies de purification, l'analyse des interactions chimiques possibles entre les matériaux et le procédé de revêtement de C au but de respecter les paramètres fixés dans le Tableau 2.1.

Des différentes options pour la charge et le mélange des précurseurs solides dans le creuset ont été évaluées expérimentalement. La taille de particule et la masse volumique des réactifs influencent l'efficacité du mélange, leurs interactions et leur distribution pendant les étapes de chauffage et de fusion/synthèse et aussi l'évolution des gaz générés. Ainsi, si les précurseurs sont chargés en couches séparées dans une opération par lots, les distances entre les sources de Li, Fe et P peuvent retarder leur interaction à l'état solide pendant le chauffage. Dans ce cas, les zones riches en phosphates deviennent très visqueuses, avec des limitations de mobilité qui imposent des besoins d'agitation au but d'avoir un produit homogène. Par contre, si les réactifs sont alimentés prémélangés, les précurseurs des trois éléments sont déjà en contact lors du chauffage avec des

stœchiométries appropriées pour réagir. Dépendamment des précurseurs utilisés (Tableau 2.2), il peut être nécessaire de faire un dégazage au préalable, au but de réduire la présence des gaz (NH_3, CO_2, H_2O) lors de la synthèse.

Tableau 2.2: Précurseurs considérés dans le projet APC pour la production de C-LFP

Précurseurs			Agent réducteur	Source de C pour le revêtement
Li	Fe	P		
Li_2CO_3		P_2O_5		Phase liquide :
$LiOH.H_2O$	Fe_2O_3	$NH_4H_2PO_4$	H_2	sucrose, lactose, de
LiH_2PO_4	FeO	LiH_2PO_4	Fe^0	l'huile minérale, etc.
$LiPO_3$	Fe^0	$LiPO_3$	CO	Phase gazeuse : des
Li_3PO_4		Li_3PO_4	NH_3	hydrocarbures, du
		H_3PO_4		méthanol

La solidification du LFP fondu peut être faite par coulée dans un moule de graphite ou bien il peut être solidifié dans le creuset de synthèse, dans les deux cas, sous une atmosphère protectrice contre l'oxydation. Comme troisième option, la fonte peut être atomisée en produisant des particules avec une taille contrôlée (moins de 250 µm).

La réduction de taille de particule est faite par étapes successives de concassage et broyage (en dessous de 50 µm), suivi d'un broyage en milieu humide (*wet media mill*) pour obtenir une poudre avec taille de particule en dessous de 200 nm. Alternativement, si une évaluation économique le justifie, il est possible de faire une atomisation (250 µm) suivie d'un broyage en milieu humide.

Les itérations successives des calculs thermodynamiques et de validation expérimentale faites sur la sélection, charge, stœchiométrie et mélange des précurseurs, les options de chauffage, l'atmosphère réductrice pendant la fusion et la solidification, la réduction de taille de particule et le revêtement de carbone, ont permis réduire de 40 % le coût par kilogramme de C-LFP depuis le début du projet pour une production estimée de 10 000 tonnes/année. Les efforts plus importants pour atteindre cette réduction ont été faits sur les sources de Fe (concentrés de minerai de fer) et de P, et sur les étapes de fusion, réduction de taille et séchage. La distribution en pourcentage des coûts des précurseurs et de chaque étape du procédé est présentée dans le Tableau 2.3 pour les années 2013 et 2016.

Tableau 2.3: Distribution des coûts estimés pour la production de 10 000 tonnes de C-LFP/année pour les années 2013 et 2016

	2013	2016
Précurseurs	89%	92 %
Source de Li	30 %	59 %
Source de Fe	27 %	3.0 %
Source de P	28 %	22 %
Agent réducteur	0.2 %	3.0 %
Source de C	3.0 %	6.0 %
Dégazage	1.0 %	0.0 %
Fusion	4.0 %	3.5 %
Réduction de taille	4.5 %	2.0 %
Séchage	2.0 %	3.0 %
Pyrolyse, revêtement C	1.5 %	2.5 %

Cependant, certaines faiblesses de la méthode de synthèse par fusion, traitées à continuation, limitent la capacité et la performance électrochimique des poudres. Une analyse de ces faiblesses et des possibilités d'amélioration du procédé sont nécessaires pour envisager une production de LFP à grande échelle.

2.2 Limitations de la méthode de synthèse par fusion

2.2.1 Interactions LFP fondu – creuset

Le contact direct entre les précurseurs fondus et les parois internes du creuset de graphite et températures élevées de synthèse (Figure 2.1) déclenchent des réactions de sur-réduction dans cette région. Les conditions extrêmement réductrices du graphite facilitent la production de phases secondaires du type Fe_xP par réduction carbothermique du Fe et du P et par l'oxydation du C du graphite pour produire du CO et du CO_2. Cette interaction comporte trois conséquences négatives : 1) les phases Fe_xP, généralement attachées aux parois du creuset, altèrent les rapports molaires Li/Fe/P et génèrent des pertes de masse dans le lingot de LFP. 2) la génération des bulles de gaz CO/CO_2 sur les parois internes du creuset peut générer des réactions additionnelles dans le LFP fondu et des porosités dans le LFP solidifié (Figure 2.2) 3) la perte de masse du creuset qui réagit avec la matière fondue diminue sa durée de vie. En plus, si des particules de graphite se détachent

du goudron constitutif du creuset, elles resteront attrapées comme impuretés des poudres. Alors, une réduction de la surface de contact LFP fondu – creuset est requise pour minimiser les effets négatifs de cette interaction et pour protéger tant le LFP fondu comme le creuset.

Figure 2.2: Lingot de LFP avec des porosités en surface, conséquence de l'oxydation du creuset.

2.2.2 Traitement d'impuretés

La grande flexibilité des précurseurs offerte par la synthèse par fusion permet l'utilisation des matières de base (*commodities*) pour réduire les coûts de production, ce qui implique l'apport d'impuretés, principalement des oxydes métalliques, dans le LFP fondu. La production des poudres de LFP de haute pureté exige le développement des stratégies de purification pour séparer ces impuretés, car elles peuvent produire des défauts multi-substitutionnels dans les sites M1 et M2 de la structure olivine et modifier ses paramètres de maille. Dans ce sens, des stratégies pour contrôler la formation et évolution des phases secondaires et des impuretés sont requises au but de minimiser les effets négatifs qu'elles génèrent dans le LFP. En plus, la mise à l'échelle aux niveaux pilote et industrielle demande des stratégies de purification encore plus efficaces lors de la synthèse et de la solidification.

2.2.3 Protection du LFP contre l'oxydation

Les températures élevées de synthèse augmentent les interactions entre les précurseurs et incrémentent aussi la tendance du Fe^{2+} à s'oxyder à l'état 3+. Si l'atmosphère par-dessus des

précurseurs n'est pas assez réductrice, des réactions avec l'oxygène, même quelques ppm, peuvent stabiliser la formation de phases oxydées du type $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. La performance électrochimique du LFP est fortement affectée par la présence de ces phases secondaires dans la structure olivine [124]. Dans ce contexte, des stratégies pour minimiser cette oxydation sont nécessaires dans le but de garantir la capacité de décharge du LFP.

2.2.4 Génération des phases secondaires

Les propriétés électrochimiques du LFP sont fortement affectées par la présence des phases non converties et de phases secondaires. Leur formation ne dépend pas seulement des ratios molaires des précurseurs chargés, mais aussi de la température de synthèse et des conditions de réduction/oxydation auxquelles la synthèse a lieu. La carence de fer produite par la formation des phases Fe_xP sur les parois internes du creuset ajouté à la présence de $LiPO_3$ non converti, généralement stabilise la formation de Li_3PO_4 et $Li_4P_2O_7$ comme phases secondaires. Heureusement, ces phases sont généralement ségréguées de la structure olivine, mais la quantité de ces phases doit être contrôlée au but de satisfaire les valeurs maximales permissibles (Tableau 2.1).

2.2.5 Défis pour une production à grande échelle

En plus des limitations précédemment traitées, une production de LFP en opération par lots, en semi-continu ou en continu ajoute d'autres défis au procédé, comme les besoins de réduire les coûts de chauffage et de fusion pour les précurseurs, en concevant des systèmes pour économiser l'énergie thermique ou pour optimiser l'apport calorifique aux précurseurs et pour réduire le temps de séjour des précurseurs fondus dans le creuset.

Les différences de masse volumique des précurseurs et des problèmes locaux de solubilité du fer peuvent provoquer l'accumulation des matières solides au fond du creuset, une masse morte non réactive qui affecterait l'efficacité du procédé. Alors, il est nécessaire de fournir des systèmes efficaces d'agitation, en évitant les sources additionnelles de contamination. Dépendamment du dimensionnement du creuset, cette agitation contribuerait aussi à homogénéiser la température et la composition de la fonte, avec des effets positifs sur les poudres synthétisées.

Également, il est nécessaire de concevoir des stratégies de solidification du LFP sous conditions modérément réductrices, soit dans le creuset ou par coulée dans un moule. Dans le cas d'une

solidification dans le creuset, des solutions pour extraire le produit sont requises dans le but de réutiliser le creuset pour faire des synthèses subséquentes.

2.3 Alternatives de solution

2.3.1 Interaction LFP fondu – creuset

Une option pour isoler le LFP fondu du creuset serait l'utilisation des revêtements protecteurs, appliqués en plusieurs couches sur les parois du creuset et sur les accessoires qui entrent en contact avec la fonte (agitateurs, lances d'injection, thermocouples, etc.). Ces revêtements sont constitués par du nitrure de bore (BN) ou de l'oxyde de zirconium (ZrO) et sont couramment appliqués dans l'industrie pour protéger les accessoires et les parois externes du creuset. Mais ils ne sont pas recommandables pour les parois internes, car le contact direct avec le LFP fondu aux températures élevées de synthèse facilitent l'écaillement de ces peintures en constituant des impuretés additionnelles pour le LFP. Pour la production batch de 3 kg de LFP à CMAT, des contaminations allant jusqu'à 0.1 wt.% de B dans le LFP ont été mesurées pour des creusets revêtus internement, dépassant les limites maximales permissibles pour le produit.

Sous une opération en continu et avec échauffement inductif, il est envisageable d'utiliser une approche d'auto-creuset [125, 126], dans laquelle les parois externes du creuset sont refroidies pour former sur les parois internes une couche solidifiée (croute) du même matériel fondu emmagasiné dans le creuset. De cette façon, le graphite serait protégé, sa durée de vie serait augmentée, et la fonte ne serait pas en contact qu'avec la croute de LFP solidifié, en éliminant les conditions sur-réductrices mentionnées dans la section 2.4.1.

2.3.2 Traitement d'impuretés

Les matières de base utilisées comme des précurseurs peuvent être soumises à un prétraitement de purification pour séparer les impuretés avant de les charger au creuset, en évitant la présence de ces impuretés dans les matières réactives fondues et dans le produit. Cependant, ce prétraitement augmenterait les coûts de production du LFP.

Une autre option est de profiter de l'existence des équilibres solide-liquide ou liquide-liquide pendant la fusion et la solidification, ce qui peut être utilisée pour purifier/séparer des impuretés ou des phases secondaires, des précurseurs non convertis ou d'autres solides ou liquides non

miscibles dans la matière fondue à l'aide des traitements thermiques. Ces stratégies de purification permettraient la formation d'une phase principale de haute pureté du type $Li(Fe,Mn,Mg)PO_4$ et les phases secondaires et les impuretés expulsées restent coincées dans les joints de grain comme conséquence d'une réorganisation des phases lors de la fusion et de la solidification [118]. Dans cette structure, le manganèse et le magnésium sont des éléments solubles dans l'olivine et forment des substitutions partielles dans les sites du fer (M2), tandis que, par exemple, des oxydes d'aluminium, de calcium ou de siliciums apportés par les précurseurs peuvent être ségrégués comme des impuretés.

Comme troisième alternative pour traiter les impuretés sous des conditions thermodynamiques appropriées, le milieu fondu proposé dans la section 2.5.2 pourrait aussi être utilisé comme un évier (puisard) pour attraper les impuretés (par affinité avec le métal du bain) en les séparant du LFP fondu.

2.3.3 Protection contre l'oxydation et apport thermique

Une solution possible pour éviter la formation des phases oxydées dans le LFP est l'utilisation des atmosphères inertes ou légèrement réductrices en dessus du LFP fondu, avec un contrôle strict de la pression partielle d'oxygène, ce qui a un effet direct sur le coût de production. À ce propos, des gaz comme l'argon, l'azote, ou des mélanges de CO/CO_2 peuvent être utilisés pour minimiser l'oxydation du fer.

Sous une opération semi-batch ou en continu, une deuxième option pour minimiser l'oxydation c'est l'injection des précurseurs dans un milieu fondu stagnant maintenu à la température de la réaction et dans lequel la synthèse pourrait se dérouler. Ce milieu fondu, du type métallique, connu plus tard dans ce mémoire comme "le bain métallique", agirait aussi comme un système d'apport thermique aux précurseurs (agent de flux). Dans le cas d'une production en continu, il pourrait être aussi utilisé pour faciliter le transport du LFP fondu vers une étape subséquente de solidification.

2.3.4 L'approche du bain métallique

Parmi les alternatives de solution, l'utilisation d'un bain métallique est celle qui offrirait les plus grandes possibilités d'amélioration pour la synthèse par fusion, en agissant comme un milieu réactionnel, un agent d'apport thermique, un protecteur-isolant du creuset, un agent de transport, et une trappe potentielle pour les impuretés.

Au niveau industriel, l'approche du bain métallique a été amplement standardisée par le procédé Pilkington, utilisé pour la fabrication du verre plat depuis les années 60s [127]. Ce procédé, présenté dans la première partie du chapitre 3, utilise un bain d'étain comme agent de support et de transport, comme interface de refroidissement et comme moyen de polissage de la surface du verre fondu qui flotte par-dessus. Le bain d'étain isole et protège le verre fondu de l'unité qui le contient.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire, encadré dans le projet APC, explore l'approche du bain métallique placé au fond du creuset comme stratégie potentielle de purification du C-LFP en suivant la même méthode de laboratoire établie par le groupe de Dollé.

CHAPITRE 3 LE PRINCIPE DU BAIN MÉTALLIQUE COMME MODIFICATION DE LA SYNTHÈSE PAR FUSION

SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'À PUBLICATION DE L'ARTICLE PRESENTÉ AU CHAPITRE 4

3.1 Le procédé Pilkington

Le procédé de production de verre plat par flottation, développé par Sir Alastair Pilkington en 1952, est universellement utilisé pour la fabrication de verre clair, teinté et à couches, principalement pour les industries de la construction et des automobiles. Il se base sur le principe de verser le verre liquide par-dessus d'un bain d'étain, plus dense et dans lequel le verre est immiscible pour s'étendre et former une surface plane. Pour y arriver, il est nécessaire que le métal fondu soit encore liquide lorsque le verre s'est refroidi jusqu'à un état semi-rigide pour être extrait du bain métallique [128, 129].

Les matières premières pour la fabrication du verre plat sont le sable (72.6%), de la soude (13.0%), matières calcaires (8.4%), Dolomite (4.0%), alumine (1.0%) et verre brisé recyclé (1.0%). Après vérification de la pureté et des propriétés des matières premières, elles sont chargées dans un four de fusion pour être fondues, raffinées et homogénéisées à 1550°C.

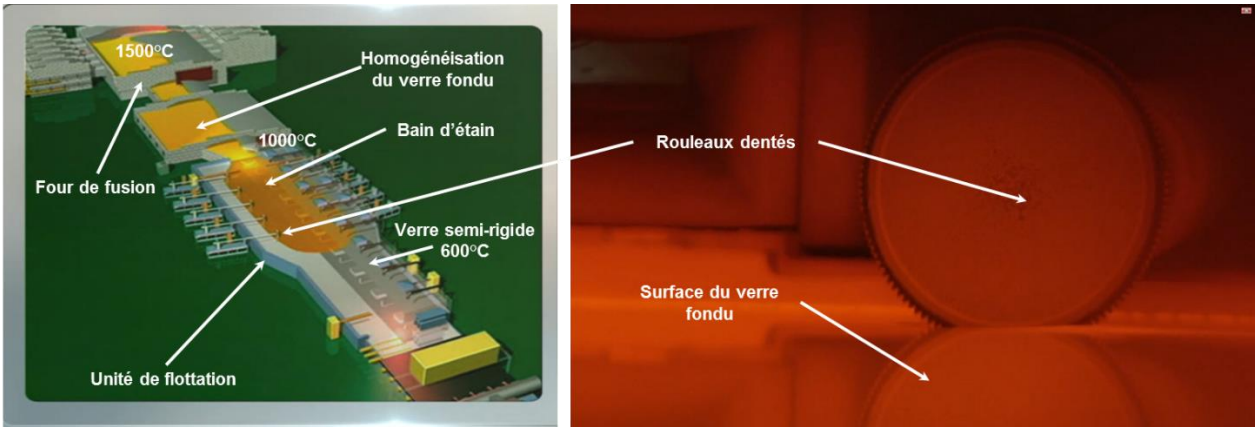


Figure 3.1: Procédé de flottation du verre fondu (Pilkington). À droite, rouleaux dentés pour déplacer le verre et contrôler son épaisseur. [130].

Ensuite, le verre fondu est alimenté en continu à plus de 1000°C dans une unité de flottation dans laquelle il est versé sur un bain d'étain fondu sous une atmosphère protectrice (95 % N_2 et 5 % H_2) pour éviter l'oxydation de l'étain (Figure 3.1) [127, 131]. Le bain d'étain étant plus dense, il reste dans le fond de l'unité tandis que le verre, plus léger, flotte par-dessus et s'épand pour former une surface plane. La viscosité du verre est contrôlée par des systèmes de chauffage au gaz naturel au but d'ajuster ses propriétés et il est ensuite extrait de cette unité à environ 600°C dans un état surfondu semi-rigide pour être ensuite recuit afin de soulager les contraintes accumulées dans le verre [132].

Les masses volumiques du verre et de l'étain fondu et les tensions de surface dans les interphases verre-atmosphère et verre-bain déterminent les conditions d'équilibre pour le produit [128] et l'épaisseur final, selon les vitesses de solidification du verre et la vitesse de rotation des rouleaux dentés qui font déplacer la masse de verre flottante (Figure 3.1).

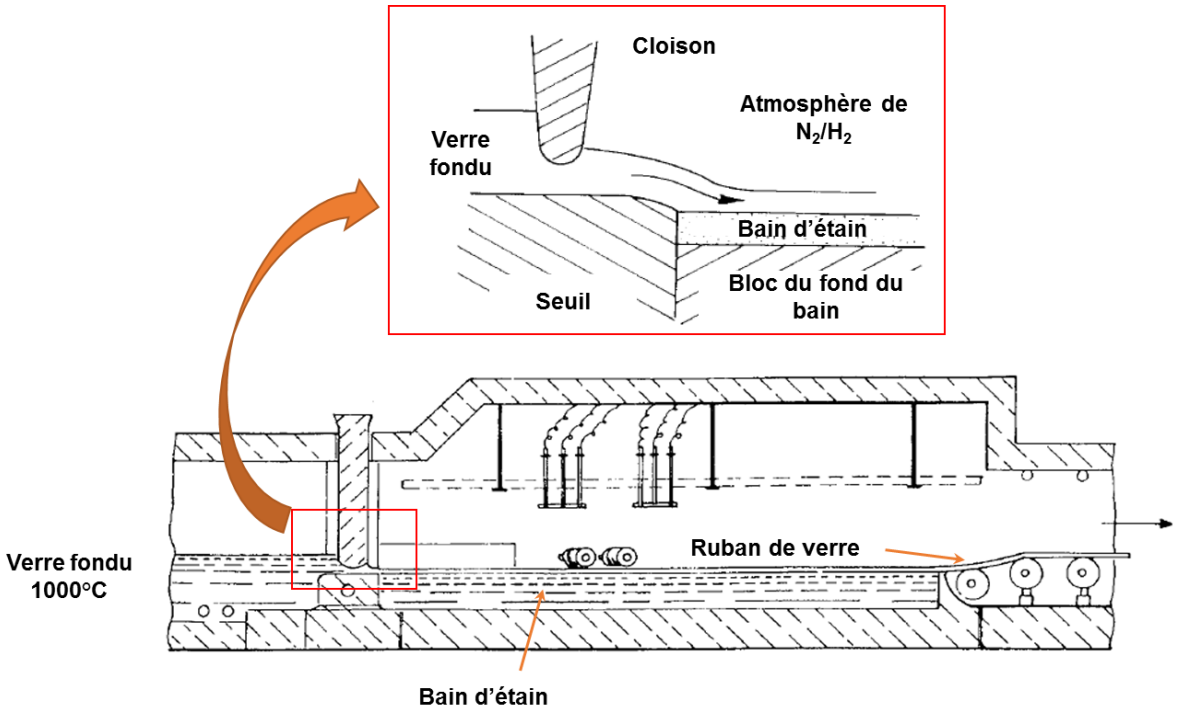


Figure 3.2: Vue latérale du procédé de Pilkington. Détail du système de versement du verre fondu sur le bain d'étain [133].

L'unité de flottation est un récipient d'acier dont les parois externes sont maintenues à 90°C par un système de refroidissement. Des blocs réfractaires sont installés à côté des parois internes et sur le fond de cette unité et l'étain fondu en contact direct avec les blocs se solidifie par un principe d'auto-creuset [125, 126]. De cette façon, ce récipient hermétiquement scellé peut emmagasiner l'étain fondu (point de fusion, 231.9 °C) à 800°C [133].

Les matériaux réfractaires du bloc du fond du bain doivent posséder une excellente résistance aux chocs thermiques, une conductivité thermique faible et une tendance très réduite à réagir avec le bain et sont conçus pour des durées de vie de longue durée. Une cloison faite en verre de quartz à haute teneur en silice est utilisée au point de versement du verre fondu pour minimiser la formation de bulles et de contrôler sa vitesse (Figure 3.2).

3.1.1 Propriétés de l'étain pour la fabrication du verre plat

Bien que plusieurs métaux répondent à la plupart des exigences pour la fabrication du verre plat, l'étain est le choix plus économique et plus pratique. Dans la production en continu du verre plat, le bain d'étain agit comme un finissant de surface, un agent de transport, une unité de formation et un échangeur de chaleur [133]. Pour cela, l'étain est le seul métal répondant aux exigences de l'industrie du verre plat [131, 133, 134], en étant liquide à des températures entre 550°C et 1100°C; avec une masse volumique plus élevée que celle du verre fondu (6500 kg/m^3 versus 2400 kg/m^3 à 1050°C), ce qui garantit une surface de verre plane; une faible pression de vapeur (0.123 Pa à 1100°C); une faible viscosité; un faible coût et une faible réactivité chimique et mouillabilité avec le verre.

Dans le procédé Pilkington, le bain d'étain, utilisé comme matériau de support pour générer une surface de verre plat par le principe de flottation, sert aussi à isoler le verre fondu des parois de l'unité de flottation et à refroidir la masse de verre fondu. De manière analogue, le principe du bain métallique peut être extrapolé comme stratégie de purification, présenté à la section 2.3.4 de ce mémoire, pour la synthèse de LFP par fusion. Dans cette perspective, le bain minimiserait les interactions entre le LFP fondu et les parois, principalement du fond, du creuset. Cependant, contrairement au procédé Pilkington, le bain servirait aussi comme source d'énergie thermique pour le chauffage et comme source potentielle de fer pour la synthèse. Dans le cadre d'une synthèse se déroulant soit dans ou bien sur le bain, les impuretés accompagnant la source de Fe^{3+} pourraient

être attrapées dans le bain en fonction des affinités entre le LFP fondu, les impuretés et le bain métallique.

3.2 Synthèse par fusion de $LiFePO_4$ supportée par un bain métallique

Dans cette section se présentent les considérations faites pour adopter le principe du bain métallique comme stratégie potentielle de purification du LFP synthèse par fusion en partant de la méthode de laboratoire perfectionnée par le groupe de Mickael Dollé.

Un minerai de fer a été utilisé comme source de Fe^{3+} pour les synthèses avec le bain métallique, avec 98.50 % en poids de Fe_2O_3 et dont les impuretés sous la forme d'oxydes métalliques sont principalement : MnO (0.43%), SiO_2 (0.22%), Al_2O_3 (0.14%), Cr_2O_3 (0.08%) et ZnO (0.01%).

En étant une première exploration par lots à échelle laboratoire, les résultats de ce projet de recherche permettraient la conception d'un procédé de synthèse par fusion en continu supporté par un bain métallique. Les options de purification qui offrirait le principe du bain métallique et les croissantes demandes d'optimiser la production des poudres de C-LFP de grade commercial ont propulsé l'évaluation de cette modification comme projet de recherche pour ce mémoire.

3.2.1 Objectifs du bain métallique comme modification de la synthèse par fusion

3.2.1.1 Objectif général

En se basant sur la méthode de synthèse par fusion, l'objectif général de ce travail de recherche est d'évaluer le principe d'un bain métallique placé au fond du creuset où la synthèse se déroule comme stratégie de purification des poudres de $LiFePO_4$.

3.2.1.2 Objectif spécifique

Basé sur la caractérisation des poudres synthétisées, ce projet vise à examiner l'efficacité du bain pour trapper les impuretés métalliques et pour minimiser la formation de phases secondaires sur-réduites du type Fe_xP en limitant les interactions entre le LFP fondu et le creuset.

3.2.2 Critères de sélection pour le métal du bain

Dans le but de garantir une poudre de LFP de haute pureté avec la même performance des poudres de grade commerciale, le métal utilisé pour le bain doit satisfaire les critères suivants :

- Il doit être liquide à la température de synthèse (> 1000°C).
- Sa masse volumique doit être plus élevée que celle du LFP fondu (~2.7 g/cm^3).
- Dans le but de minimiser les pertes de métal, il doit présenter une faible pression de vapeur.
- Pour éviter une contamination additionnelle dans le LFP, le métal doit avoir une tendance minimale à être oxydé. En plus, il doit être chimiquement inerte avec les précurseurs, avec le creuset et avec le LFP.
- L'utilisation du métal aux conditions de synthèse doit être sécuritaire et sans effets environnementaux.

3.2.3 Motivations pour l'utilisation du bain métallique dans la synthèse par fusion

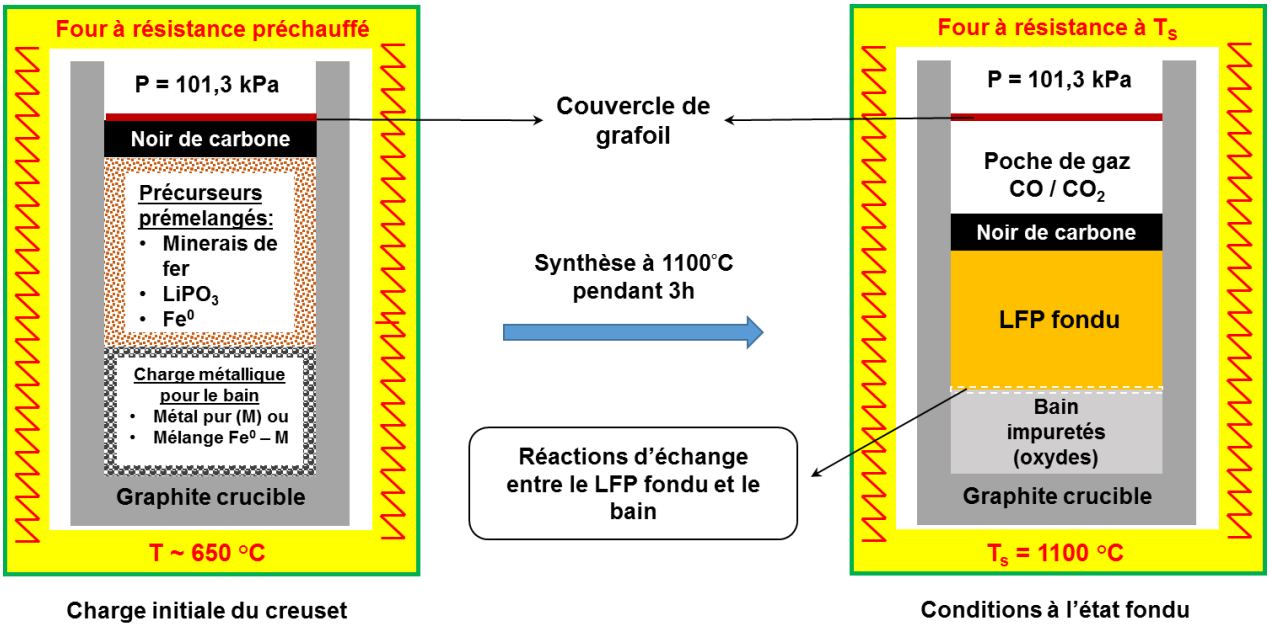


Figure 3.3: Synthèse par fusion avec l'approche du bain métallique.

La figure 3.3 présente la configuration adoptée pour les synthèses avec le bain métallique. Pour évaluer cette approche, les réactions de réduction (12), de synthèse (13) et d'échanges (14a et 14b) ont été considérées (M : métal du bain, X : impureté cationique présente comme un oxyde dans le précurseur de fer mais moins réactive que celui-ci) :

$$Fe^{0}{}_{bain} + Fe_{2}^{3+}O_{3}{}_{LFP\ fondu} \rightarrow 3\,Fe^{2+}O_{\ LFP\ fondu} \qquad (12)$$

$$LiPO_{3}{}_{LFP\ fondu} + FeO_{LFP\ fondu} \rightarrow LiFePO_{4}{}_{LFP\ fondu} \qquad (13)$$

$$M^{2+}O_{\ LFP\ fondu} + Fe^{0}{}_{bain} \leftrightarrow Fe^{2+}O_{\ LFP\ fondu} + M^{0}{}_{bain} \qquad (14a)$$

$$X^{2+}O_{\ LFP\ fondu} + Fe^{0}{}_{bain} \leftrightarrow Fe^{2+}O_{\ LFP\ fondu} + X^{0}{}_{bain} \qquad (14b)$$

Les motivations qui supportent l'adoption de cette approche pour une opération en continu sont:

1. Le carbone du creuset de graphite, excellent agent réducteur, participe activement à la réduction du Fe^{3+}. Les interactions entre le LFP fondu et les parois internes du creuset se déroulent sur des conditions très réductrices, propices pour la formation de Fe_xP comme phase secondaire. L'utilisation du bain métallique minimiserait la surface de contact entre le LFP fondu et le creuset, principalement dans la région du fond. De cette façon, les réactions locales indiquées dans la Figure 2.1 seraient minimisées en prolongeant la duration de vie du creuset.
2. Le principe d'auto-creuset utilisé dans le procédé Pilkington pour isoler et protéger les parois internes de l'unité de flottation pourrait aussi être incorporé dans l'approche du bain métallique pour minimiser la corrosion interne du creuset par l'interaction avec le LFP fondu, mais cela impliquerait que le chauffage doit être du type inductif pour permettre le refroidissement des parois externes du creuset.
3. Dans la synthèse par fusion à échelle laboratoire décrite dans la section 2.1, les réactions de réduction (10) et de synthèse (11) se déroulent dans le LFP fondu. Dans l'approche du bain métallique, le Fe^0 pourrait être chargé et dissout soit avec la charge métallique du bain

ou bien prémélangé avec les précurseurs du LFP. Avec le transfert thermique du four, la convection générée dans le bain stimulerait la participation du fer métallique dans les réactions 12 et 13.

4. Étant donnée la forte tendance du Fe^0 pour s'oxyder par rapport aux impuretés cationiques présentes dans les sources de fer, dans la réaction d'échange 14b, ces impuretés (X^{2+}) seraient transférées du LFP fondu vers le bain. En même temps, le Fe^0 s'oxyderait pour produire du FeO et monter à la phase de LFP fondue pour participer à la réaction de synthèse (13).
5. Dans des conditions d'opération en continu en régime permanent, l'homogénéité du LFP pourrait être optimisée par l'injection des poudres des précurseurs directement dans le bain fondu, ce qui augmenterait les échanges thermiques, améliorerait le mélange des précurseurs et minimiserait les gradients thermiques avec les parois du creuset.
6. Similairement au procédé Pilkington, la flottation du LFP sur le bain métallique pourrait être utilisée pour développer une stratégie de purification et de solidification contrôlée en produisant un film mince de LFP qui faciliterait la réduction de taille en aval ver les particules submicroniques.

En partant des sources de Fe^{3+} à faible coût (*commodities*), l'implémentation du bain métallique constituerait un milieu pour contrôler la synthèse, un réservoir thermique pour faire l'apport thermique aux précurseurs, une stratégie pour protéger (isoler) le creuset, et une trappe potentielle des impuretés.

3.3 Structure de l'article « *Melt-synthesis of $LiFePO_4$ over a metallic bath* »

L'article présenté dans le chapitre 4 commence pour établir les aspects négatifs des impuretés et des phases secondaires dans les poudres de $LiFePO_4$ et des avantages offerts par la méthode de fusion par rapport aux méthodes industrielles de fabrication. Après avoir fait une révision des critères de sélection énumérés dans la section 3.2.2 en termes des propriétés physiques, conductivités thermiques, capacités calorifiques, tendances d'oxydation, et de toxicités; l'étain, l'argent, le plomb et le cuivre sont comparés comme des candidats pour le bain métallique. Comme

résultat de cette révision, l'étain et l'argent ont été choisis pour faire l'évaluation expérimentale de l'approche du bain métallique. Les fiches techniques de ces métaux sont incluses dans l'annexe B.

Pour continuer, une analyse thermodynamique en termes de diagrammes de phases impliqués et des solubilités du C (carbone du creuset, figures A.2 et A.3 des annexes) et du Li, Fe et P dans l'étain et dans l'argent (figures A.4 et A.5) permet de prédire les possibles interactions entre le bain métallique, le LFP fondu et le creuset. La même analyse est aussi utilisée pour sélectionner les régions et les températures à explorer expérimentalement dans les diagrammes de phases des systèmes Fe – Sn et Fe – Ag, ainsi comme les compositions initiales du bain métallique.

Ainsi, l'exploration expérimentale du bain d'étain compare deux températures de synthèse et trois approches différentes pour charger le fer métallique dans le creuset pour déterminer les conditions de synthèse pour lesquelles les pertes de masse, la formation des phases secondaires et les déviations des rapports molaires Li/Fe/P dans le LFP sont minimisées. Ensuite, le bain d'argent est aussi évalué et comparé avec un test sans bain.

La partie expérimentale de cette recherche (Annexe C) a été supportée par la comparaison des échantillons fabriqués, selon les bilans de masse, l'analyse et l'identification des phases secondaires, la caractérisation des poudres de LFP et des parois internes du creuset et par l'évaluation électrochimique des cathodes préparées avec les poudres. Comme valeur de référence pour la capacité initiale de décharge, 161 mAh/g de LFP ont été reportés en utilisant du Fe_2O_3 de haute pureté comme précurseur de fer [120].

Les résultats sont ensuite présentés en termes des bilans globaux de masse et du bilan de masse pour le fer et de leurs déviations par rapport aux quantités estimées. La pureté des poudres et la formation des phases secondaires sont ensuite déterminées selon des analyses XRD, tandis que la formation des phases Fe_xP suroxydées est identifiée avec des analyses SEM – EDS. Les compositions élémentaires des lingots de LFP et du métal sont aussi quantifiées par analyse ICP, permettant d'établir les rapports molaires L/F/P dans les poudres et aussi leur contamination métallique.

Finalement, les résultats obtenus pour les deux bains métalliques sont analysés et les conclusions obtenues montrent les avantages du bain d'argent et les possibilités qu'il offre comme alternative de purification de la méthode de synthèse par fusion.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: MELT-SYNTHESIS OF $LiFePO_4$ OVER A METALLIC BATH

SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'À PUBLICATION

H. Villazon[1], P. Sauriol[2], S. Rousselot[3], M. Talebi-Esfandarani[3], T. Bibienne[3], M. Gauthier[3], G. Liang[4], M. Dollé[3] and P. Chartrand[1*]

[1] Center for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), Polytechnique Montréal, Montreal, QC, H3C 3A7, Canada

[2] Department of Chemical Engineering, Polytechnique Montréal, Montreal, QC, H3C 3A7, Canada

[3] Department of Chemistry, University of Montreal, Montreal, QC, H3T 1J4, Canada

[4] Johnson Matthey Battery Materials Ltd., Candiac, QC, J5R 6X1, Canada

* E-mail: patrice.chartrand@polymtl.ca

Article envoyé au partenaire industriel (Johnson Matthey) le 7 novembre 2017 pour être soumis au *The Journal of Physical Chemistry C*

Abstract $LiFePO_4$ samples were produced by melt-synthesis at laboratory scale starting from a low-cost Fe^{3+} precursor using a metallic bath approach. After a review of the required criteria, tin and silver were selected as potential metallic charges for the bath.

In the tin bath exploration, different strategies to load the metallic iron used as reducing agent were evaluated and then verified by ICP-AES. The olivine formation was validated by X-ray Diffraction (XRD), evidencing also a temperature-dependent generation of Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$ secondary phases. The formation of Fe_xP phases in internal walls of the crucible was confirmed by a SEM image analysis. Additionally, tin-rich phases ($Sn_xP_yO_z$) segregated from the olivine structure and more than 3 wt.% of tin in the LFP ingot were also detected. The best condition tin bath prepared sample had a capacity of 156 mAh/g of LFP (carbon-free basis), 3% lower than that of high purity Fe_2O_3-based material at 0.1C.

In the silver bath approach, less contaminated LFP powders with closer to the loaded stoichiometric ratios and cleaner XRD patterns were observed. No silver compounds, nor silver oxides were observed by XRD, and ICP-AES measurements of less than 160 ppm of Ag were detected in the

LFP ingots. The silver bath prepared sample led to 161 mAh/g of LFP, the same capacity than that from LFP obtained from high purity iron sources without a metallic bath approach. Starting with a low-cost commodity Fe^{3+} source, this result paves future work in the consideration of a silver bath as a reactive media, heat transfer, crucible isolation, and potential contaminant trap for the melt-synthesis of $LiFePO_4$.

Keywords: $LiFePO_4$ synthesis — Melt-synthesis — Metallic bath — Secondary phases — Discharge capacity

4.1 Introduction

Although the electrochemical performance of lithium iron phosphate ($LiFePO_4$ or LFP) as cathode material for rechargeable batteries in electric vehicle applications has highly improved [1], there are still a lot of challenges to overcome for a simpler, low-cost, large-scale production process without sacrificing the electrochemical properties and ensuring higher energy storage capacities [2, 3]. Among the aspects affecting the performance of the cathode, the nature of the precursors, the synthesis methods, and the post-processing operations [1, 3-5] such as particle size reduction [5], carbon coating [6-9] and doping strategies [10-13] have been previously studied [14]. Considering the complexity of the synthesis process and the variables to control, the scale-up from laboratory batch synthesis to large-scale continuous process required for a commercial power grade production has encountered many difficulties. The lack of adequate testing techniques to predict the battery behaviour in high storage applications complicates optimization efforts [4].

The melt-synthesis process presented by Gauthier et al. [15], in contrast with the commercial large-scale solid-state process, and to a lesser extent with the hydrothermal process [3], is a potentially low-cost option, with more flexible requirements for raw materials, rapid reaction rates, and equilibrium conditions reached in the molten state [16]. Instead of high purity-more expensive Fe^{2+} precursors privileged by other synthesis methods, cheaper Fe^{3+} and Fe^{2+} sources such as Fe_2O_3 or Fe_3O_4 have been successfully tested by this approach to produce high purity LFP with excellent crystallinity and discharge capacities up to 161 mAh/g of LFP (carbon-free basis) in a simple, cost-effective, fast, and controllable way [17, 18].

Electrochemical properties of the cathode material are very sensitive to unconverted secondary phases and undesirable impurities [19-24], which also could contribute to the degradation of the

active material [22] and affect the long-term stability of the product [16, 21]. Precursor mixtures in non-stoichiometric ratios lead to the formation of secondary phases that are segregated outside the LFP structure [16, 22]. These secondary phases include Li_3PO_4 [21, 25, 26], $Li_4P_2O_7$ [18, 25, 26], Fe_2O_3, Fe_xP [27, 28], $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ [23, 29], and $Fe_2P_2O_7$ [30, 31]. Their formation depends not only on the Li – Fe – P molar ratios and on the purity of the precursors but also on the reducing/oxidizing conditions (Fe^{2+} versus Fe^{3+}) during synthesis, solidification and post-processing steps [16, 17, 23, 25]. For example, a small excess of lithium leads to the formation of Li_3PO_4, which reduces the specific capacity [22], while a Li deficient stoichiometry may result in a Li^+ (M1) site occupation by Fe^{2+} ions coupled with a Li vacancy [21-23], blocking the 1-D diffusion patterns of lithium ions [4, 23]. However, compositions with slight Li deficiency (Li/Fe > 0.97) combined with controlled reducing conditions facilitate the formation of metallic iron phosphides (Fe_2P) on the surface of LFP phase grains, which increases electric conductivity from 10^{-9} S cm^{-1} for pristine LFP to up to 10^{-2} S cm^{-1} for LFP/Fe_2P materials [27, 28]. Less reductive atmospheres would promote the formation of Fe_2O_3 and $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, a NASICON type compound.

Impure low-cost iron precursors such as iron ore concentrates usually contain several metallic species (Cd, Ca, Mg, Mn, Zn, Si, Al, Cr, etc.) that could get in the LFP structure, create multi-substitutional defects in the M1 or M2 sites of the olivine structure, and modify the unit cell parameters. To avoid these negative effects, better strategies to control the formation and evolution of secondary phases and impurities at each step of the process are still required [16, 19].

Figure 4.1 (a) illustrates the melt-synthesis at laboratory scale followed in [25] and taken as reference for this paper. Powdered premixed precursors consisting of iron ore concentrates as a Fe^{3+} source, $LiPO_3$, and Fe^0, used as the Fe^{3+} reducing agent, are placed in a graphite crucible. A thin layer of carbon black is added on top to minimize the iron tendency to oxidize and a grafoil lid is used to separate the carbon black from the air present in the furnace. Loaded, the crucible is inserted into a resistance heated furnace, preheated to 650°C, then ramped up to 1100°C @ ~10°C/min where it is held for 3 h to perform the LFP synthesis. The melt-synthesis reactions can be simplified to two reactions in series: the Fe^{3+} reduction reaction, $Fe + Fe_2O_3 \rightarrow 3\ FeO$ and the LFP synthesis reaction, $FeO + LiPO_3 \rightarrow LFP$.

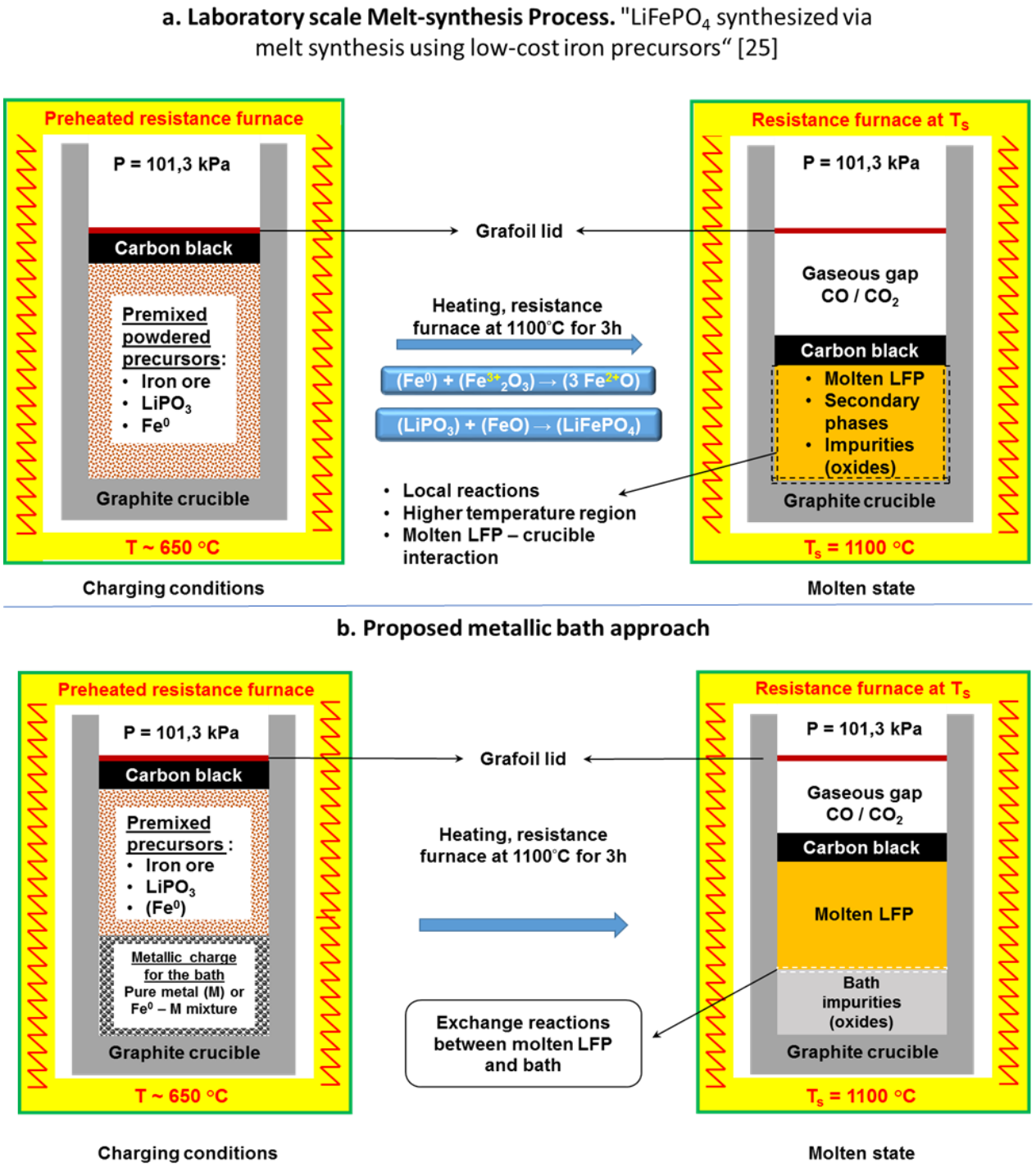


Figure 4.1: (a) Synthesis of LFP at laboratory scale developed by Talebi-Esfandarani et al. [25]. Secondary phases and oxides originated by molten LFP – crucible interactions could be present in

the solidified LFP structure. (b) Metallic bath approach, involving exchange reactions between the molten LFP and the bath. Oxide impurities are expected to accumulate in the bath (sink).

The liquid product, molten LFP, is cooled and solidified in the crucible under inert (N_2) atmosphere. After synthesis, the product ingots occupy a volume typically ranging from a third to a half of the bulk volume occupied by the precursors. The grafoil lid that tops the charge generally remains at its original position yielding a gaseous gap filled with CO/CO_2 generated by the oxidation of the carbon black and the crucible. This gas mixture is kept over the molten LFP, protecting it against oxidation.

Previous work on melt-synthesis allowed considering this synthesis route as a credible large-scale process at reduced costs and short dwell times [16-18]. Unfortunately, the high temperature and the over-reducing conditions at the LFP – crucible interface promote local reactions producing Fe_xP, Li_3PO_4, and $Li_4P_2O_7$, affecting the performance [24]. Additionally, the composition of low-cost iron precursors such as iron ore concentrates may require in situ or ex-situ purifications steps in order to deliver on the reduced cost expectation while maintaining acceptable electrochemical performance.

4.1.1 The metallic bath approach

This paper explores a modification of the melt-synthesis at batch laboratory scale by introducing a metallic bath at the bottom of the graphite crucible as a first step to develop a purification strategy to produce high purity LFP using low-cost iron sources.

The metallic bath approach has been widely standardized in the flat glass industry since the 1960's as a strategy to produce thinner, better finished and polished flat glass surfaces [32-34]. The so-called Pilkington process uses a tin bath as a support, forming, and cooling interface to produce a thin sheet of glass which is shielded from interactions with the container by the bath. Further details of the Pilkington process may be found in [32-37].

In an analogous manner, here we propose a molten metallic bath as a modification of the laboratory scale melt-synthesis described in [25]. As in the Pilkington process, the metallic bath would shield the floating phase (here LFP) from the container; however, as opposed to the Pilkington process, here the metallic bath will serve as a heating source. In the context of a reactive synthesis in or on top of a metallic bath, we anticipate that the contamination accompanying the Fe^{3+} source may be

extracted by potential affinities with this metallic bath. Three reactions must be considered for this new configuration (M: metal for the bath, X: cationic impurity, typically in the oxide form, present originally in the iron precursors):

- Reduction reaction:

$$Fe^{0}{}_{bath} + Fe_{2}^{3+}O_{3}{}_{molten\ LFP} \rightarrow 3\ Fe^{2+}O\ {}_{molten\ LFP} \quad (1)$$

- Synthesis reaction:

$$LiPO_{3}{}_{molten\ LFP} + FeO_{molten\ LFP} \rightarrow LiFePO_{4}{}_{molten\ LFP} \quad (2)$$

- Exchange reactions:

$$M^{2+}O\ {}_{molten\ LFP} + Fe^{0}{}_{bath} \leftrightarrow Fe^{2+}O\ {}_{molten\ LFP} + M^{0}{}_{bath} \quad (3a)$$

$$X^{2+}O\ {}_{molten\ LFP} + Fe^{0}{}_{bath} \leftrightarrow Fe^{2+}O\ {}_{molten\ LFP} + X^{0}{}_{bath} \quad (3b)$$

Depending on the thermodynamic tendency of metal M to get oxidized at experimental conditions, reversibility of reaction 3a with an unwanted generation of $M^{2+}O$ impurities in the molten LFP phase is also possible. Contamination of LFP must be limited in order to respect the product quality specifications.

The main advantages of the proposed metallic bath approach are:

- Reduced surface contact between molten LFP and the crucible, should lead to lower over-reduction of the LFP.
- The metallic bath would permit the use of inductive heating while applying cooling to the crucible walls by a cold crucible approach [38, 39] , completely isolating the metallic bath and LFP from the crucible and expanding the range of crucible materials and its lifespan.
- The bath agitation promotes the iron participation in Reaction 1, especially if induction heating is considered.
- In Reaction 3b, cationic X^{2+} impurities are transferred from molten LFP to the bath, used as a sink. Simultaneously, Fe^{0} gets oxidized to form FeO and goes up to the molten LFP phase to participate in Reaction 2.

- Enhanced heat transfer from bath to precursors by injecting the powdered precursors directly into the metallic bath.
- Potential to form a thin film LFP which would ease its downstream size-reduction to sub-micron particles.

4.1.2 Metal bath selection

A proper metal M must fulfill several criteria to be considered for the bath: it must be liquid at the synthesis conditions (temperature higher than 1000°C) and denser than the molten LFP (density ~2.7 g/cm^3), have a low vapour pressure to minimize losses of metal, present a minimal tendency to be oxidized (to avoid detrimental effects on electrochemical behaviour of LFP), be chemically inert with precursors, with the crucible and with molten LFP (lithium ion diffusion is reduced by antisite defects) and finally, a high purity metal is required to avoid additional impurities in LFP structure. Additionally, the capillary entrainment of metal in the LFP structure during solidification must be avoided, as the density of LFP changes from ~2.7 g/cm^3 at the molten state to 3.58 g/cm^3 at room temperature. Operations with the bath at synthesis conditions must be safe and with minimal environmental effects.

While tin and lead present lower melting points, silver and copper offer higher specific heats and thermal conductivities and once melted (Table 4.1), would reduce the temperature swings. The high melting point of copper, too close to the synthesis temperature (1100°C), could protect internal walls of the crucible by a cold-crucible approach, but it could also result in a frozen layer of this metal when colder precursors are added to the crucible. Denser candidates (Ag and Pb) should facilitate the separation between the bath and molten LFP, but Pb has a stronger tendency to be oxidized, as shown in Ellingham oxidation series of Figure 4.2. The higher vapour pressure of Pb and the elevated toxicity of its oxides (Table 4.1) complicate the experimental evaluation of this metal.

Table 4.1: Physical properties and cost of metal bath candidates

Property	Sn	Ag	Pb	Cu
Melting point [a], °C	231.9	961.8	327.5	1085
Density at 1100°C, kg/L [40-42]	6.41	9.22	9.66	7.98
Density [b], kg/L at room temperature	7.28	10.49	11.34	8.92
Vapour pressure [b], Pa (at 1100°C)	0.12	5.2	651	0.080
Boiling point [a], °C	2602	2162	1749	2562
Thermal conductivity [a], W/m K	67	430	35	400
Specific heat at 1100°C [b], J/kg K (J/L K[c])	240 (1608)	310 (2885)	138 (1475)	517 (4135)
Approximate cost [d], USD/kg (USD/L)	20 (134)	530 (4930)	2.24 (24)	5.84 (47)
Toxicity of the metal oxides, (MO, MO_2) [e], TWA, mg/m^3	2	N.D.	0.05	0.2

[a] http://www.periodictable.com/Elements/029/data.html

[b] Values calculated with FactSage™ thermochemical software [43].

[c] As comparison, approximated values for LFP are: $Cp_{LFP_{liquid}} = 6750\ \frac{J}{LK}$, $Cp_{LFP_{solid}} = 2500\ \frac{J}{LK}$

[d] Metal prices http://www.infomine.com/investment/metal-prices/ (21 June 2017)

[e] http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/repertoire-toxicologique.aspx

The oxidation tendencies of these metals can be compared using the Ellingham diagram (Figure 4.2). Silver is thermodynamically the most stable candidate while the formation of tin oxides is possible at the synthesis conditions. The strong tendency of iron to be oxidized from Fe^0 to Fe^{2+} or Fe^{3+} reinforces the mild reducing atmosphere conditions (by controlling the partial pressure of oxygen) required for the LFP synthesis.

This oxidation sequence also indicates that Cu and Pb would potentially be better candidates than tin in terms of formation of metallic oxides. An alloy of these metals could also be considered in the future as next step of optimization. The experimental part of this work explores tin and silver, the two opposite oxidation candidates, as the metal charge for the bath.

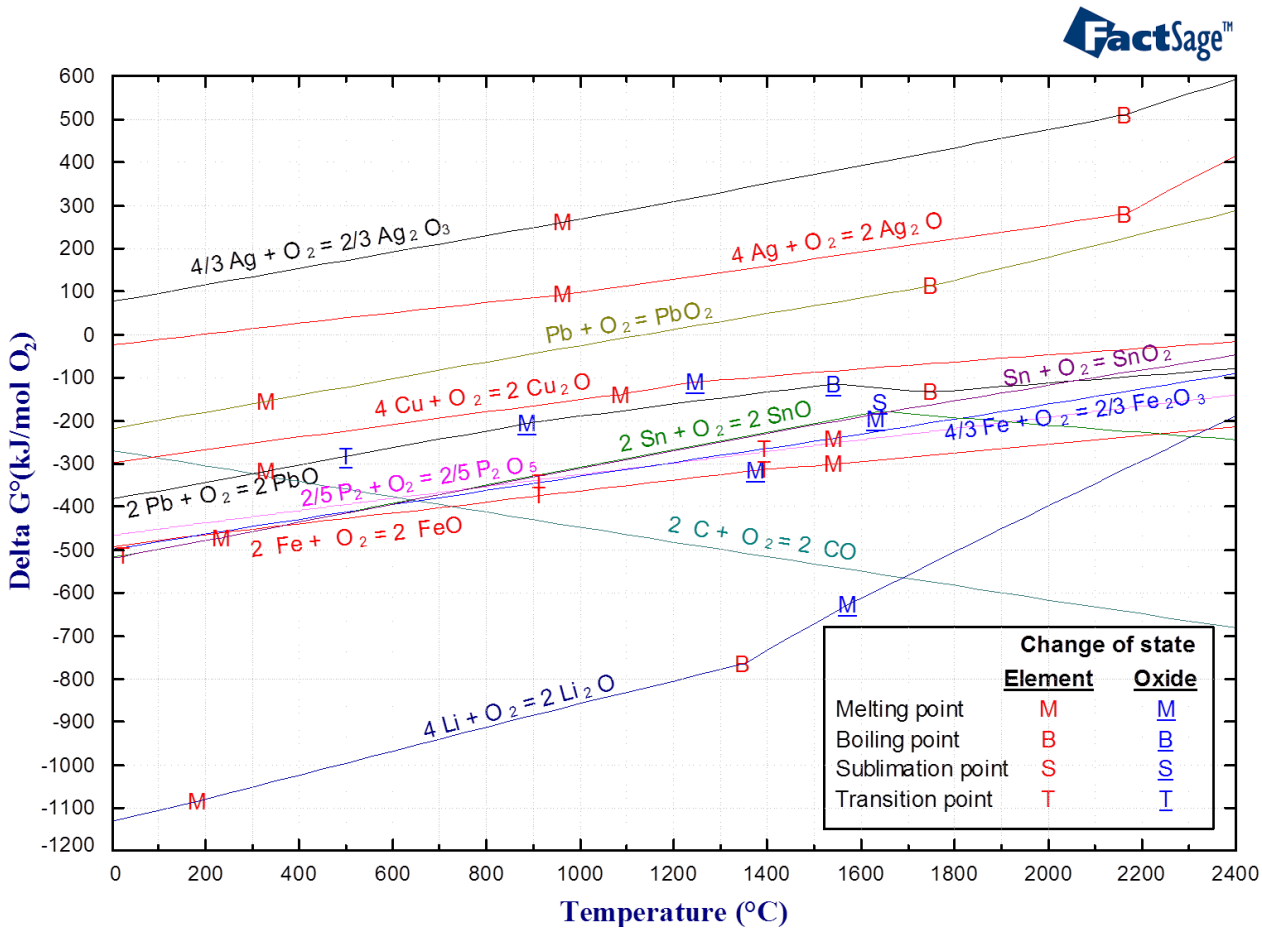


Figure 4.2: Ellingham diagram for the oxidation of selected metals. Calculations were developed with the FactSage™ thermochemical software [43].

To understand the interactions between the molten precursors, the graphite crucible, and the tin and silver baths at the synthesis conditions, a thermodynamic analysis approach was performed in terms of phase diagrams.

Bath – crucible interactions (Sn – C and Ag – C systems)

For the bath – crucible case, (the Sn – C and Ag – C systems), FactSage™ calculations at 1100°C indicated low carbon solubility limits of less than 2.1 ppb and 1.1 x 10^{-12} ppb for Sn and Ag, respectively. Despite this fact, wettability and local reduction reactions could generate the presence of traces of C in the bath and of the metal on and inside crucible walls. Also, under operation,

graphite particles weakly bound to the matrix could detach, resulting in a minor contamination of the melt in the ppb – ppm level.

Solubility of Fe in Sn and Ag

If an initial charge of Fe^0 is dissolved into a liquid Sn or Ag bath, the metallic iron should migrate up to the molten LFP phase and reduce the Fe_2O_3 according to Reaction 1. The iron solubility into Sn or Ag at melt-synthesis temperature is therefore relevant.

When using a tin bath, the formation of Fe_xSn_y intermetallic phases may inhibit to some degree this iron transfer and generate a Fe deficiency in the LFP layer, so a thermodynamic analysis of the Fe – Sn phase diagram is necessary. This system, previously studied by Kumar [44], has four equilibrium phases: Liquid, BCC and FCC (iron-rich phases), and BCT (mainly pure tin). Four intermetallic compounds, Fe_5Sn_3, Fe_3Sn_2, FeSn, and $FeSn_2$ (Figure 4.3) are also formed. In the temperature range of interest, there are three equilibrium regions to explore experimentally: 1) liquid miscibility gap given by the two liquid region (L1 + L2), stable at temperatures higher than 1137.7°C; 2) a liquid-solid region, molten tin in equilibrium with solid iron (L1 + S), stable at temperatures between 889.7°C and 1137.7°C; and 3) a liquid tin-rich phase.

The Fe – Ag system has three equilibrium phases, Liquid, BCC, and FCC and no intermetallic compounds are reported. A liquid miscibility gap is stable at temperatures higher than 1528°C and iron solubility in molten silver is very limited in the 1000°C – 1200°C range (Table 4.2). According to this temperature interval, we can explore experimentally either a liquid-solid (Liquid – FCC) region, where molten silver is in equilibrium with solid iron or a liquid region, mainly pure silver.

Table 4.2: Iron solubility limits in silver, calculated with FactSage ™ thermochemical software [43].

Temperature, °C	ppm of Fe
1000	361
1050	492
1100	657
1150	860
1200	1106

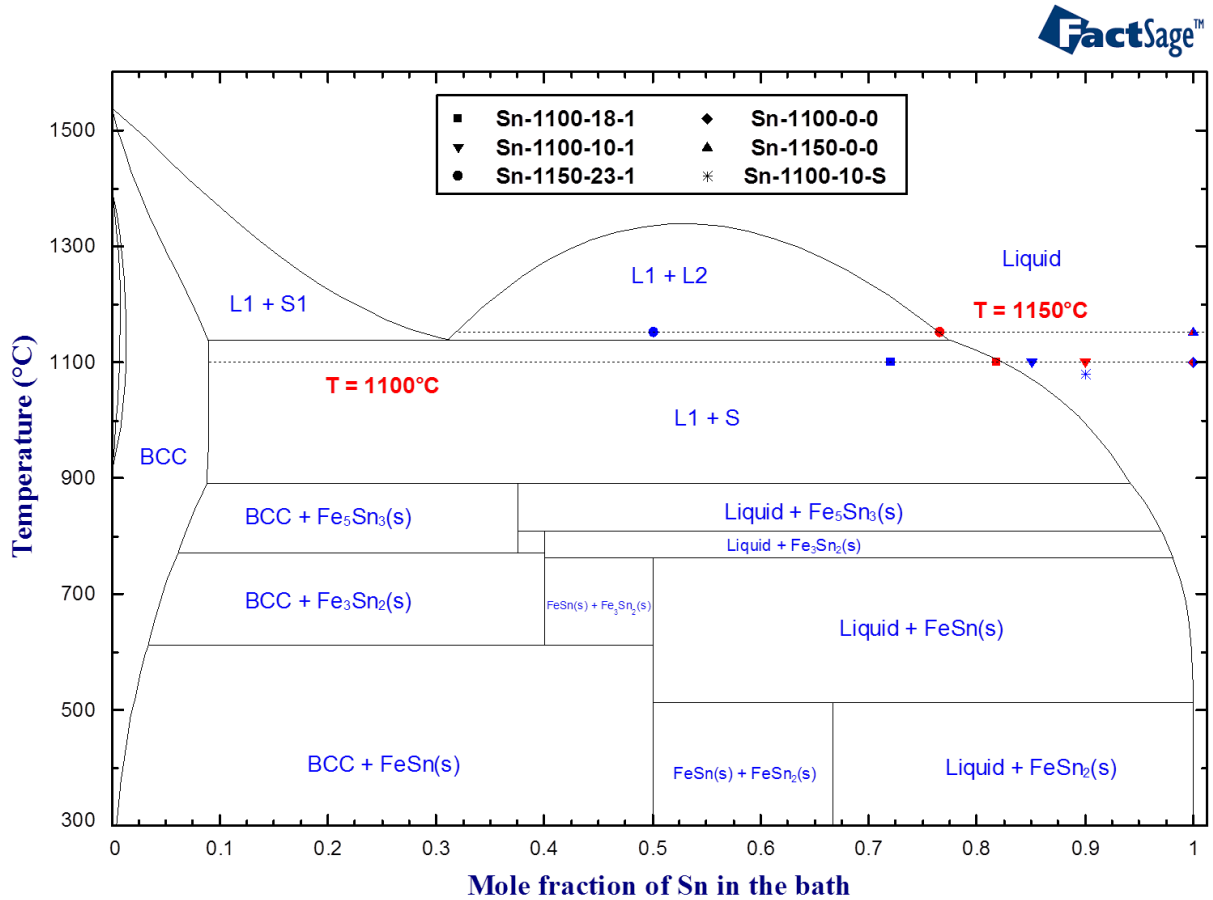


Figure 4.3: Calculated Fe – Sn phase diagram (FactSage™ thermochemical software [43]). The initial (charged), and final (estimated) molar compositions for the set of tin baths are represented respectively by blue and red symbols.

Nomenclature used for samples: metal used as bath – synthesis temperature-estimated final iron composition of the bath (according to Fe solubilities from phase diagram) – approach followed to load Fe^0.

Solubility of Li and P in Sn and Ag

Possible mass losses associated with phosphorus and lithium trapped in the bath can also be analyzed by a phase diagram approach. Previous investigations of the Sn – P system [45, 46] have indicated that in the tin-rich region in the 1100 – 1200°C range only one liquid phase is thermodynamically stable. At room temperature, the estimated solubility is ~0.5 wt.% of P, while from the liquidus line calculations developed by Arita et al. [47], the maximum solubility of P in

Sn is 12.4 wt.% at 560.2°C. In the case of the Ag – P system investigated by Karakaya and Thompson [48], two compounds, AgP_2 and Ag_3P_{11} and no solubility of phosphorus in silver is reported. The rich silver region offers one liquid stable phase at temperatures higher than 1000°C, while an equilibrium Ag – AgP_2 is reported at room temperature.

The Ellingham diagram of Figure 4.2 shows that Li_2O within the LFP is unlikely to be reduced to metallic Li, so the Li – Sn and Li – Ag phase diagrams are not that relevant. Although, synthesis procedures working at high temperatures use an excess of lithium to compensate its volatility [13].

4.2 Experimental

4.2.1 Synthesis of LFP

LFP samples up to 25 g were synthesized following the configuration presented in Figure 4.1 (b). The syntheses were performed in a Thermolyne 48000 resistance heated furnace (Thermal Ceramics) and in the same type of graphite crucible used in [25] (Graphtek LLC, Galloni 3013, 3.6 cm ID, 7.8 cm depth, grade GR009G). At the bottom of the crucible, tin pearls (> 99.8 wt.%, 3 mm diameter, Sigma-Aldrich) or silver fine grains (99.99 wt.% of Ag, 3 – 7 mm diameter, Umicore) were placed as metallic charge to prepare the bath. The same source of Fe^0 used in [25] (Atomet 1001 HP, from Rio Tinto-QMP) was considered simultaneously as the Fe^{3+} reducing agent (complementary source of iron) and as the solute for the metallic charge to prepare the bath according to the solubility limits calculated from the respective phase diagrams.

The premixed LFP precursors were charged in a second layer, above the metallic charge, following a near to stoichiometric molar ratio (Li/Fe/P = 1.017/1.000/1.017) suggested by Talebi-Esfandarani et al. [26]. The source of Fe^{3+} consisted of a low-cost iron oxide (> 98.5 wt.% of Fe_2O_3). As in [25], $LiPO_3$, obtained from dehydration of LiH_2PO_4 (from TQC) at 700°C for 2 h, was the source of Li and P in a fixed molar ratio. To limit iron oxidation, a mildly reducing atmosphere was generated by the addition of ~200 ±50 mg of carbon black above the precursor layer (Figure 4.1b). A grafoil lid was used to separate the carbon black from the air present in the furnace. The charged crucible was then placed in the preheated furnace (~650°C) and heated up to 1100°C at 10°C/min and maintained at this temperature for 3 h to complete the melt-synthesis.

After synthesis, the crucible was taken out of the furnace and cooled to room temperature under a protective N_2 atmosphere. The result of the synthesis was an LFP ingot with up to 1.5 cm thickness on top of a metallic ingot.

4.2.2 Tin (Sn) bath exploration

Because of the solubility of Fe in Sn, three different approaches, with synthesis conditions summarized in Table 4.3, were used to charge the Fe^0 in the crucible for this bath. In a first approach (Figure 4.4 a), the Fe^0 was charged premixed with tin to form the metallic charge at the bottom of the crucible. Once melted, this metallic charge becomes the bath. The three regions of interest shown in Figure 4.3, L1 + S, L, and L1 + L2, were studied respectively by tests Sn-1100-18-1 and Sn-1100-10-1, synthesized at 1100°C, and Sn-1150-23-1, synthesized at 1150°C. In this first approach, the stoichiometric amount of Fe^0, initially charged as a powder in the metallic layer, once dissolved in the molten bath must reach the interphase region to react with the other precursors (Reactions 1 and 2) placed on top while the required amount of Fe^0 to saturate the tin should remain in the bath.

Table 4.3: Tests performed to explore the Fe – Sn bath system. Measured final range molar fractions were determined by ICP analysis.

Test	T synthesis °C	Phases in bath	Bath	Sn molar fractions (mol Sn/mol bath)		
				Initial (charged)	Final (estimated)	Measured final range (ICP)
Sn-1100-18-1	1100	L1 + S	Sn + Fe	0.720	0.819	0.733 – 0.749
Sn-1100-10-1	1100	L	Sn + Fe	0.850	0.900	0.902 – 0.908
Sn-1150-23-1	1150	L1 + L2	Sn + Fe	0.501	0.766	0.838 – 0.847
Sn-1100-0-0	1100	L	Pure Sn	1.000	1.000	0.946 – 0.949
Sn-1150-0-0	1150	L	Pure Sn	1.000	1.000	0.872 – 0.880
Sn-1100-10-S	1100	L	Sn + Fe	0.900	0.900	0.900 – 0.905

In a second approach, pure tin was used as metallic charge in tests Sn-1100-0-0 and Sn-1150-0-0 (Figure 4.4 b), synthesized at 1100 and 1150°C respectively, and the entire Fe^0 required for LFP synthesis was charged in the top layer, premixed with the other precursors. Finally, after comparing

the results obtained for the first and the second approaches, the liquid region (L) at a synthesis temperature of 1100°C was selected to evaluate the third approach through trial Sn-1100-10-S, using the same total iron composition of test Sn-1100-10-1. In this case, the Fe^0 was charged in both the metallic layer and the precursor layer (Figure 4.4 c): the required amount to saturate the metallic charge, premixed with the tin at the bottom and near stoichiometric amount premixed with the iron oxide and $LiPO_3$, above the metallic charge.

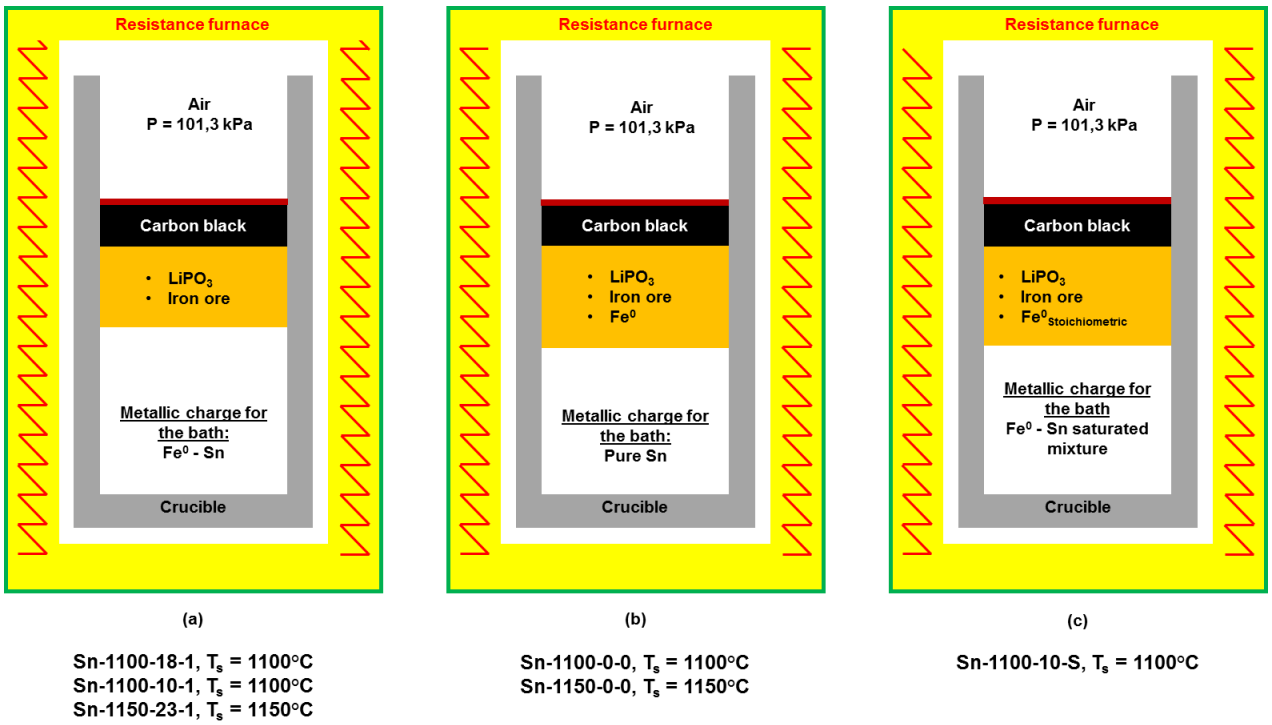


Figure 4.4: Initial configurations for the three approaches evaluated to load Fe^0 in the crucible for the Sn - Fe bath tests.

4.2.3 Silver (Ag) bath exploration

For the silver bath exploration and considering the very low solubility of iron in silver at 1100°C, the Fe^0 was charged premixed with the other precursors in the top layer, with the same configuration presented in Figure 4b. In this case, the synthesis was performed at 1100°C, with the same stoichiometry as with the tin bath tests. A blank test (no-1100-0-0) without a metal bath was also performed to evidence the impacts of the metal bath.

4.3 Characterizations

4.3.1 Product ingots characterization

Before product ingots and electrochemical LFP characterizations were achieved, some required post-processing operations of the synthesized LFP samples were performed. In all syntheses, for both the tin and the silver baths, it was easy to separate by hand the solidified metal ingots from the LFP ingots. Then, the LFP ingots were manually ground in a mortar with a pestle to obtain a < 45 µm powder. X-ray diffraction analyses (XRD) were performed on the ground powders with a Philips X'PERT diffractometer equipped with a Cu-Kα radiation source to identify the patterns of the LFP and the secondary phases present in the crystal structure. The measurements were collected in the 2Θ range of 10 – 60° by increments of 0.02°. The lattice parameters for the unit cells of the synthesized LFP powders were evaluated using the pattern matching program FullProf Suite, using the Le Bail method.

A multi-element analysis was obtained by ICP-AES on LFP powder samples and also on shavings of the metal ingots to determine the elemental composition of both ingot samples. The mass balances permitted to verify the evolution (exchange) of the elements and the iron distribution between these phases and also to evaluate the metal presence (Sn or Ag) in the LFP phase. To confirm the results obtained for the metallic ingots, a Neutron Activation Analysis[16] (NAA) was performed to quantify their Fe content.

Scanning electron microscope (SEM) micrographs of the micrometer-sized LFP powders and of the solidified bath allowed to evaluate the morphology, microstructure (presence of secondary phases and impurities), and grain particle size. Qualitative and quantitative chemical analyses (lithium not detectable) were also obtained for both phases. The homogeneity of the samples was evaluated through an elemental mapping, complemented by a comparison between the tin and silver content in the LFP phase.

---

[16] SLOWPOKE nuclear reactor (Atomic Energy of Canada Limited), SLOWPOKE Laboratory, Department of Engineering Physics, Polytechnique Montréal. Bombarding applied at a neutron flux of 5×10^{11} neutrons/cm^{2}s.

The production of the sub-micron carbon-coated LFP, C-LFP, for electrochemistry, was performed by successive, grinding, wet media milling, carbon addition, drying, and pyrolysis steps as described in [25].

4.3.2 Electrochemical characterization

To evaluate the electrochemical performance of the cathode, the same procedure described in [25] was adopted. For each sample, three coin cells (2032) were assembled to ensure reproducibility and a capacity variation < 2 mAh/g was found for every 3-cell set. For better comparison with the theoretical capacity of pristine LFP, the capacity after 10 cycles of the materials produced herein are reported on a carbon-free basis (e.g. the mass contribution of the carbon layer is eliminated).

4.4 Results and discussion

4.4.1 Tin (Sn) bath tests

Table 4.4 gives the measured masses of the LFP and the metallic ingots and compares them to the expected values derived from the stoichiometry and amounts of precursors. In all cases, the LFP ingot was lighter than expected. The fraction of mass loss of LFP was maximum for sample Sn-1100-18-1, at 11.5 ±0.59 wt.%, but it was reduced to 0.45 ±0.66 wt.% for test Sn-1100-10-1 and even to 0.01 ±0.67 wt.% for test Sn-1100-10-S, both of them performed at 1100°C with the bath in the liquid region (L) of Figure 4.3. In all syntheses performed at 1100°C, with exception of test Sn-1100-10-S, the mass loss in the LFP is compensated by an increase in the mass of the metallic ingot, as verified by the small deviations from estimated values in the total mass balance.

The mass divergences from estimated values for the LFP and metallic ingots are strongly related to the iron (Fe^0) distribution between the molten precursors and the bath, as Fe^0 is required simultaneously by the melt to participate in Reaction 1 and by the molten tin to saturate the bath. This iron distribution, presented later in this paper, depends on several aspects, such as the approach followed to charge the Fe^0 (Figure 4.4), the bath composition, and the synthesis temperature. In this set of tests, the smaller deviations from estimated values corresponded to samples Sn-1100-10-1 and Sn-1100-10-S for the LFP, the metallic ingot, and the total mass balances.

Table 4.4: Mass balances in the solidified LFP and in the metallic ingots for the tin bath tests

	LFP mass, g			Metallic ingot mass, g			Total mass, g		
Test	Expected	Obtained	Δ wt. %	Expected [a]	Obtained	Δ wt. %	Expected	Obtained	Δ wt. %
Sn-1100-18-1	19.98	17.60	- 11.5 ±0.59	33.14	35.14	+6.0 ±0.21	53.12	52.74	- 0.57 ±0.36
Sn-1100-10-1	9.99	9.90	- 0.45 ±0.66	40.29	40.35	+0.15 ±0.20	50.28	50.25	+ 0.03 ±0.29
Sn-1150-23-1	59.94	58.16	- 2.53 ±0.65	24.85	23.78	- 4.29 ±0.19	84.78	81.94	- 3.04 ±0.52
Sn-1100-0-0	21.09	19.88	- 5.29 ±0.63	30.00	31.07	+3.57 ±0.21	51.09	50.95	- 0.09 ±0.38
Sn-1150-0-0	39.82	39.42	- 0.57 ±0.66	10.00	9.24	- 7.60 ±0.18	49.82	48.66	- 1.98 ±0.01
Sn-1100-10-S	24.99	24.87	- 0.01 ±0.67	100.77	100.20	- 0.56 ±0.20	125.76	125.07	- 0.45 ±0.29

[a] Estimations considering the amounts of Fe^0 required to saturate the bath according to final bath compositions presented in Table 4.3.

The greatest total mass loss occurred for tests conducted at 1150°C, exceeding by nearly one order of magnitude the average of the tests performed at 1100°C. This increased mass loss would be consistent with a greater extent of over-reduction reactions leading to the formation of Fe_xP on the internal walls (and Li_3PO_4, $Li_4P_2O_7$) and the production of CO and CO_2, resulting from the greater reactivity of the graphite [26].

4.4.1.1 XRD

The crystallographic structure of the synthesized LFP samples was not altered by the tin bath approach, as all XRD patterns obtained on the synthesized samples (Figure 4.5) presented the diffraction peaks of the orthorhombic olivine-type structure with the *Pnma* space group (JCPDS card number: 40-1499), corresponding to LFP. Small amounts of Li_3PO_4 or $Li_4P_2O_7$ were found as a secondary phase in all samples.

Fe_xP phases were observed by a quantitative chemical analysis of the SEM-EDS images obtained for the internal walls of the crucible. They are produced by the carbothermal reduction of the metal phosphates in contact with this over-reducing surface at the high synthesis temperature. Thus, the formed Fe_xP species, acting as a protective layer of the crucible, are originated by the Fe and P

reduction reaction while the carbon of the crucible is oxidized to CO or to CO_2 [27]. The loss of the Fe, P, and O from the melt explains in part the mass losses observed on all LFP ingot samples.

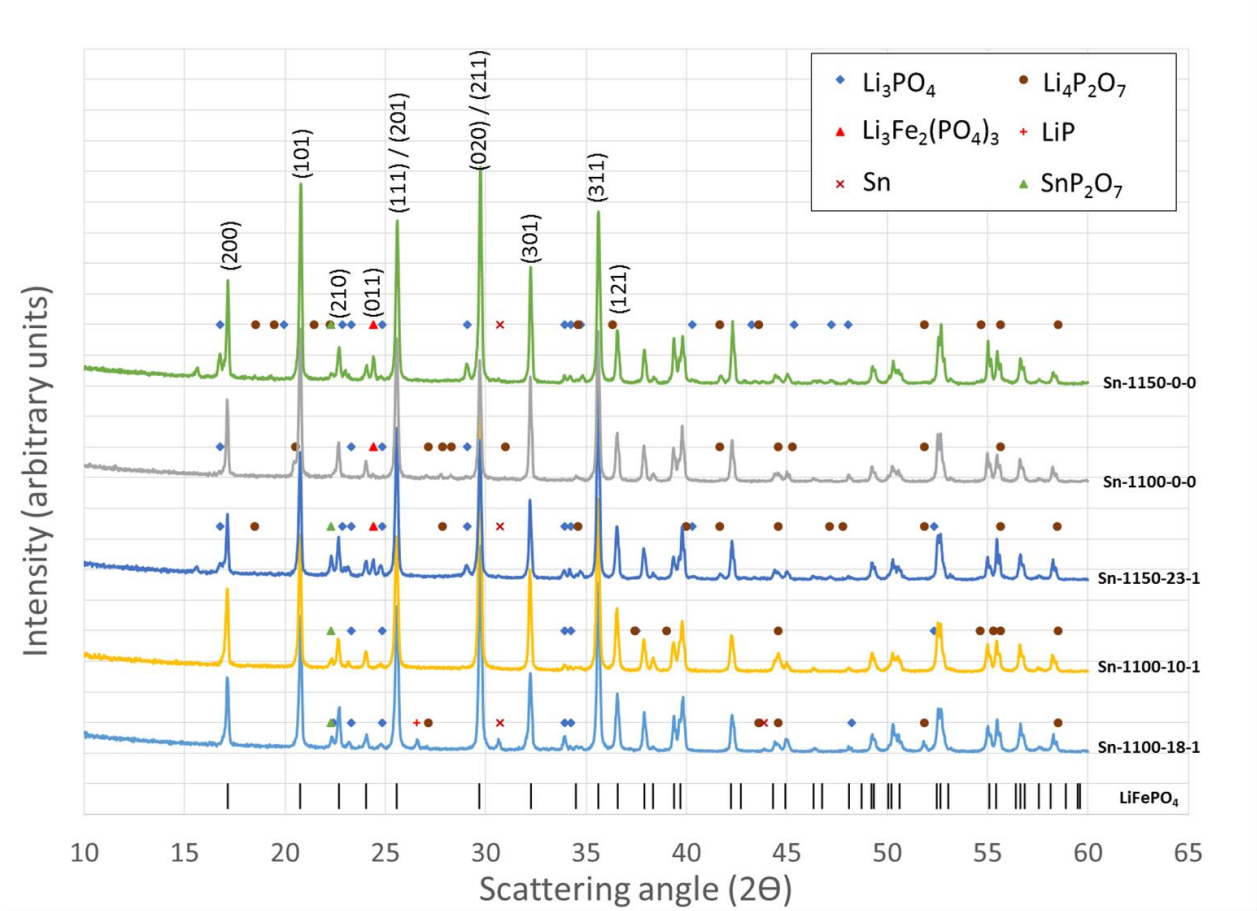


Figure 4.5: XRD patterns of the LFP samples synthesized with a tin (Sn) bath. Sample Sn-1100-10-S is presented later to be compared to the silver bath prepared sample (Ag-1100-0-0).

The intensities of the Li_3PO_4 peaks for the samples synthesized at 1150°C were always higher than the ones from samples prepared at 1100°C (peaks at 16.8, 22.8, 23.3, 24.8, and 29.1°). Even at 40.3°, this phase was detected at 1150°C but not at 1100°C. Its formation is favoured as temperature increases as a consequence of the over-reduction of the LFP and its precursors to form Fe_xP, consistent with the overall mass loss. The slight excess of the $LiPO_3$ in the stoichiometry of charged precursors, combined with the presence of Li_3PO_4, leads to the formation of $Li_4P_2O_7$ as a congruent

secondary phase in all samples, also favoured at higher temperatures (peak at 41.6°, sample Sn-1150-23-1).

In [25] and in [26] all syntheses were performed at 1100°C and the $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ secondary phase was never detected by the XRD analysis, validating the convenience of the carbon black layer above reactants and the grafoil lid combined with the use of a graphite crucible to avoid oxidation. In this tin bath exploration, a pronounced peak of this compound was found at 24.4° for the 1150°C tests, indicating some degree of oxidation at this higher temperature, probably explained by a deterioration of the grafoil seal quality or by a lid displacement while solidification; in both cases with escape of the protective CO/CO_2 gaseous mixture which is replaced by trace amounts of O_2 diffusing in. In Sn-1100-0-0, a less intensive peak of $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ was also evidenced at the same position. As consequence of the tin bath, metallic tin (30.7°) and possibly SnP_2O_7 (at 22.3° overlapping the peak of Li_3PO_4) were also identified in some samples. LiP was also confirmed for test Sn-1100-18-1 (26.6°). From the XRD results, the more contaminated samples were the ones synthesized at 1150°C (Sn-1150-23-1 and Sn-1150-0-0), presenting also highest total mass losses.

4.4.1.2 ICP – AES

The elemental compositions of both the LFP samples and the metallic ingots were evaluated by ICP-AES, converted to elemental masses and compared with the expected values. The biggest deviations from the estimated elemental composition corresponded to iron, with an average 2.7 wt.% loss versus the expected value. The iron mass balances presented in Table 4.5 show in all cases a deficiency of iron in the LFP layer, as consequence of either a tendency of this metal to stay in the bath phase (test Sn-1100-18-1) or to migrate from the LFP to the metal region (tests Sn-1100-0-0 and Sn-1150-0-0), affecting the iron participation on the Fe^{3+} reduction and the Li/Fe/P molar ratio of the product. On the contrary, in the approach followed in test Sn-1100-10-S (Figure 4.4 c), when the iron was loaded in both the premixed precursors and the metallic charge layers, minimal deviations from the expected masses were obtained in both phases and in the total iron mass balance. The iron deficiency in the LFP region was reduced to 4.8 ±2.6 wt.% for the test Sn-1100-10-1 and even to 0.7 ±2.7 wt.% for the test Sn-1100-10-S. Additionally, the compositions of the metallic ingots were validated by NAA analysis. The third column of Table 4.5 would allow an estimation of the Fe mass losses, increased with temperature in the Fe_xP form, that remain stuck on the crucible walls.

Table 4.5: Iron (Fe) mass balances for all tin tests

	Fe mass in LFP region, g			Fe mass in the Metal, g			Total Fe mass		
Test	Expected	Obtained [a]	Δ wt. %	Expected	Obtained [a]	Δ wt. %	Expected	Obtained [a]	Δ wt. %
Sn-1100-18-1	7.00	5.59	- 19.8 ±2.2	3.13	4.78	52.9 ±3.4	10.12	10.37	2.66 ±2.6
Sn-1100-10-1	3.50	3.32	- 4.77 ±2.6	1.99	1.83	- 8.25 ±2.0	5.49	5.14	- 6.03 ±2.4
Sn-1150-23-1	21.0	17.9	- 14.3 ±2.3	3.12	1.85	- 40.6 ±1.3	24.1	19.77	- 17.7 ±2.2
Sn-1100-0-0	7.38	6.60	- 10.2 ±2.4	0.00	0.75	N.A.	7.39	7.35	- 0.12 ±2.7
Sn-1150-0-0	13.9	11.8	- 15.1 ±2.3	0.00	0.55	N.A.	13.95	12.34	- 11.15 ±2.4
Sn-1100-10-S	8.76	8.66	- 0.68 ±2.7	4.98	4.82	-3.23 ±2.2	13.74	13.48	- 1.6 ±2.5

[a] Obtained values from measured compositions and masses

These results indicate that the third Fe^0 loading approach controlled more efficiently the iron distribution between the bath and the molten LFP layers and consequently, a closer to the estimated Li/Fe/P molar ratio was confirmed (0.937/1.000/1.010 versus charged 1.017/1.000/1.017). The syntheses performed at 1150°C (tests Sn-1150-0-0 and Sn-1150-23-1) presented the highest deviations for the iron mass balances.

The more critical result of this set of experiments was the tin content in the LFP region, (1.08 ±0.11 wt.% for sample Sn-1100-10-1, 2.17 ±0.28 wt.% for sample Sn-1100-10-S, and 3.29 ±0.33 wt.% for sample Sn-1150-0-0), exceeding the LFP quality specifications for commercial purposes. This tin content could suggest an alteration of the Li^+ diffusion patterns via substitutional defects. Although, as discussed before and validated in after through SEM micrograph exploration, all compounds containing tin were segregated as secondary solid solution phases.

The elemental composition of the metallic tin ingots, determined by ICP-AES, indicated a higher than the estimated phosphorus content for all samples, with an average difference of 0.2 wt. %, probably associated with a metal-phosphorus compound formation. In the case of test Sn-1100-10-S, this difference was only of 0.01 wt.%. The carbon content, determined by LECO test, was less than 20 ppm for all the metal ingots in the Sn bath approximation, validating its very low solubility.

The electrochemical characterization performed on the Sn-1100-10-1 sample showed a relatively low discharge capacity of 146 mAh/g at 0.1C, compared to the 161 mAh/g obtained in [25] for the Fe_2O_3 99+%-based sample. In the case of test Sn-1100-10-S, the discharge capacity was increased to 156 mAh/g. The lower capacities measured for the tin bath syntheses could be explained by the high amounts of Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$ secondary phases detected in the XRD patterns and resulting from the Fe deficiency in the LFP, as well as by the dilution effect originated by the Sn contamination in the LFP ingots.

The tin presence in the LFP ingots could suggest an alteration of the Li^+ diffusion patterns via substitutional defects. This is given special attention in an SEM-EDS examination.

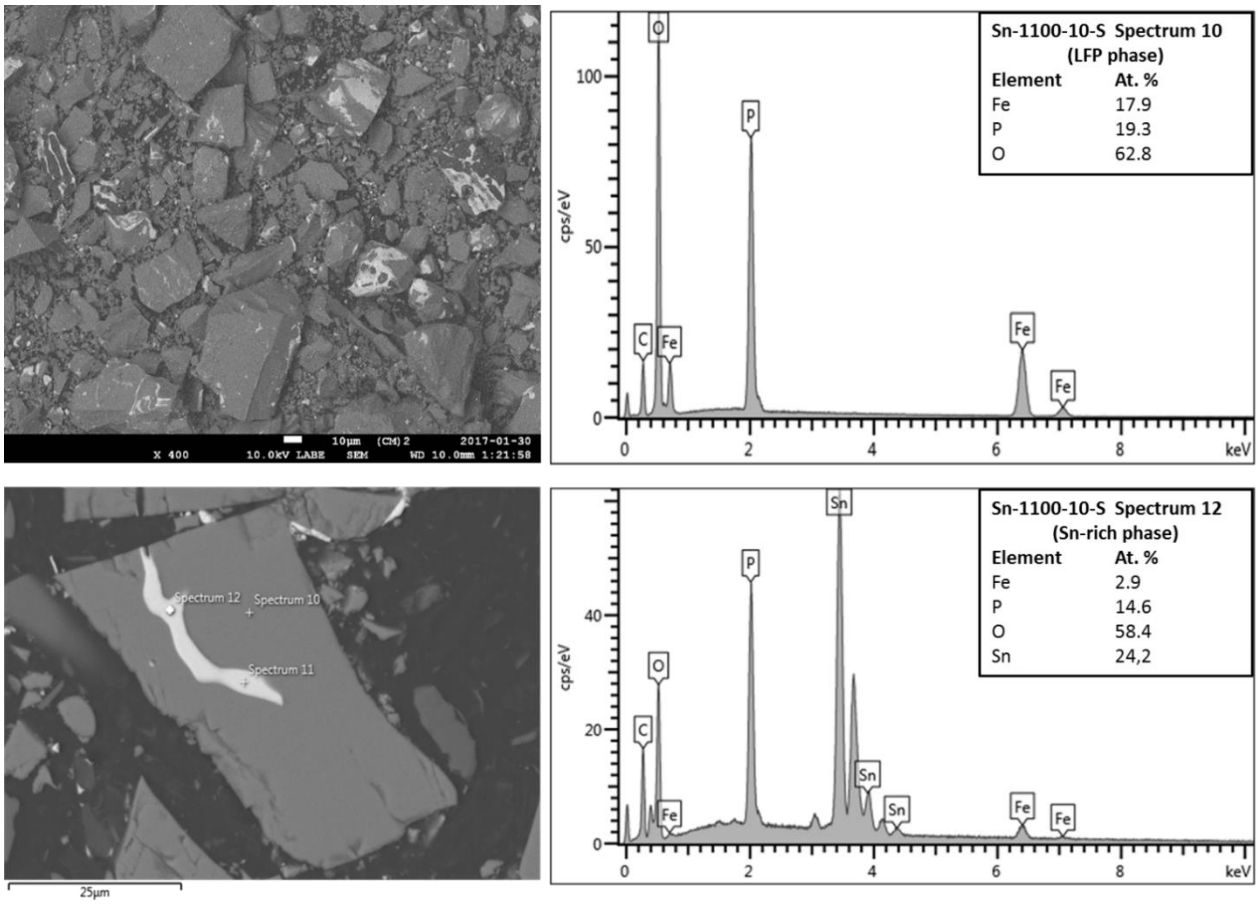


Figure 4.6: SEM images and molar compositions of selected regions for the LFP powders synthesized in trial Sn-1100-10-S following the Sn bath approach. Tin-rich secondary phases (white) were segregated from the olivine structure.

4.4.1.3 SEM – EDS

A quantitative examination performed on the SEM – EDS images of the micro-sized LFP powders of sample Sn-1100-10-S confirmed the LFP triphylite compound as the main phase (gray particles, spectrum 10 of Figure 4.6). In no case, droplets of entrained tin particles were observed. The average Fe/P and Fe/O molar ratios obtained in these powders were 0.92 and 0.29, respectively. As tin was not detected in any of these gray powders, the generation of Sn-doped LFP compounds by Sn^{2+} substitution in the M1 or M2 sites was discarded. This is further confirmed by pattern matching of the XRD pattern explained in the Ag-bath section of this paper. A secondary tin-rich phase (white region, spectra 11 and 12 of Figure 4.6) with presence of P and O was frequently distributed in the LFP powder, suggesting the growth of Sn_xP_y, SnO_x, and SnP_2O_7 (detected by XRD) compounds. The atomic distribution of the four elements detected for this white phase was in the range O (57 – 68.5%), Sn (20.7 – 27.3%), P (9.6 – 14.6%), and Fe (1.2 – 2.9%).

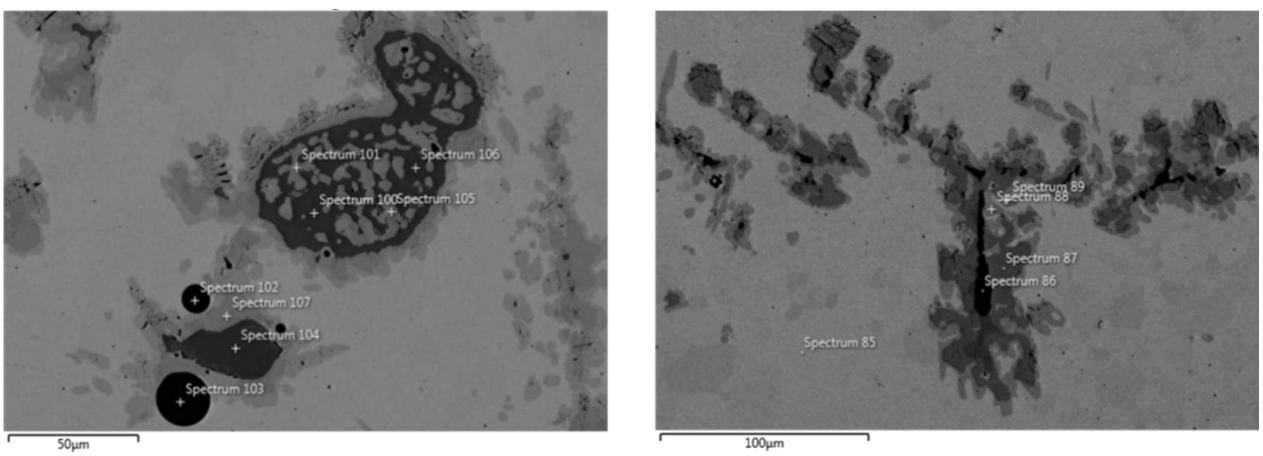


Figure 4.7: SEM images and point EDS locations of the tin ingot used as bath for the test Sn-1100-10-S

Some selected spectra were analyzed through the SEM images as shown in Figure 4.7. A 100% tin matrix was confirmed for the metallic ingot of test Sn-1100-10-S (spectrum 85). Spherical precipitates (up to 18 µm diameter) probably of LFP were found in some regions of the ingot (spectra 102 and 103). Additionally, secondary phases in ramified-dendritic structures with variable iron and tin compositions were also observed. The iron-rich compositions detected in the

middle (darker regions, right side of Figure 4.7) and the tin-rich compositions detected in the external parts of these dendrites suggested active diffusion of the two metals between the solid and liquid phases of the bath during solidification.

In some cases, these compositions corresponded to Fe_xSn_y compounds, such as $FeSn_2$ for spectra 88 and 89, FeSn for spectra 105 and 107, and Fe_3Sn_2 / Fe_5Sn_3 for spectrum 101. In the case of spectrum 104, a $Fe_xSn_yP_z$ phase was also detected.

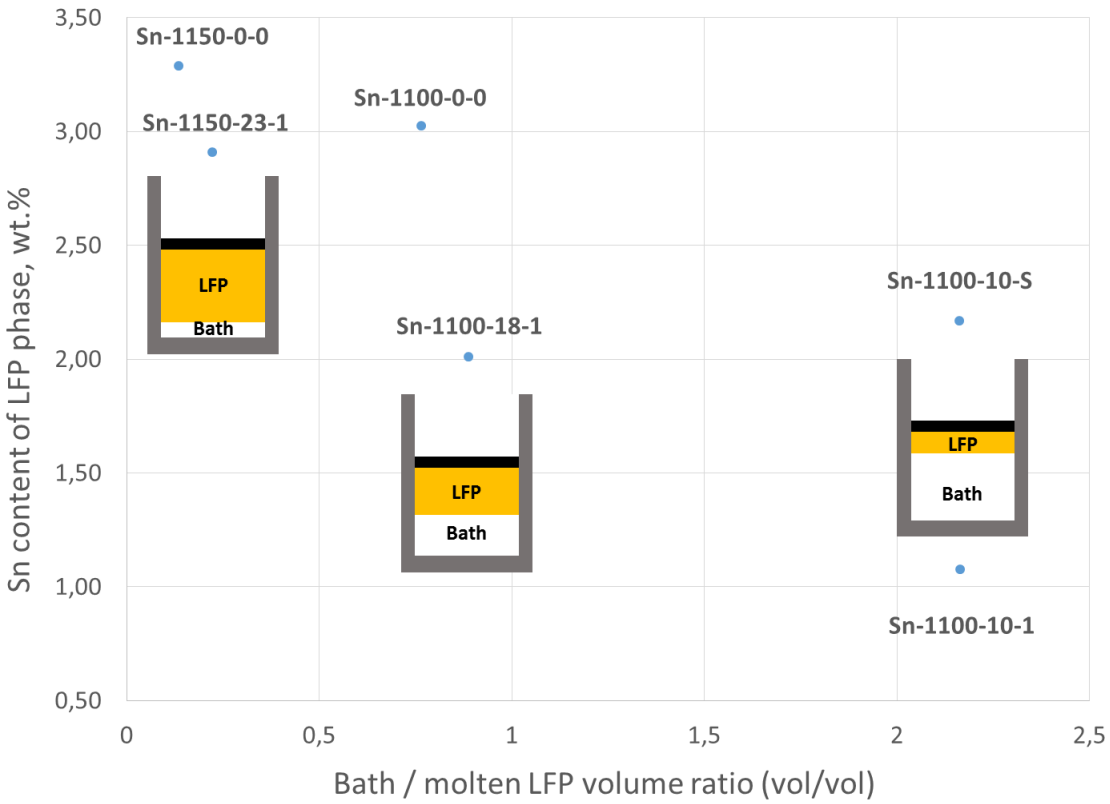


Figure 4.8: Sn content of the LFP phase (ICP) as function of the bath / molten LFP volume ratio

4.4.1.4 Effect of the bath/molten LFP volume ratio on Sn in LFP

Different bath/molten LFP volume ratios were used in the tin bath tests according to the masses charged in both layers. By plotting this volume ratio as a function of the tin content detected by ICP in the LFP layer (Figure 4.8), it was found that the most tin contaminated LFP samples were those with the lowest volume ratios (tests Sn-1150-23-1 and Sn-1150-0-0, both synthesized at

1150°C, at opposite ends of the Fe loading approach). At 1100°C, higher bath to molten LFP ratios led to an important decrease of the metal contamination of the LFP samples (Sn-1100-10-1 and Sn-1100-10-S).

This bath/molten LFP volume ratio can be used then as an additional control parameter in future research as a purification strategy regarding Sn contamination in final LFP ingot. It is hypothesized that the capillary effect resulting from the shrinking of the LFP upon cooling pumps liquid tin into the LFP phase, an effect that should be minimized when using silver given its closer melting point to that of LFP.

4.4.2 Silver (Ag) bath tests

Considering the melting points of $LiPO_3$ (665°C [43]), LFP (~980°C), tin (231.9°C), and silver (961.8°C), there is an important difference in the melting sequence of the charged materials for the tin and silver bath tests. While in the tin bath approach, the metallic charge is melted first and then the $LiPO_3$, in the silver bath case the $LiPO_3$ melts first and the metallic charge later on.

Table 4.6: Mass balances for the solidified LFP and the metallic ingots in the silver bath tests

	LFP mass, g			Metallic ingot mass, g			Total mass		
Test	Expected	Obtained	Δ wt. %	Expected	Obtained	Δ wt. %	Expected	Obtained	Δ wt. %
Sn-1100-10-S*	24.99	24.87	-0.01 ±0.67	100.77	100.20	-0.56 ±0.20	125.76	125.07	-0.45 ±0.29
no-1100-0-0	15.01	13.5	-9.64 ±0.60	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Ag-1100-0-0	30.0	25.88	-13.3 ±0.58	140.0	141.68	1.20 ±0.20	170.0	167.56	-1.37 ±0.27

* Best condition test with tin bath, included for comparative purposes.

Compared to tin bath tests, the mass balances performed on the solidified LFP samples (Table 4.6) showed bigger mass losses when pure silver was used as the metallic charge for the bath (13.3 ±0.58 wt.% mass loss versus 3.39 ±0.64 wt.% average for the tin tests, and even 0.01 ±0.67 wt.% for test Sn-1100-10-S, which includes a 2.2 wt.% gain of mass attributed to Sn pickup). However,

this mass loss for the silver bath case, probably explained by the residual materials attached on the internal walls of the crucible after ingots extraction (Figure 4.9), is in the same order of the measured for the blank test (no-1100-0-0), performed without the use of a metal bath.

While in the tin bath tests a flat LFP – metal ingot interphase was observed, in the silver bath case this interphase adopted a meniscus-shaped geometry (Figure 4.9), probably due to a contraction effect caused by the proximity of the silver and LFP melting points and also to differences in the surface tension of the two liquid phases while cooling. This meniscus surface, reducing the contact between the molten LFP and the crucible walls, should minimize the formation of the Fe_xP reduced phases. The reddish coloration of the tin ingot surface of test Sn-1100-10-S (Figure 4.9) suggests the formation of tin oxides at this region, while in the case of test Ag-1100-0-0, no changes in the coloration of the metal ingot surface were evidenced.

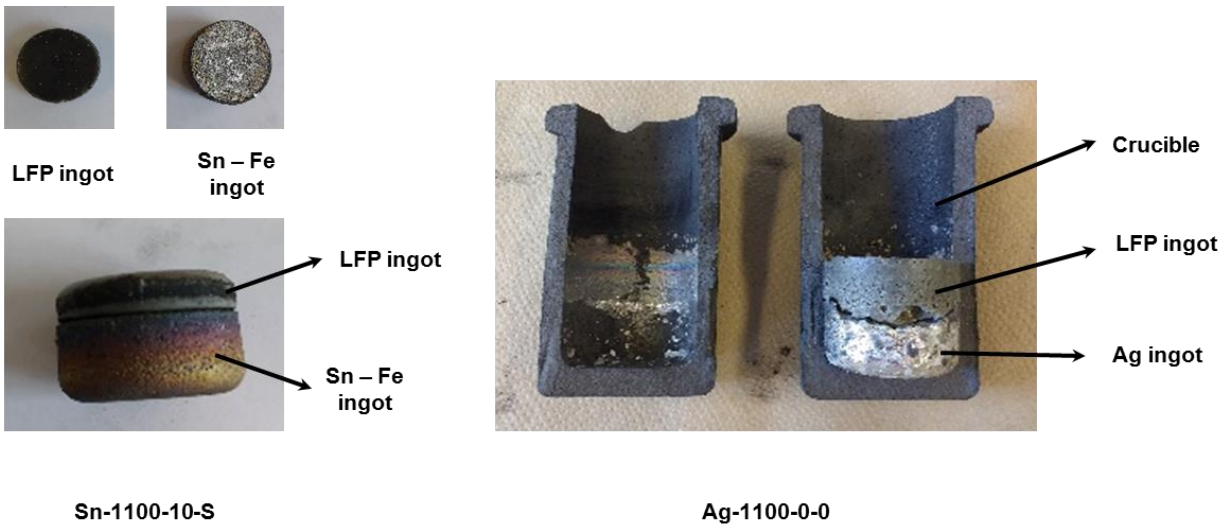


Figure 4.9: LFP – metal ingot solidified interphases for the tin (Sn-1100-10-S) and silver (Ag-1100-0-0) bath tests.

The XRD pattern obtained on the test Sn-1100-10-S confirmed the same secondary phases (Li_3PO_4, $Li_4P_2O_7$, and $Sn_2P_2O_7$, based on EDX) with similar intensities to those measured in the test Sn-1100-10-1 (Figure 4.10). Reduced-intensity peaks for the Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$ secondary phases were found for the sample no-1100-0-0 (blank test) while the pattern with smallest amounts of Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$, was generated for the silver bath case (Ag-1100-0-0). The silver bath approach

produced the least quantity of secondary phases when compared with the other syntheses performed in this study. All XRD patterns confirmed the XRD diffraction peaks corresponding to the LFP material. No other secondary phases, nor $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ were detected in any of the LFP samples obtained by this second set of tests.

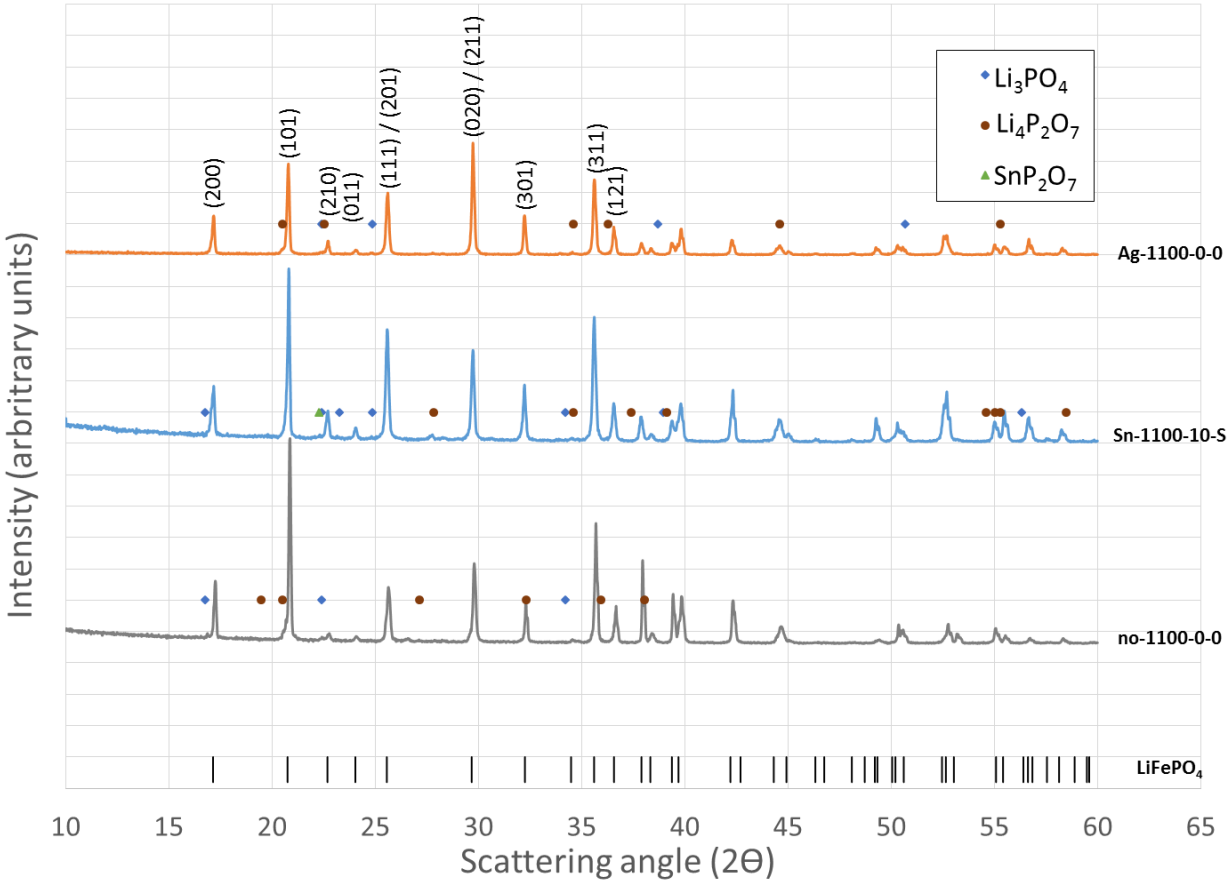


Figure 4.10: XRD patterns of LFP samples synthesized with a silver bath (above), with a tin bath (middle, the best test of the tin bath series) and without a metallic bath (below).

Although the iron and phosphorus mass balances calculated for the silver bath sample (Ag-1100-0-0) indicated a slight loss of Li, Fe, and P in the LFP ingot, the elemental compositions determined by ICP-AES showed smaller differences in the compositions of these elements compared to the tin bath-prepared ones (Table 4.7). The reduced solubility of iron in silver was confirmed

experimentally, as the composition of the metallic ingot of sample Ag-1100-0-0 revealed less than 0.61 ±0.03 wt.% of iron.

Table 4.7: ICP results on the LFP phase for the best condition tin bath sample, the blank test, and for the silver bath exploration.

Test	Compositions in wt.%			Molar ratio range		Metal content	
	Li	Fe	P	Li / Fe	P / Fe	Sn, %	Ag, ppm
As charged	4.41	35.1	19.7	1.01 – 1.02	1.01 – 1.02	0	0
Sn-1100-10-S	4.05	34.8	19.5	0.90 – 0.98	0.97 – 1.05	2.17 ±0.28	N.D.
no-1100-0-0	4.49	34.9	19.1	0.99 – 1.08	0.95 – 1.03	N.D.	0.9 ± 0.25
Ag-1100-0-0	4.44	35.4	19.2	0.97 – 1.05	0.94 – 1.02	N.D.	157 ± 31

N.D.: not detected, below the detection limit. (Sn < 20 ppm, Ag < 0.5 ppm)

An important difference observed for the silver bath exploration was the metal content in the LFP ingot, as sample Ag-1100-0-0 contained 157 ±31 ppm of silver, compared to the 2.17 ±0.28 wt.% of tin for the sample Sn-1100-10-S. This contamination decrease (99.3 % less metal in the LFP layer) has two advantages. From the LFP side, as less metal (dead weight) is present in the structure, the discharge capacity should increase. From the metallic ingot side, on a continuous process basis, the metal forming the bath should stay in the molten state inside the crucible to be reused in future syntheses instead of being extracted as an impurity of the LFP.

An SEM-EDS imaging analysis was performed on powders of sample no-1100-0-0, confirming the triphylite composition as the main phase and occasionally, lower quantities of a darker phase iron deficient, consisting probably of Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$ secondary phases.

The analysis performed on the Ag-1100-0-0 sample confirmed LFP triphylite as main phase (light gray powders of Figure 4.11), with average Fe/P and Fe/O molar ratios of 0.94 and 0.30, respectively. The analysis also revealed small amounts of $LiPO_3$ (spectrum 16) and Li_3PO_4 as secondary phases (darker phases). Additionally, some Fe-rich phases, with compositions close to that of Fe_xP compounds were barely found and only two isolated pure silver particles (3 – 4 μm) were identified, probably entrained during solidification.

The SEM-EDS technique detection limit is within the 1% range. The amount of Sn and particularly Ag in the LFP ingots, determined by ICP, are relatively low and close or below the SEM-EDS detection limit. The presence of impurity elements in the LFP structure leads to lattice volume variation even for very low impurity level [25]. Table 4.8 summarizes the lattice volume of all three samples determined by pattern matching. For all three samples, the lattice volume is the same within the uncertainty range. This tends to confirm that no impurities from the metallic bath are included into the LFP structure.

Table 4.8: Discharge capacities at 0.1 C (10 cycles) and lattice volume of the synthesized LFP samples

Sample	Discharge capacity, mAh/g of LFP at 0.1C	Unit cell volume ($Å^3$)
Sn-1100-10-S	156 ±1	290.827 ±0.045
no-1100-0-0	161±1	290.769 ±0.065
Ag-1100-0-0	161±1	290.539 ±0.056
Fe_2O_3 99+%-based [a]	161±1	290.702 ±0.015

[a] High purity Fe^{3+} source, used as a reference in [25] and included here for comparative purposes

Electrochemical capacity was measured by galvanostatic cycling at 0.1C. For all samples of the present study, the galvanostatic curves (not presented here) showed a single flat plateau at 3.4 V versus Li/Li^+, indicating the two-phase reaction between the LFP triphylite and the heterosite $FePO_4$ upon lithiation/de-lithiation reactions. No extra plateau related to impurity phases were observed. Table 4.8 compares the capacities of samples no-1100-0-0, Sn-1100-10-S, and Ag-1100-0-0.

The measured capacities for all samples are within the same range as those reported in [25]. The discharge capacity is exactly the same for the reference sample and for the silver bath sample at 161 mAh/g whereas a slight drop of 3% is found for the tin bath sample with 156 mAh/g. The capacity decrease in the last case is not surprising as 2.17 ±0.28 % of Sn impurities were measured by ICP-AES. As Sn is not inserted in the LFP structure, it only acts as a deadweight for the very first cycle. It still has to be determined though if the presence of Sn impurities in an LFP electrode is detrimental over longer cycle number.

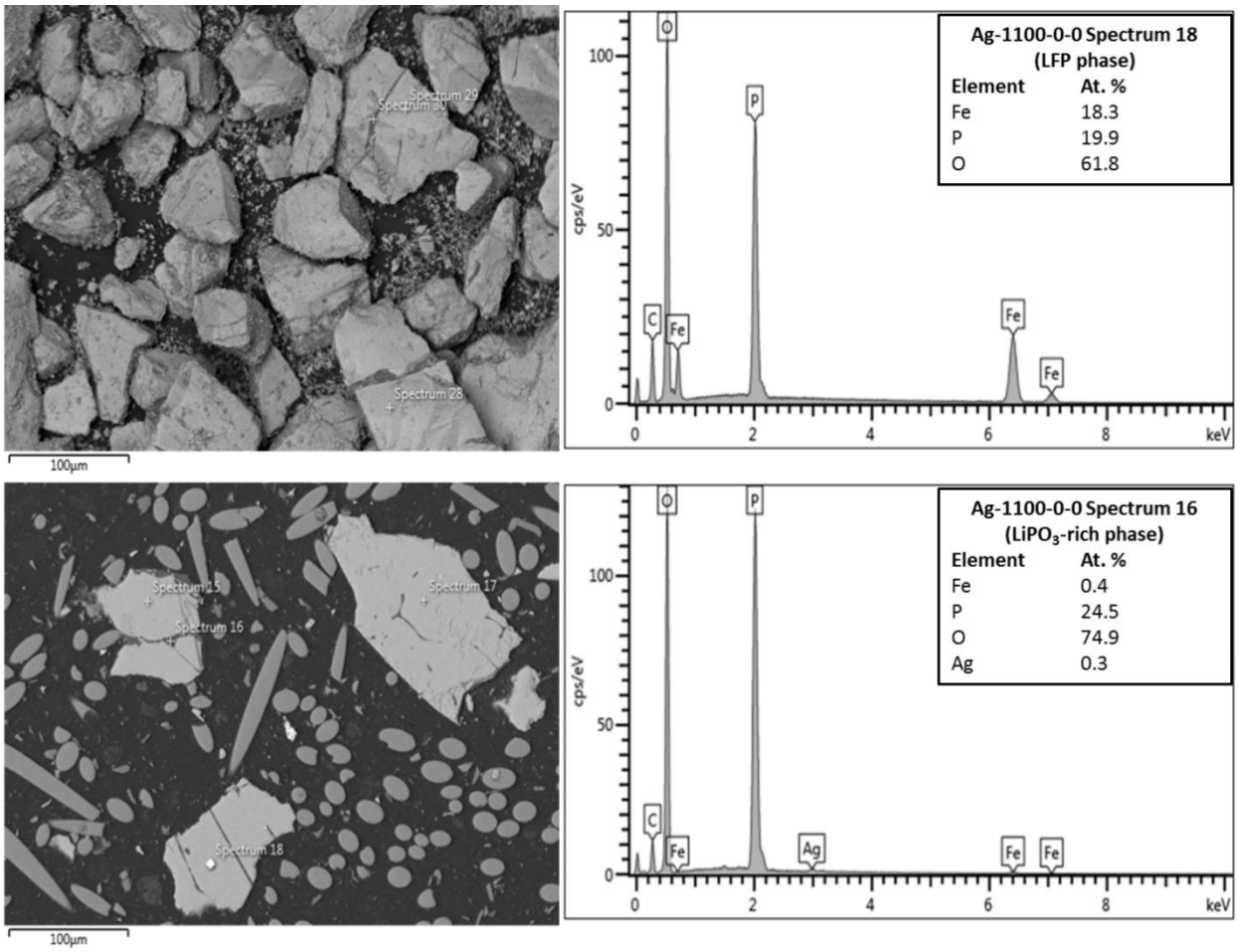


Figure 4.11: SEM images of the LFP powders synthesized in trial Ag-1100-0-0-1.8

The metal ingot coming from test Ag-1100-0-0 consisted of a very homogeneous silver phase. Thus, < 0.6 wt.% of Fe in the silver matrix were confirmed and occasional iron-rich spherical precipitates, with compositions in the range of the Fe_2P and Fe_3P compounds, explaining partially the mass losses evidenced on the LFP ingot and to some extent the gain observed on the silver ingot phase.

SEM images, coupled with point EDS spectra of selected regions of the internal walls (lateral and bottom) and in the transverse cut of the graphite crucibles were used to qualitatively analyze interface and bulk of the graphite crucible. In the case of test no-1100-0-0, the surface mapping of the crucible showed in several sections of the lateral walls the presence of Fe_xP compounds resulting from over-reduction but also probably, playing the role of an interface protective layer

between the graphite and the LFP. Some regions of the lateral and bottom surfaces corresponded to Fe – P phases with molar ratios closer to unity, probably LFP that remained attached to the crucible upon release of the ingots. The transverse mapping of this crucible showed mainly graphite (C) with occasional traces of P, probably consisting of LiP or $LiPO_3$.

The elementary mapping of the internal walls of the crucible used for test Sn-1100-10-S revealed the presence of Sn in the bottom region. In several zones, tin oxides, probably SnO or SnO_2, were also confirmed. Some tin-rich particles, in most cases along with Fe – P – O, were found on the transverse view of the crucible walls.

For the test with a silver bath, Ag-1100-0-0, some silver spots and bumps were observed by visual inspection at the crucible-metal interface and an iridescent surface was found in the section in contact with the molten LFP region (Figure 4.9, right side). Fe_xP and also some Ag_xP_y phases were identified in the SEM images of this surface. The presence of Ag-P compounds would explain in part the relative loss of P in the LFP ingot reported in Table 4.7 which extends beyond what could be explained by Fe_xP formation.

4.5 CONCLUSIONS

Tin and silver were used as metallic bath to explore this approach as a means to improve the melt-synthesis of LFP using Fe^{3+} (and Fe^0) as source of Fe. This approach has potential benefits of limiting the interface between the molten LFP and graphite crucible which could result in excessive over-reduction, furthermore, in the case of Sn, purification capabilities of the metallic bath were expected.

The Fe^0 loading approach and its distribution between the molten LFP and the bath affected the mass balances, the final molar ratio within each phase, the secondary phases, and the discharge capacity of the samples synthesized with a tin bath. The synthesis temperature influence on the formation of Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$ secondary phases was also verified as less purified samples were obtained at 1150°C with clear signs of over-reduction, resulting in the largest mass deviations from the expected values. The presence of metallic tin and tin-rich phases as secondary segregated phases in the LFP ingot decreased the discharge capacity. The best iron distribution was obtained for the Sn-1100-10-S sample, yielding a less contaminated LFP with the lowest deviation from

mass balances, a closer to the expected molar ratio, and a discharge capacity of 156 mAh/g, the best capacity obtained for an LFP synthesized using a tin bath.

At 1100°C, a better control on the mild-reducing atmosphere and on the formation of secondary phases was achieved. The mass losses of LFP ingots relative to expected masses were explained partially by the formation of Fe_xP phases (by carbothermal reduction) on the internal walls of the crucible in most of the syntheses. The presence of tin oxides (SnO and SnO_2) suggests the requirement of a better-controlled atmosphere during the synthesis and cooling steps. The use of tin resulted in significant contamination of the LFP phase with 0.98 – 3.6 wt.% of tin found in the LFP ingot. This contamination may be in part the result of capillary effects due to the shrinkage of the LFP upon cooling and the wide range of temperature where solid LFP is in contact with the molten tin.

In sample prepared with a silver bath, closer to loaded stoichiometric ratios and less contaminated LFP powders with small amounts of $LiPO_3$ and $Li_4P_2O_7$ as segregate secondary phases were obtained. The reduced solubility of iron in silver was confirmed experimentally, as less than 0.6 wt.% of Fe were found in the metal ingot. Conversely, silver did not migrate significantly into the LFP ingot resulting in a less than 160 ppm silver content. In no case, silver oxides were detected confirming the tendency of this metal to stay reduced in the metallic form at the synthesis conditions. The discharge capacity of the silver-synthesized LFP was found to be 161 mAh/g, the same as was for a Fe_2O_3 99+%-based sample reported in [25] and as the no-1100-0-0.

This result obtained on the silver bath sample added to the similar values of LFP mass loss and Fe_xP formation than those of test no-1100-0-0, and to the P loss in the LFP ingot (Ag_xP_y compounds), would apparently hide the advantage of using a silver bath approach for the LFP melt-synthesis at 1100°C. However, the reduction achieved on the intensities of the Li_3PO_4 and $Li_4P_2O_7$ peaks with respect to the blank test (no-1100-0-0), added to the non-detection of silver secondary phases, nor $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ in the LFP powder, and to the lower LFP – graphite crucible interaction (crucible protection), validate the use of a silver bath approach and motivate us to explore higher temperatures in future experiments to eventually confirm the protective effect of the silver bath. The potential use of the metal bath in conjunction with an induction furnace would probably help in the scaling-up of the melt-synthesis process.

The silver bath approach provided good results for a first attempt. Pursuing this effort with intentions of developing a commercially viable process that would make use of low-cost iron ore concentrates as source of Fe requires better understanding of the thermodynamic aspects of the Li-Fe-P-O-Ag-C system, the effects of the molten silver on the kinetic and thermal aspects involved in the synthesis reaction, the viscosity and mass transfer during heating and solidification of the LFP and metal ingots.

Given the higher prices of silver, other metals or alloys involving copper could be considered as charge for the bath. However, the reduction of the metal contamination in the LFP ingot achieved in the silver case when compared with the tin tests and considering that on a continuous basis this metal should stay molten in the bath, the use of pure silver can be seen as a long-term investment.

Finally, strategies to minimize oxidation and over reduction reactions and metal contamination in the LFP ingot, and to separate the molten LFP from the silver bath are required.

Acknowledgments The authors are grateful for the financial support provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Foundation for Innovation (CFI) under the Automotive Partnership Canada program (APC) and Johnson Matthey Battery Materials, our industrial sponsor.

References

[1] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, 2962.

[2] O. Toprakci, H. A. K. Toprakci, L. W. Ji, and X. W. Zhang, *Kona Powder Part. J.*, 2010, 50.

[3] D. Jugović and D. Uskoković, *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, 538.

[4] B. Wu, Y. Ren, and N. Li, "LiFePO4 Cathode Material," in *Electric Vehicles - The Benefits and Barriers*, D. S. Soylu, Ed., ed Shanghai: InTech, 2011, 199.

[5] Y. G. Wang, P. He, and H. S. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, 805.

[6] H. C. Shin, W. I. Cho, and H. Jang, *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, 1383.

[7] J. Wang and X. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, 5163.

[8] J. Wang, J. Yang, Y. Zhang, Y. Li, Y. Tang, M. N. Banis, X. Li, G. Liang, R. Li, and X. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, 806.

[9] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, and J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, A607.

[10] M. Talebi-Esfandarani and O. Savadogo, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 261, 81.

[11] M. Talebi-Esfandarani and O. Savadogo, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2014, vol. 17, 91.

[12] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, and P. R. Slater, *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, 5085.

[13] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, and Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.*, 2002, vol. 1, 123.

[14] J. Wang and X. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, 1110.

[15] Patent, US 8647778 B2, 2014, L. Gauthier, M. Gauthier, D. Lavoie, C. Michot, and N. Ravet.

[16] M. Gauthier, C. Michot, N. Ravet, M. Duchesneau, J. Dufour, G. Liang, J. Wontcheu, L. Gauthier, and D. D. MacNeil, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, A453.

[17] B. Daheron and D. D. MacNeil, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, 1217.

[18] D. MacNeil, L. Devigne, C. Michot, I. Rodrigues, G. Liang, and M. Gauthier, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, A463.

[19] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, and J. B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, 269.

[20] F. Yu, L. Zhang, Y. Li, Y. An, M. Zhu, and B. Dai, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, 54576.

[21] Y. Denis, K. Donoue, T. Kadohata, T. Murata, S. Matsuta, and S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, A526.

[22] P. Axmann, C. Stinner, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Mauger, F. Gendron, and C. Julien, *Chem. Mater.*, 2009, vol. 21, 1636.

[23] K. Zaghib, A. Mauger, and C. Julien, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, 835.

[24] A. A. Salah, A. Mauger, C. M. Julien, and F. Gendron, *Mater. Sci. Eng., B*, 2006, vol. 129, 232.

[25] M. Talebi-Esfandarani, S. Rousselot, M. Gauthier, P. Sauriol, G. Liang, and M. Dollé, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, 1.

[26] M. Talebi-Esfandarani, S. Rousselot, M. Gauthier, P. Sauriol, M. Duttine, A. Wattiaux, Y. Liu, A. Sun, G. Liang, and M. Dollé, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, 3481.

[27] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, and L. Nazar, *Nat. Mater.*, 2004, vol. 3, 147.

[28] W. Ojczyk, J. Marzec, K. Świerczek, W. Zając, M. Molenda, R. Dziembaj, and J. Molenda, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, 700.

[29] A. A. Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, and C. Julien, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, A1692.

[30] Z.-H. Wang, L.-X. Yuan, D. Sun, and Y.-H. Huang, *ECS Meeting Abstracts. The Electrochem. Soc.*, 2012, 250.

[31] J. Wang, J. Yang, Y. Tang, J. Liu, Y. Zhang, G. Liang, M. Gauthier, Y.-c. K. Chen-Wiegart, M. N. Banis, and X. Li, *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, 3415

[32] M. L. F. Nascimento, *World Pat. Inf.*, 2014, vol. 38, 50.

[33] L. A. B. Pilkington, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1969, vol. 314, 1.

[34] Patent, Patent US3220816 A, 1965, B. P. L. Alex.

[35] C. K. Edge, "Flat Glass Manufacturing Processes Update," in *The handbook of Glass Manufacture*. vol. II, ed, 714-1.

[36] M. Prieto, J. Díaz, and E. Egusquiza, *Int. J. Therm. Sci.*, 2002, vol. 41, 348.

[37] H. Charnock, *Phys. Bull.*, 1970, vol. 21, 153.

[38] V. Rudnev and G. E. Totten, "Fundamental Principles of Induction Furnaces with Cold Crucible," in *ASM Handbook, Volume 4C - Induction Heating and Heat Treatment*, ed: ASM International, 2014, 413.

[39] A. S. M. I. H. Committee, "Skull Melting," in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*, C. G. Keough, Ed., ed: ASM International, 2008, 139.

[40] M. J. Assael, A. E. Kalyva, K. D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, and W. A. Wakeham, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2010, vol. 39, 033105.

[41] A. D. Kirshenbaum, J. A. Cahill, and A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, vol. 24, 333.

[42] A. D. Kirshenbaum, J. A. Cahill, and A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, vol. 22, 33.

[43] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen, *Calphad*, 2009, vol. 33, 295.

[44] K. H. Kumar, P. Wollants, and L. Delaey, *Calphad*, 1996, vol. 20, 139.

[45] R. Ganesan, A. Ciccioli, G. Gigli, and H. Ipser, *Int. J. Mater. Res.*, 2011, vol. 102, 93.

[46] A. Ritscher, C. Schmetterer, and H. Ipser, *Monatsh. Chem.*, 2012, vol. 143, 1593.

[47] M. Arita and K. Kamo, *Trans. JIM.*, 1985, vol. 26, 242.

[48] I. Karakaya and W. T. Thompson, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 1988, vol. 9, 232.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'À PUBLICATION DE L'ARTICLE PRESENTÉ AU CHAPITRE 4

Pour accomplir l'objectif général de ce travail de recherche, l'approche du bain métallique, mondialement standardisée pour la fabrication du verre plat, a été évaluée à échelle laboratoire dans ce travail de recherche comme alternative potentielle d'optimisation de la synthèse par fusion. L'exploration de ce transfert technologique a permis de faire une revue expérimentale de chaque une des étapes requises pour la fabrication de poudres de C-$LiFePO_4$ et de leur caractérisation. Parmi ces étapes, on trouve la planification expérimentale, la sélection du métal pour le bain et la taille de particule, les stratégies de charge des précurseurs dans le creuset (précurseurs et métal) et pour la protection contre l'oxydation, la manipulation expérimentale, la vitesse de chauffage dans le four, la température de synthèse, les conditions de synthèse et de solidification, les opérations de broyage et de revêtement en C, l'assemblage des piles à bouton, la caractérisation des poudres de LFP et la caractérisation électrochimique des piles.

Les critères fixés pour la présélection des métaux candidats pour le bain ont considéré la température de synthèse, la masse volumique du LFP fondu, les tendances d'oxydation des possibles candidats, leur pression de vapeur, sa toxicité et l'inertie chimique avec les précurseurs fondus.

5.1 Approche du bain d'étain

Le premier métal sélectionné pour la partie expérimentale a été l'étain, basé sur son point de fusion bas, sa pression de vapeur faible, et son bas coût. Les trois différentes approches pour charger le Fe^0 ont permis d'analyser la distribution du fer entre le LFP et le métal et sa relation avec les pertes de matière dans le LFP, la composition du bain et avec la température de la synthèse. Ces approches ont été planifiées avec l'analyse thermodynamique du diagramme de phase Fe – Sn, en étant la phase liquide à 1100°C celle qui a conduit aux meilleurs résultats (échantillons Sn-1100-10-S), en termes de plus petites déviations des bilans de matière, de quantité de phases secondaires et d'impuretés. Dans ce sens, l'élevée affinité entre le fer et l'étain vérifiée par les deux premières approches de charge, a généré aussi un manque de fer dans le lingot de LFP, ce qui a altéré les rapports molaires Li/Fe/P dans ces poudres. La troisième approche, avec fer métallique chargé

prémélangé avec les précurseurs et aussi avec l'étain, a permis de saturer le bain d'étain en fer et d'arriver à une distribution finale du fer plus proche à l'estimée par les calculs faits au préalable (Tableaux 4.3, 4.4 et 4.5).

L'intensité des pics du Li_3PO_4 et du $Li_4P_2O_7$ comme phases secondaires a été fortement dépendante de la température de synthèse, ainsi que la réduction carbothermique sur les parois du creuset, conduisant à une formation de Fe_xP plus élevée à 1150° C. Cette dépendance a été aussi confirmée par une perte de masse plus élevée à cette température et par une réactivité plus forte du graphite du creuset. En plus, à cette température, la formation de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ comme phase oxydée a été produite par entrainement d'oxygène dans l'atmosphère du système réactif, possiblement dû à une perte du scellage fourni par le grafoil de graphite.

L'étain fondu a solubilisé tant le fer (vérifié par les deux premières approches pour charger le Fe^0) comme le P, validé par la formation de composés Sn_xP_y dans le lingot d'étain et aussi par la formation dendritique des phases $Fe_xSn_yP_z$. En plus, des particules sphériques de LFP ont été identifiées dans cette approche. Alors, différemment du procédé Pilkington où le bain d'étain ne réagit pas avec le verre fondu flottant, dans le cas de la synthèse de LFP par fusion, l'étain participe activement dans les réactions de réduction, de synthèse et d'échange (réactions 1 à 3b du chapitre 4), étant donnée la solubilité du fer dans l'étain fondu, la migration confirmée du fer vers le métal et la contamination d'étain dans le LFP. Une optimisation dans la distribution d'impuretés dans le LFP et d'étain dans la phase métallique (objectif spécifique de ce travail) requerrait d'un meilleur control de la réversibilité des réactions 3a et 4a pour l'approche du bain d'étain.

Une coulée du LFP fondu sous une atmosphère contrôlée, étape déjà incorporée à la synthèse par fusion à échelle pilote à CMAT, pourrait contribuer à minimiser la contamination métallique du LFP et la présence de phases oxydées riches en étain dans ces poudres. La séparation des deux phases liquides par coulée éliminerait les effets de capillarité dus au rétrécissement du LFP qui ont contribué majoritairement à la contamination métallique du LFP.

Malheureusement, l'étain a provoqué la formation d'une phase secondaire du type $Sn_xP_yO_z$ très répandue dans les poudres de LFP (phase blanche, figure 4.6) et la présence de plus de 2 % en poids d'étain dans ces poudres, ce qui a impliqué une perte de capacité du 3 % pour le meilleur des échantillons synthétisée avec un bain d'étain (156 mAh/g pour l'échantillon Sn-1100-10-S versus 161 mAh/g de LFP pour l'échantillon no-1100-0-0, préparée sans bain métallique). Cette situation

a motivé l'exploration expérimentale d'un deuxième métal, l'argent, comme charge pour le bain. Dans l'inspection volumétrique du creuset (section transversale des parois), des oxydes d'étain (SnO, SnO_2) ainsi que des composés Fe – P – O ont été observés.

5.2 Approche du bain d'argent

Malgré son coût élevé, l'argent a été choisi comme deuxième métal pour le bain basé sur sa très faible tendance à s'oxyder, sa conductivité thermique et sa capacité calorifique élevées et sa toxicité très réduite et aussi par la faible solubilité du fer dans ce métal. L'échantillon synthétisé dans un bain d'argent a produit les poudres avec des ratios molaires L/F/P le plus proches aux quantités chargées, avec la plus petite quantité des phases secondaires (Li_3PO_4 et $Li_4P_2O_7$) et sans présence ni des phases secondaires d'argent ni des oxydes de ce métal. En plus, moins de 160 ppm d'Ag ont été mesurées dans les poudres de LFP. Ces améliorations ont permis produire un échantillon avec la même capacité de décharge, 161 mAh/g de LFP, de la synthèse sans bain (no-1100-0-0). Les courbes galvanostatiques correspondants au 5e cycle et 0.1 C pour les tests no-1100-0-0, Sn-1100-10-S et Ag-1100-0-0 sont présentées dans l'Annexe D. Cependant, la détection des impuretés apportées par le minerai de fer dans les poudres indique que le bain d'argent n'est pas une bonne stratégie pour les séparer du LFP, objectif spécifique de purification établi à la section 2.1.3.

Pour cette deuxième approche métallique, la très faible solubilité du fer (Annexe A, Figure A.1) confirmée expérimentalement et la différence plus élevée des masses volumiques LFP fondu – bain, ont conduit à une participation très faible de l'argent dans les réactions du chapitre 4. Dans ce cas, le bain métallique a un rôle de support pour développer la synthèse et idéalement, pour isoler le LFP fondu du creuset. Par contre, la solubilité plus élevée du P dans l'argent que pour le bain d'étain a été confirmée par la plus basse composition de P dans les poudres de LFP et par le rapport molaire P/Fe plus dévié de quantités chargées, comme se présente dans le tableau 4.7, ce qui a été aussi validé par détection des composés Ag_xP_y sur les parois du creuset (Annexe E). En plus, la formation du Fe_xP n'a pas été totalement éliminée, car ces composés ont été observés, même de façon très isolée et en plus petites quantités que pour le bain d'étain, dans les poudres de LFP et aussi dans le lingot métallique.

Dans le procédé Pilkington, le bain métallique est utilisé pour dégager l'énergie thermique du verre plat en train de se refroidir; par contre, dans une opération continue, le bain d'argent peut être

utilisé comme une source d'énergie thermique pour fondre les précurseurs et pour synthétiser le LFP, tel comme avait était établie dans les motivations présentées à la section 3.2.3.

L'argent en étant plus stable (moins réactif) que le creuset, il est recommandable de maximiser la surface de contact LFP fondu - bain d'argent, en utilisant des creusets avec un rapport plus élevé diamètre/hauteur ou, à échelle industrielle, des réacteurs de dimensions semblables à ceux de l'unité de flottation du procédé Pilkington (9 m de large et 50 m de long) seraient préférables.

La mise à l'échelle de la méthode par fusion pour une production par lots au niveau d'une usine pilote impose d'autres défis et requiert des approches différentes pour l'optimisation du procédé. Dans ce sens et comme résultat de la révision expérimentale faite dans ce projet, les aspects suivants doivent être considérés dans les travaux futurs:

Flexibilité des précurseurs

Un des plus grands avantages de la méthode par fusion (section 1.5.2.3) est la vaste gamme de matériaux de base qu'elle accepte comme source de fer. Néanmoins, une production à grande échelle exige l'homogénéité dans la qualité et la performance du produit, peu importe la composition des précurseurs utilisés, principalement sa teneur en impuretés. En conséquence, le procédé doit s'adapter aux différentes compositions des précurseurs alimentés afin de garantir la reproductibilité des propriétés électrochimiques des poudres. Dans ce cas, une étape additionnelle de purification des précurseurs avant de les alimenter au procédé pourrait aussi être envisagée (à valider du point de vue économique) pour soulager l'effet des impuretés sur la capacité de décharge.

Température de synthèse

Les résultats obtenus pour les synthèses faites avec un bain d'étain à 1100 et à 1150°C indiquent que la formation de phases secondaires (Li_3PO_4 et $Li_4P_2O_7$) et des phases oxydées du type $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ est fortement dépendante de la température. Les pertes de masse ont été plus grandes à 1150°C, avec une formation plus importante de Fe_xP sur les parois internes du creuset. À cette température, la possible oxydation partielle du couvercle de grafoil a pu entrainer la fuite d'une partie du mélange protecteur CO/CO_2 et l'infiltration de l'air extérieur, ayant comme conséquence la formation de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. Cependant, si des quantités modérées de cette phase oxydée ont été produites pendant la synthèse, elles sont ensuite réduites lors de la pyrolyse (revêtement de C) et ne sont plus visibles par analyse XRD.

Type de chauffage

Dans le chauffage par four électrique fait à échelle laboratoire les températures plus élevées et les conditions sur-réductrices de cette région ont favorisé la formation de phases secondaires de Fe_xP sur les parois internes du creuset. Pour ce type de chauffage, l'énergie thermique est transférée depuis les résistances électriques, placées à l'extérieur du creuset, vers les précurseurs, en étant la température des parois du creuset plus élevée que celle des matières fondues. Avec cette mode de chauffage, l'approche d'auto-creuset n'est pas applicable, car il se base sur le refroidissement des parois externes du creuset pour former une couche solidifiée d'argent sur ses parois internes.

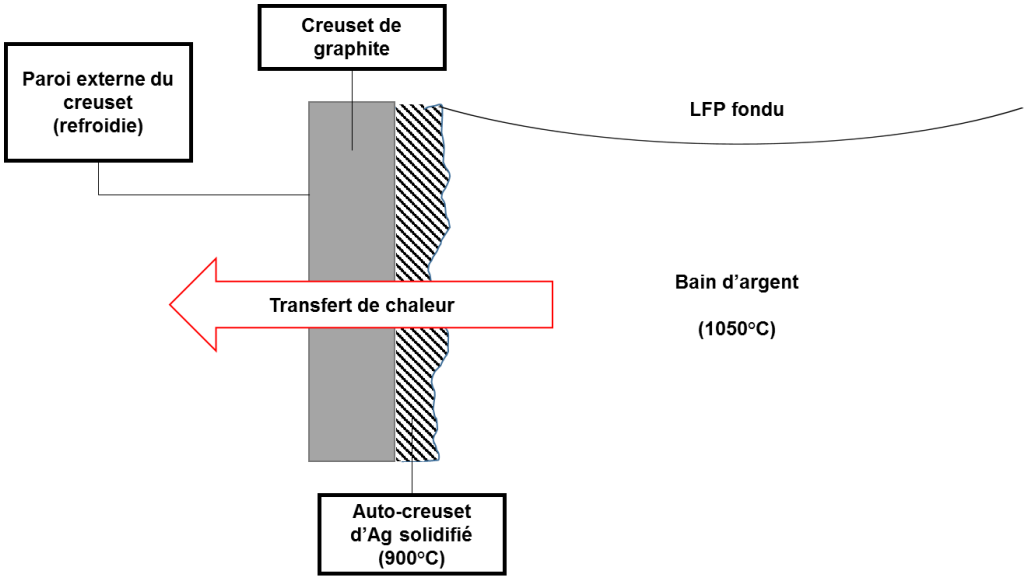


Figure 5.1: Approche d'auto-creuset pour la synthèse par fusion avec bain d'argent dans un four à induction.

Par contre, dans le chauffage par induction l'énergie thermique générée à l'intérieur de la fonte est dégagée vers le creuset. Ainsi, la couche solidifiée d'argent isolerait le creuset des précurseurs fondus en évitant la formation de phases Fe_xP. Avec l'auto-creuset ainsi formé, on pourrait minimiser la déficience du fer dans le LFP, et en accomplissant des rapports molaires Li/Fe/P plus proches des valeurs estimées. La direction dans laquelle le transfert thermique est fait détermine les profils de température et le mouvement convectif tant dans la région du LFP fondu comme dans le bain, et aussi le transfert de chaleur entre ces deux phases.

Stratégie de charge des précurseurs

Dans une opération par lots, les précurseurs sont chargés à température ambiante et un temps considérable est requis pour les amener à la température de synthèse. Une production en continu avec la charge des précurseurs dans un bain d'argent maintenu à la température de synthèse permettrait des économies d'énergie très importantes, un transfert thermique plus rapide, un contact chimique plus effectif depuis le début de la synthèse et un temps de séjour minimisé.

Matériaux pour le creuset et stratégies de protection

Plusieurs matériaux ont été précédemment testés pour le creuset. Des creusets en SiC perdent au moins 1 % de sa masse en contaminant le LFP. En travaillant à des températures élevées, les creusets en fer s'oxydent superficiellement par l'exposition à l'air et affectent la charge de fer lors de la réaction de réduction. Par contre, dans les synthèses par lots, les creusets en graphite usinés ont présenté le plus bas niveau de contamination dans les poudres et une mouillabilité très réduite, avec la possibilité d'être réutilisés en synthèses subséquentes.

En plus du creuset, dans une opération par lots faite à échelle pilote, d'autres accessoires utilisés pour la synthèse et faits en graphite comme des lances d'injection de précurseurs et des gaz, des thermocouples revêtus, des systèmes d'agitation, etc. peuvent aussi réagir avec le LFP. Pour éviter cela, une petite couche d'un revêtement protectrice comme le borate de nitrure (BN) ou l'oxyde de zirconium (ZrO) est appliquée sur ces accessoires et aussi sur les parois externes du creuset, mais n'est pas recommandable pour les parois internes, car ces peintures peuvent s'éplucher lors de l'oxydation ou du choc thermique en contaminant le LFP.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'AU 21 DÉCEMBRE 2023

À la recherche d'une réduction importante des coûts de production des poudres de C-$LiFePO_4$ de grade commercial pour les cathodes des batteries des xEVs, cette étude a consisté à faire un premier pas dans l'utilisation d'un bain métallique comme alternative potentielle d'optimisation de la synthèse par fusion du LFP en utilisant l'étain et l'argent comme charge métallique pour le bain.

Après l'évaluation des différentes options pour charger le Fe^0 comme agent réducteur dans le creuset, sa distribution entre le LFP fondu et le bain a montré une grande influence sur les bilans de masse, les rapports molaires, las phases secondaires et la capacité de décharge des échantillons synthétisés dans le bain d'étain. Les synthèses faites à 1150°C ont montré les plus grandes déviations des bilans de masse et les plus grandes quantités de Li_3PO_4 et $Li_4P_2O_7$ comme phases secondaires. Comme conséquence de l'utilisation du bain d'étain, des traces de Sn métallique et des phases secondaires ségréguées ont diminué la performance électrochimique des poudres. La meilleure distribution de fer dans les deux phases a été présentée par l'échantillon Sn-1100-10-S, avec la poudre moins contaminée et les rapports molaires plus proches des valeurs estimées. Bien que la capacité de décharge de cet échantillon était de 156 mAh/g de LFP, la teneur en étain de ces poudres (2.17 ±0.28 % en poids) dépassé les limites maximales admissibles.

Un des critères pour choisir l'étain pour le bain sur lequel est fabriqué le verre plat dans le procédé Pilkington est le fait qu'il ne réagit pas avec le verre fondu qui se solidifie en dessus. Dans les échantillons de LFP synthétisées sur un bain d'étain, les caractérisations ont montré que ce métal réagit avec les précurseurs à l'état fondu, étant donné son bas point de fusion, sa tendance à s'oxyder et la phase blanche riche en étain, du type $Sn_xP_yO_z$, ségréguée des grains de LFP. Alors, pour le cas du bain d'étain il existe un échange d'espèces chimiques entre les deux phases liquides, tel comme avait était prévue dans la section 3.2.3, dans lequel l'étain participe activement pendant les étapes de fusion, synthèse et solidification. Cet échange est aussi confirmé par les formations dendritiques du type $Fe_xSn_yP_z$ retrouvées dans les lingots d'étain.

Possiblement, des phénomènes de capillarité lors de la solidification ont augmenté la contamination des poudres de LFP. La séparation des deux liquides avant solidification a été prévue comme possible amélioration de ce procédé par une coulée, ce qui faciliterait le contrôle de la vitesse et les

conditions de solidification, mais demanderait des stratégies additionnelles pour éviter l'oxydation et contamination du produit par contact avec le moule dans lequel le LFP fondu serait versé, ce qui augmenterait les coûts de production.

L'utilisation du noir de carbone et du couvercle de grafoil avec le creuset de graphite comme stratégie pour éviter l'oxydation a été validée expérimentalement à 1100°C, mais à 1150°C une possible perte du mélange CO/CO_2 avec l'infiltration d'oxygène a motivé la formation de $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ comme phase oxydée. À cette température, la formation de Fe_xP sur les parois internes du creuset et l'oxydation partielle d'une partie du couvercle de grafoil ont possiblement généré la perte d'étanchéité de l'espace en dessus du LFP fondu.

L'approche du bain d'argent a produit une poudre avec la même capacité de décharge obtenue par les poudres synthétisées sans bain métallique ((161 mAh/g de LFP, test no-1100-0-0) et aussi par les poudres synthétisées à partir de Fe_2O_3 de haute pureté en [120]. Dans le cas du bain d'argent, aucune phase secondaire en argent n'a été détectée lors de la caractérisation des poudres de LFP, montrant que le rôle du bain dans ce deuxième cas est plutôt de support pour la synthèse en isolant le LFP fondu du creuset. La très faible interaction bain – LFP est aussi supportée par la plus basse contamination de ce métal dans les poudres et par la haute pureté obtenue par cette voie. La pureté élevée du lingot d'argent après la synthèse a confirmé également la très faible solubilité du fer dans l'argent, ce qui a contribué aussi à des rapports molaires très proches aux quantités chargées dans les précurseurs.

Dans le cas d'une opération en continu, tel comme l'étain dans le procédé Pilkington, le bain d'argent agirait comme un agent de transport et aussi comme une source d'énergie thermique pour alimenter la chauffe et la fusion des précurseurs. Cependant, la proximité des points de fusion de l'argent et du LFP compliquerait la séparation des deux phases, ce qui impose des stratégies de refroidissement en surface pour produire des films de LFP.

Produit des interactions entre les précurseurs fondus, le bain d'argent et le creuset, une production commercial de LFP grade commerciale demande une meilleure compréhension de la thermodynamique du système Li-Fe-P-O-C-Ag, des effets de l'argent fondu sur les transferts thermiques, la cinétique des réactions et sur le mouvement convectif massif, et la viscosité des matières fondues. Malgré les coûts élevés de l'argent comme métal pour le bain, une diminution

de sa contamination dans les poudres sur la base d'un procédé en continu, pourrait conduire à considérer son utilisation comme un investissement à long terme.

L'utilité d'un bain métallique comme stratégie de purification (séparation d'impuretés de la phase de LFP, objectif spécifique) n'a pas été démontré dans cette étude, car pour les deux métaux évalués pour le bain des impuretés métalliques dans le même ordre de grandeur des quantités initialement présentes dans le minerai de fer ont été détectés dans le LFP. Cependant, dans le cas du bain d'argent la formation d'une couche protectrice à l'interphase LFP fondu – parois du creuset et la plus faible présence de Fe_xP indique que ce dernier métal isole le produit en évitant la sur-réduction avec le creuset de graphite.

Le travail futur nécessaire dans le but d'optimiser l'utilisation du bain d'argent dans la synthèse par fusion de LFP, doit considérer, en autres, les aspects suivants :

- Des températures de synthèse inférieures à celles évaluées expérimentalement, proches du point de fusion du LFP pourraient minimiser la formation des phases secondaires. Cependant, dans le cas du bain d'argent, des températures de synthèse supérieures à 1100°C devraient aussi être évaluées pour valider l'impact protectif de cette approche.
- Une caractérisation des poudres de LFP après la pyrolyse pourrait déterminer la possible réduction des phases secondaires atteinte avec ce post-traitement. Une comparaison avec les impuretés initialement trouvées dans les poudres permettrait d'établir l'effet de la pyrolyse sur la réduction de ces phases et aussi sur la réduction d'impuretés oxydées.
- Dans le cas d'une coulée après synthèse, des systèmes de creusets basculants avec des systèmes de coulée protégés contre l'oxydation pourraient être requis comme stratégies pour verser le LFP fondu.
- Vu la grande variété des précurseurs impurs à faible coût disponibles, un prétraitement ou bien un traitement in situ des matières premières est requis pour garantir un LFP de haute pureté dont la performance électrochimique soit homogène d'un lot à l'autre ou dans le temps, pour une production en continu.
- Le $LiPO_3$ a été utilisé dans ce travail comme précurseur simultané de Li et de P, avec un rapport molaire Li/P fixe. Un excès de lithium, utilisé actuellement avec succès dans la synthèse hydrothermale à échelle industrielle, requiert des précurseurs indépendants de ces

éléments. Dans ce sens, LiOH et $LiCO_2$ pour le lithium et le P_2O_5 pour le phosphore peuvent être utilisés comme précurseurs pour l'approche du bain d'argent, mais ils requièrent d'un dégazage, ce qui augmente le temps de séjour du procédé et peut entrainer des complications pour le procédé.

- Dans la perspective d'une meilleure compréhension des aspects thermiques et de transfert de masse tant dans les deux phases liquides, des études en incluant des simulations des profils thermiques (de températures) pourraient indiquer les points critiques pour la formation de phases sur-réduites.

BIBLIOGRAPHIE

[1] K. Sekai, H. Azuma, A. Omaru, S. Fujita, H. Imoto, T. Endo, K. Yamaura, Y. Nishi, S. Mashiko, and M. Yokogawa. *J. Power Sources,* 1993, vol. 43, 241.

[2] M. Armand and J.-M. Tarascon. *Nature,* 2008, vol. 451, 652.

[3] W.-J. Zhang. *J. Power Sources,* 2011, vol. 196, 2962.

[4] G. Patry, A. Romagny, S. Martinet, and D. Froelich. *Energy Sci. Eng,* 2015, vol. 3, 71.

[5] T. H. Kim, J. S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H. K. Song. *Adv. Energy Mater.,* 2012, vol. 2, 860.

[6] M. Broussely, "Battery Requirements for HEVs, PHEVs, and EVs: An Overview A2 - Pistoia, Gianfranco," in *Electric and Hybrid Vehicles*, ed Amsterdam: Elsevier, 2010, 305-345.

[7] K. Zaghib, A. Mauger, and C. Julien. *J. Solid State Electrochem.,* 2012, vol. 16, 835.

[8] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng. *Mater. Sci. Eng., R,* 2012, vol. 73, 51.

[9] J. Barker, M. Saidi, and J. Swoyer. *J. Electrochem. Soc.,* 2003, vol. 150, A684.

[10] B. Jin and H.-B. Gu. *Solid State Ionics,* 2008, vol. 178, 1907.

[11] J. Chen and M. S. Whittingham. *Electrochem. Commun.,* 2006, vol. 8, 855.

[12] Patent, US 8647778 B2, 2014, L. Gauthier, M. Gauthier, D. Lavoie, C. Michot, and N. Ravet.

[13] M. S. Whittingham. *Science,* 1976, vol. 192, 1126.

[14] J. W. Fergus. *J. Power Sources,* 2010, vol. 195, 939.

[15] X. Yuan, H. Liu, and J. Zhang, *Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies*: CRC Press, 2016.

[16] Y. Nishi. *J. Power Sources,* 2001, vol. 100, 101.

[17] B. Scrosati, J. Hassoun, and Y.-K. Sun. *Energy Environ. Sci.,* 2011, vol. 4, 3287.

[18] L. Gaines and R. Cuenca, "Costs of lithium-ion batteries for vehicles," Argonne National Lab., IL USA 2000.

[19] M. S. Whittingham. *Chem. Rev.,* 2004, vol. 104, 4271.

[20] O. Toprakci, H. A. K. Toprakci, L. W. Ji, and X. W. Zhang. *Kona Powder Part. J.,* 2010, 50.

[21] J. M. Tarascon and M. Armand. *Nature,* 2001, vol. 414, 359.

[22] S. W. Oh, S.-T. Myung, S.-M. Oh, C. S. Yoon, K. Amine, and Y.-K. Sun. *Electrochim. Acta,* 2010, vol. 55, 1193.

[23] B. Kang and G. Ceder. *Nature,* 2009, vol. 458, 190.

[24] N. Terada, T. Yanagi, S. Arai, M. Yoshikawa, K. Ohta, N. Nakajima, A. Yanai, and N. Arai. *J. Power Sources,* 2001, vol. 100, 80.

[25] G. Eichinger and J. O. Besenhard. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.,* 1976, vol. 72, 1.

[26] Patent, USP4,668,595, 1987, A. Yoshino, Sanechika, K., and T. Nakajima.

[27] C. A. Vincent. *Solid State Ionics,* 2000, vol. 134, 159.

[28] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-ion batteries* vol. 1: Springer, 2009.

[29] Z. Ogumi and H. Wang, "Carbon anode materials," in *Lithium-Ion Batteries*, ed: Springer, 2009, 49-73.

[30] N. A. Kaskhedikar and J. Maier. *Adv. Mater.,* 2009, vol. 21, 2664.

[31] P. Guo, H. Song, and X. Chen. *Electrochem. Commun.,* 2009, vol. 11, 1320.

[32] Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze. *J. Power Sources,* 2003, vol. 114, 228.

[33] J. Dahn, A. Sleigh, H. Shi, J. Reimers, Q. Zhong, and B. Way. *Electrochim. Acta,* 1993, vol. 38, 1179.

[34] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novák. *Adv. Mater.,* 1998, vol. 10, 725.

[35] Z. Shu, R. McMillan, and J. Murray. *J. Electrochem. Soc.,* 1993, vol. 140, 922.

[36] S.-M. Jang, J. Miyawaki, M. Tsuji, I. Mochida, S.-H. Yoon, and F.-y. Kang. *New Carbon Mater.,* 2010, vol. 25, 89.

[37] T. Nishida, "Trends in carbon material as an anode in lithium-ion battery," in *Lithium-Ion Batteries*, ed: Springer, 2009, 329-341.

[38] M. Wakihara. *Mater. Sci. Eng., R,* 2001, vol. 33, 109.

[39] J. Dahn and G. M. Ehrlich, "Lithium-ion batteries," in *Lindens Handbook of batteries* ed New York: Mc Graw Hill, 2011, 26.1-26.79.

[40] E. I. Santiago, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, and L. O. S. Bulhões. *Solid State Ionics,* 2003, vol. 158, 91.

[41] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen. *J. Power Sources,* 2012, vol. 208, 210.

[42] R. Gummow and M. Thackeray. *Solid State Ionics,* 1992, vol. 53, 681.

[43] N. Yabuuchi and T. Ohzuku. *J. Power Sources,* 2003, vol. 119, 171.

[44] P. G. Bruce, A. Robert Armstrong, and R. L. Gitzendanner. *J. Mater. Chem.,* 1999, vol. 9, 193.

[45] W.-D. Yang, C.-Y. Hsieh, H.-J. Chuang, and Y.-S. Chen. *Ceram. Int.,* 2010, vol. 36, 135.

[46] E. Antolini. *Solid State Ionics,* 2004, vol. 170, 159.

[47] G. Ceder and A. Van der Ven. *Electrochim. Acta,* 1999, vol. 45, 131.

[48] J. Molenda, A. Stokłosa, and T. Bąk. *Solid State Ionics,* 1989, vol. 36, 53.

[49] H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto, and A. R. West. *Electrochim. Acta,* 1999, vol. 45, 315.

[50] G. Amatucci and J.-M. Tarascon. *J. Electrochem. Soc.,* 2002, vol. 149, K31.

[51] P. P. Prosini, *Iron phosphate materials as cathodes for lithium batteries: the use of environmentally friendly iron in lithium batteries*: Springer Science & Business Media, 2011, 2.

[52] Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, J.-S. Bae, and S.-I. Moon. *J. Power Sources,* 1995, vol. 56, 25.

[53] D. Arumugam, G. P. Kalaignan, K. Vediappan, and C. W. Lee. *Electrochim. Acta,* 2010, vol. 55, 8439.

[54] H. Xia, S. Tang, L. Lu, Y. Meng, and G. Ceder. *Electrochim. Acta,* 2007, vol. 52, 2822.

[55] Patent, US5910382 A, 1999, J. B. Goodenough, A. K. Padhi, K. Nanjundaswamy, and C. Masquelier.

[56] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough. *J. Electrochem. Soc.,* 1997, vol. 144, 1188.

[57] A. Padhi, K. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, and J. Goodenough. *J. Electrochem. Soc.,* 1997, vol. 144, 1609.

[58] A. Yamada, S.-C. Chung, and K. Hinokuma. *J. Electrochem. Soc.,* 2001, vol. 148, A224.

[59] T. Hatchard, D. MacNeil, A. Basu, and J. Dahn. *J. Electrochem. Soc.,* 2001, vol. 148, A755.

[60] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, and M. Wohlfahrt-Mehrens. *J. Power Sources,* 2003, vol. 119, 247.

[61] X.-C. Tang, L.-X. Li, Q.-L. Lai, X.-W. Song, and L.-H. Jiang. *Electrochim. Acta,* 2009, vol. 54, 2329.

[62] G. X. Wang, S. Needham, J. Yao, J. Z. Wang, R. S. Liu, and H. K. Liu. *J. Power Sources,* 2006, vol. 159, 282.

[63] Z.-R. Chang, H.-J. Lv, H.-W. Tang, H.-J. Li, X.-Z. Yuan, and H. Wang. *Electrochim. Acta,* 2009, vol. 54, 4595.

[64] Y.-N. Xu, S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, and W. Ching. *Electrochem. Solid-State Lett.,* 2004, vol. 7, A131.

[65] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, and Y.-M. Chiang. *Nat. Mater.,* 2002, vol. 1, 123.

[66] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, and J. O. Thomas. *Solid State Ionics,* 2000, vol. 130, 41.

[67] J. Li, W. Yao, S. Martin, and D. Vaknin. *Solid State Ionics,* 2008, vol. 179, 2016.

[68] A. Yamada, M. Hosoya, S.-C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, and Y. Nishi. *J. Power Sources,* 2003, vol. 119, 232.

[69] A. S. Andersson and J. O. Thomas. *J. Power Sources,* 2001, vol. 97, 498.

[70] F. Mestre-Aizpurua, S. Hamelet, C. Masquelier, and M. Palacin. *J. Power Sources,* 2010, vol. 195, 6897.

[71] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, and P. R. Slater. *Chem. Mater.,* 2005, vol. 17, 5085.

[72] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, and C. Masquelier. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, A352.

[73] J. F. Ni, H. H. Zhou, J. T. Chen, and X. X. Zhang. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59, 2361.

[74] S. Shi, L. Liu, C. Ouyang, D.-s. Wang, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang. *Phys. Rev. B.*, 2003, vol. 68, 195108.

[75] E. M. Bauer, C. Bellitto, M. Pasquali, P. P. Prosini, and G. Righini. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, A85.

[76] M. Wagemaker, B. L. Ellis, D. Lützenkirchen-Hecht, F. M. Mulder, and L. F. Nazar. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, 6313.

[77] J. Wang and X. Sun. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, 5163.

[78] J. Wang, J. Yang, Y. Zhang, Y. Li, Y. Tang, M. N. Banis, X. Li, G. Liang, R. Li, and X. Sun. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, 806.

[79] J. Barker, M. Saidi, and J. Swoyer. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, vol. 6, A53.

[80] A. A. Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, and C. Julien. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, A1692.

[81] K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran, and Z. Shao. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, 2861.

[82] A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger, and M. Wittler. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, 405.

[83] M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. Yu, A. Aumentado, M. Marcinek, and R. Kostecki. *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, 995.

[84] D. Jugović and D. Uskoković. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, 538.

[85] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, and J. B. Goodenough. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, 269.

[86] W. Ojczyk, J. Marzec, K. Świerczek, W. Zając, M. Molenda, R. Dziembaj, and J. Molenda. *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, 700.

[87] A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata. *J. Am. Ceram. Soc*, 1995, vol. 78, 225.

[88] K. Moazed, J. Zeidler, and M. Taylor. *J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 68, 2246.

[89] H. Liu, C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, Y. P. Wu, and H. Q. Wu. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, 717.

[90] Y. Wang, Z.-S. Feng, J.-J. Chen, and C. Zhang. *Mater. Lett.*, 2012, vol. 71, 54.

[91] S. Kaloshkin, V. Tcherdyntsev, and V. Danilov. *Crystallogr. Rep.*, 2007, vol. 52, 953.

[92] V. V. Boldyrev. *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, 177.

[93] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, and H. Rouault. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119, 252.

[94] H. P. Liu, Z. X. Wang, X. H. Li, H. J. Guo, W. J. Peng, Y. H. Zhang, and Q. Y. Hu. *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, 469.

[95] H. Liu, P. Zhang, G. C. Li, Q. Wu, and Y. P. Wu. *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, 1011.

[96] L. Wang, G. C. Liang, X. Q. Ou, X. K. Zhi, J. P. Zhang, and J. Y. Cui. *J. Power Sources,* 2009, vol. 189, 423.

[97] L. Yu, D. Cai, H. Wang, and M.-M. Titirici. *Nanomaterials,* 2013, vol. 3, 443.

[98] C. H. Mi, G. S. Cao, and X. B. Zhao. *Mater. Lett.,* 2005, vol. 59, 127.

[99] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen. *Calphad,* 2009, vol. 33, 295.

[100] Y.-M. Chiang, A. S. Gozdz, and M. W. Payne, "Nanoscale ion storage materials," ed: Google Patents, 2012.

[101] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, and H. Rouault. *Electrochem. Solid-State Lett.,* 2002, vol. 5, A231.

[102] J. Chen, M. J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham. *Solid State Ionics,* 2008, vol. 178, 1676.

[103] S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham. *Electrochem. Commun.,* 2001, vol. 3, 505.

[104] S. Yang, Y. Song, K. Ngala, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham. *J. Power Sources,* 2003, vol. 119, 239.

[105] J. Chen, S. Wang, and M. S. Whittingham. *J. Power Sources,* 2007, vol. 174, 442.

[106] S.-H. Wu, K.-M. Hsiao, and W.-R. Liu. *J. Power Sources,* 2005, vol. 146, 550.

[107] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, and B. Ellis. *J. Power Sources,* 2007, vol. 174, 1241.

[108] C. Xu, J. Lee, and A. S. Teja. *J. Supercrit. Fluids,* 2008, vol. 44, 92.

[109] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik, and J. Jamnik. *J. Power Sources,* 2006, vol. 153, 274.

[110] J. Triwibowo, E. Yuniarti, and E. Suharyadi. *AIP Conf. Proc.,* 2014, vol. 1617, 52.

[111] M.-R. Yang, T.-H. Teng, and S.-H. Wu. *J. Power Sources,* 2006, vol. 159, 307.

[112] M. Konarova and I. Taniguchi. *Powder Technology,* 2009, vol. 191, 111.

[113] C. Delacourt, P. Poizot, and C. Masquelier, "Crystalline Nanometric LiFePO4," ed: Google Patents, 2006.

[114] J.-c. Zheng, X.-h. Li, Z.-x. Wang, H.-j. Guo, and S.-y. Zhou. *J. Power Sources,* 2008, vol. 184, 574.

[115] J.-H. Lin and J.-S. Chen. *Electrochim. Acta,* 2012, vol. 62, 461.

[116] Z. Xu, L. Xu, Q. Lai, and X. Ji. *Materials Chemistry and Physics,* 2007, vol. 105, 80.

[117] M. Talebi-Esfandarani, S. Rousselot, M. Gauthier, P. Sauriol, M. Duttine, A. Wattiaux, Y. Liu, A. Sun, G. Liang, and M. Dollé. *J. Solid State Electrochem.,* 2016, vol. 20, 3481.

[118] M. Gauthier, C. Michot, N. Ravet, M. Duchesneau, J. Dufour, G. Liang, J. Wontcheu, L. Gauthier, and D. D. MacNeil. *J. Electrochem. Soc.,* 2010, vol. 157, A453.

[119] Patent, US Patent 7,534,408 B2, 2009, L. Gauthier, M. Gauthier, D. Lavoie, C. Michot, and N. Ravet.

[120] M. Talebi-Esfandarani, S. Rousselot, M. Gauthier, P. Sauriol, G. Liang, and M. Dollé. *J. Solid State Electrochem.*, 2015, 1.

[121] D. MacNeil, L. Devigne, C. Michot, I. Rodrigues, G. Liang, and M. Gauthier. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, A463.

[122] B. Daheron and D. D. MacNeil. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, 1217.

[123] M. Talebi-Esfandarani, S. Rousselot, L. Jin, T. Bibienne, M. Gauthier, P. Chartrand, P. Sauriol, A. Seifitokaldani, G. Liang, and M. Dollé. *ECS Meeting Abstracts. The Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 3, 503.

[124] A. A. Salah, A. Mauger, C. M. Julien, and F. Gendron. *Mater. Sci. Eng., B*, 2006, vol. 129, 232.

[125] V. Rudnev and G. E. Totten, "Fundamental Principles of Induction Furnaces with Cold Crucible," in *ASM Handbook, Volume 4C - Induction Heating and Heat Treatment*, ed: ASM International, 2014, 413.

[126] A. S. M. I. H. Committee, "Skull Melting," in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*, C. G. Keough, Ed., ed: ASM International, 2008, 139.

[127] M. L. F. Nascimento. *World Pat. Inf.*, 2014, vol. 38, 50.

[128] M. Cable. *Transactions of the Newcomen Society*, 2004, vol. 74, 19.

[129] "*This is Pilkington. NSG Group, Flat Glass Business"*, (2008, January, 2017). Available: http://www.pilkington.com/resources/thisispilkingtonfinalversion.pdf

[130] "*Pilkington float glass process, NSG Group"*, (2013, February 2017). Available: http://www.pilkington.com/en/us/architects/resource-library/float-glass-process-video

[131] G. DiGiampaolo and R. Tiwary. 2015,

[132] M. Prieto, J. Díaz, and E. Egusquiza. *Int. J. Therm. Sci.*, 2002, vol. 41, 348.

[133] C. K. Edge, "Flat Glass Manufacturing Processes Update," in *The handbook of Glass Manufacture*. vol. II, ed, 714-1.

[134] H. Charnock. *Phys. Bull.*, 1970, vol. 21, 153.

[135] R. Ganesan, A. Ciccioli, G. Gigli, and H. Ipser. *Int. J. Mater. Res.*, 2011, vol. 102, 93.

[136] A. Ritscher, C. Schmetterer, and H. Ipser. *Monatsh. Chem.*, 2012, vol. 143, 1593.

[137] I. Karakaya and W. T. Thompson. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 1988, vol. 9, 232.

ANNEXE A. DIAGRAMMES DE PHASE DES SYSTÈMES SÉLECTIONNÉS

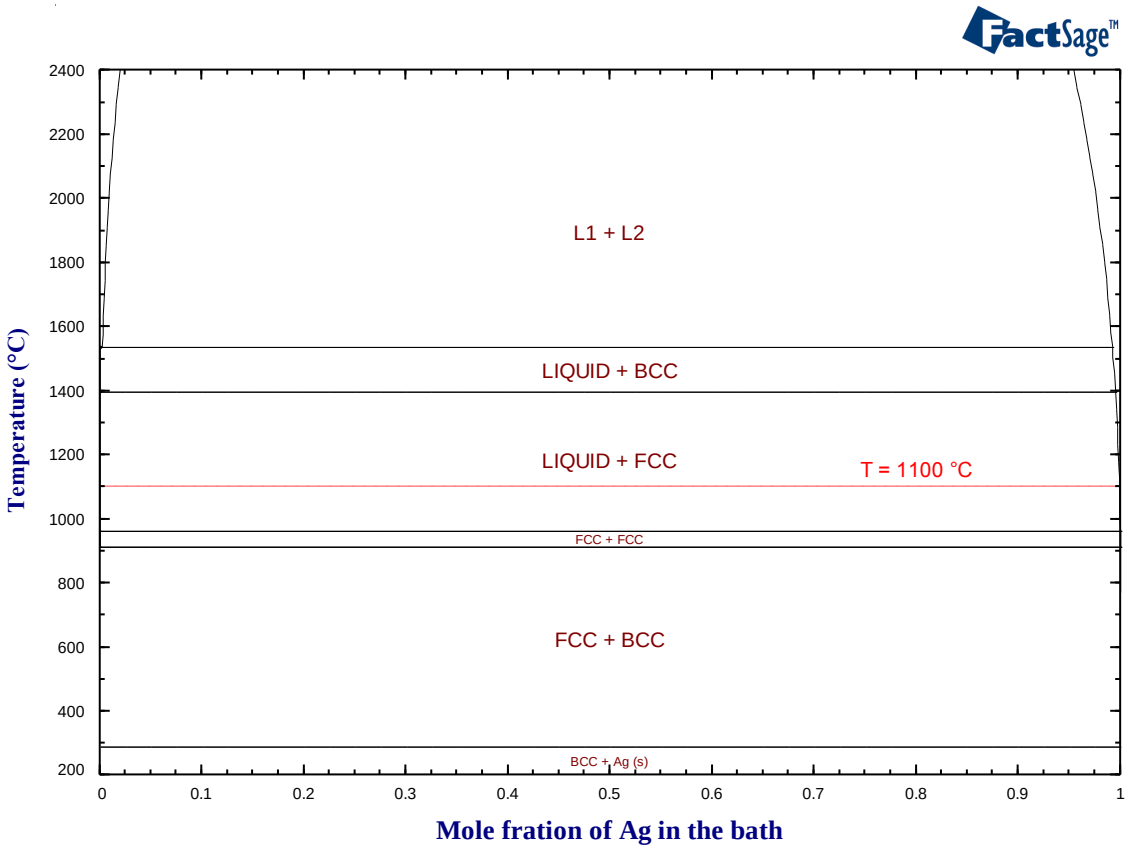


Figure A.1: Système Fe – Ag (bain métallique)

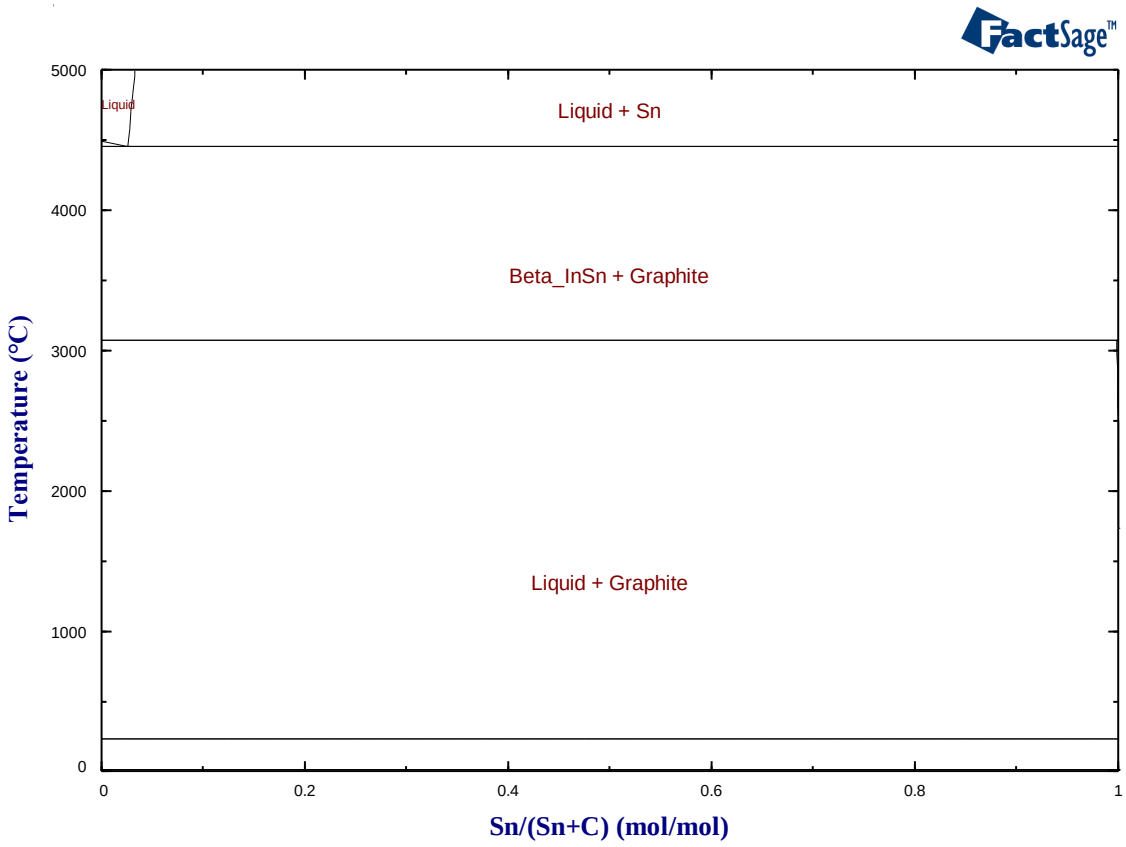


Figure A.2: Système Sn – C (interaction bain – creuset)

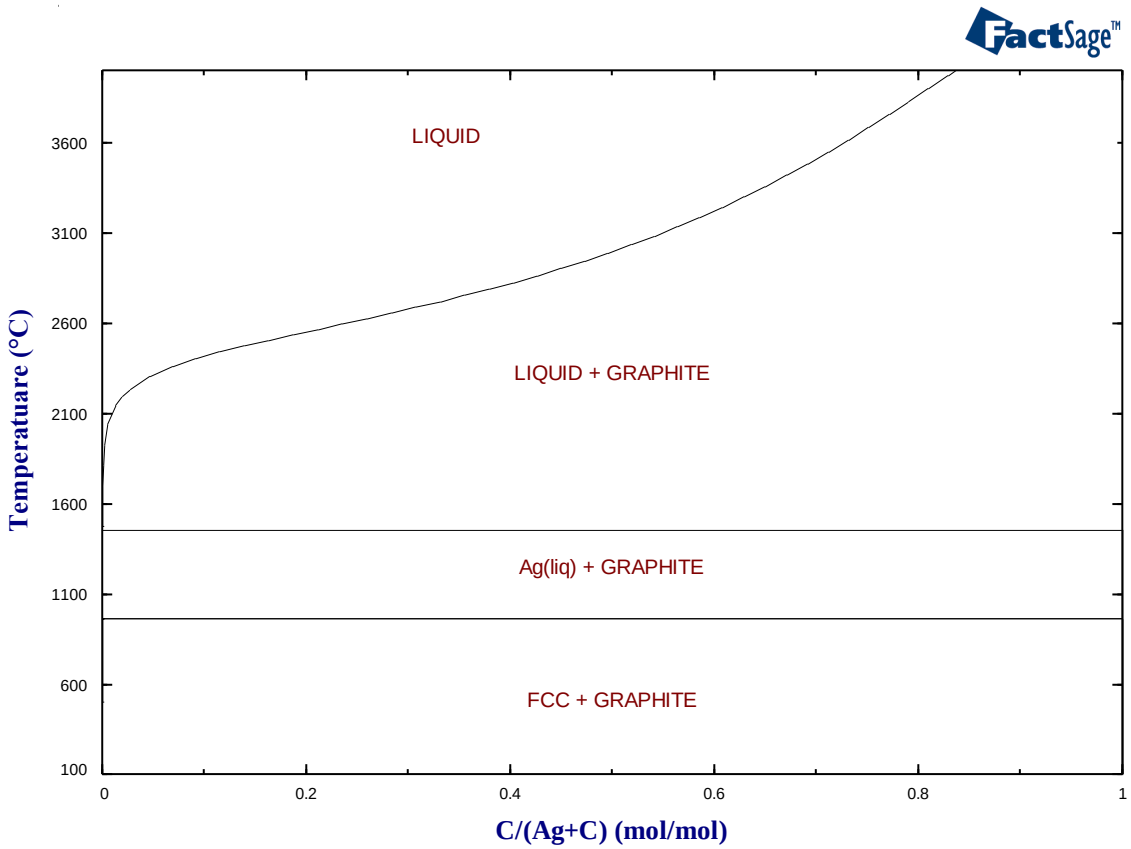
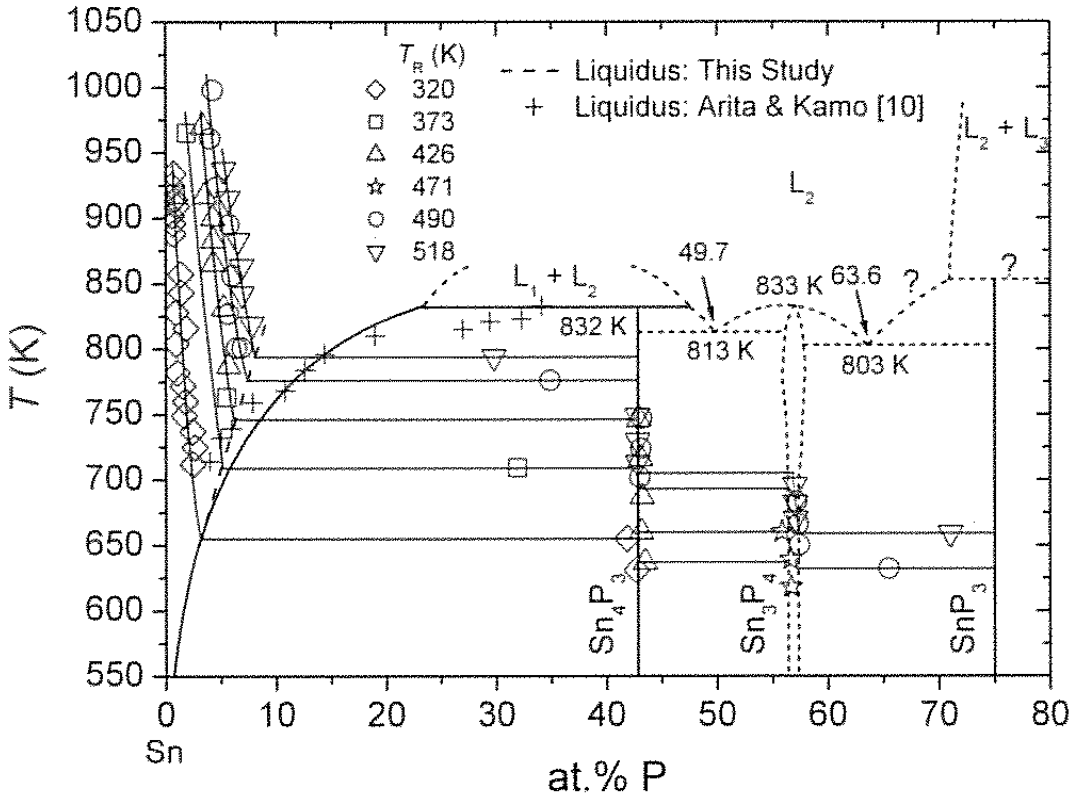


Figure A.3: Système Ag – C (interaction bain – creuset)



Données des énergies de Gibbs de formation selon [135]

$$\Delta_f G_m^o(Sn_4P_3)(s) \pm 1.1/kJ \cdot mol^{-1} = -166.5 + 0.2007\ T/K$$
$$(T = 559-794\ K)$$

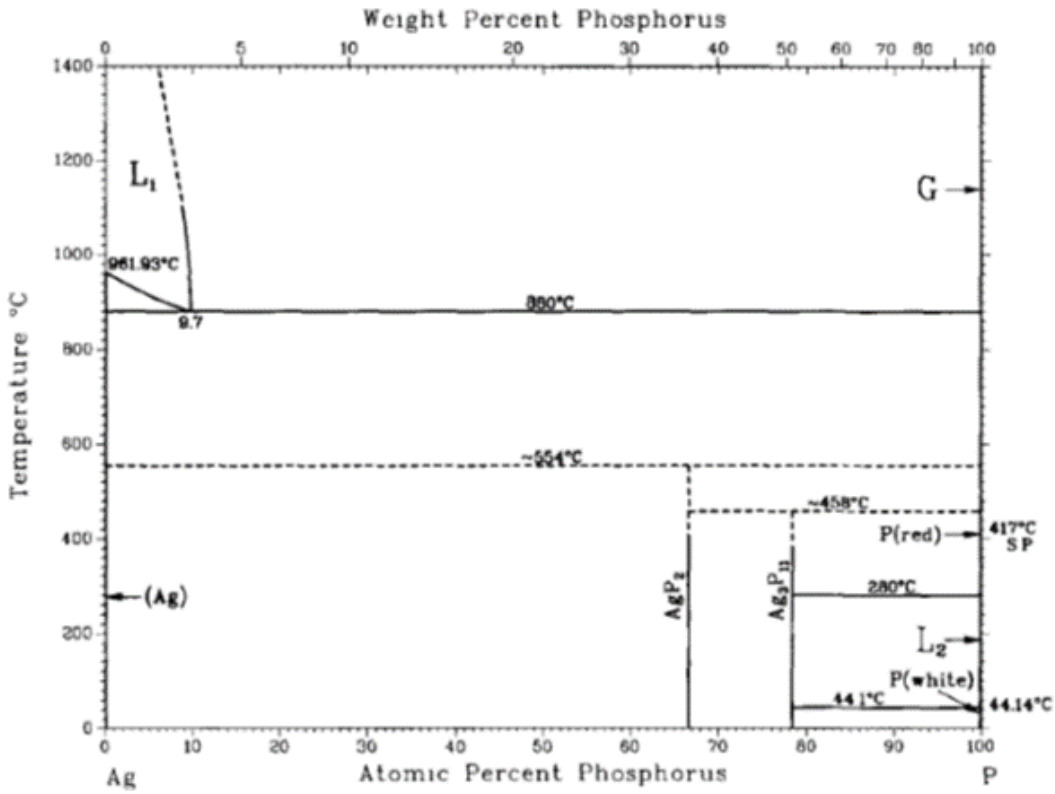
$$\Delta_f G_m^o(Sn_3P_4)(s) \pm 1.8/kJ \cdot mol^{-1} = -234.4 + 0.3053\ T/K$$
$$(T = 552-705\ K)$$

$$\Delta_f G_m^o(SnP_3)(s)/kJ \cdot mol^{-1} = -113.0 + 0.1523\ T/K$$
$$(T = 632-659\ K)$$

Correction pour la formation du SnP3 [136]

$$\Delta_f G_m^0(SnP_3, s)/kJ\,mol^{-1} = -123.5 + 0.1680 \cdot T/K$$
$$T = 624-659\ K$$

Figure A.4: Système Sn – P (Solubilité du phosphore dans l'étain) [135].



Ag-P Thermodynamic Property Data

Thermodynamic properties of transformation with respect to the liquid

$G^0(\text{Ag, L}) = 0$

$G^0(\text{P, L}) = 0$

$G^0(\text{Ag, s}) = 1218.8 - 90.7247\,T - 0.4799 \times 10^{-2}\,T^2 + 13.74\,T \ln T - 266\,500/T$

$G^0(\text{P, white}) = 832.32 - 41.6117\,T - 0.7908 \times 10^{-2}\,T^2 + 7.2051\,T \ln T$

$G^0(\text{P, red}) = -15\,926.18 - 38.1515\,T - 0.7446 \times 10^{-2}\,T^2 + 9.377\,T \ln T$

$G^0(\text{Ag, g}) = 281\,521 - 214.495\,T + 12.686\,T \ln T$

$G^0(\text{P, g}) = 317\,499 - 157.919\,T - 0.86 \times 10^{-4}\,T^2 + 5.657\,T \ln T$

$G^0(\text{P}_2\text{, g}) = 145\,896 - 238.936\,T - 0.4 \times 10^{-3}\,T^2 + 16.356\,T \ln T + 208\,000/T$ (a)

$G^0(\text{P}_4\text{, g}) = 58\,917.6 - 257.162\,T - 0.34 \times 10^{-3}\,T^2 + 23.456\,T \ln T + 672\,000/T$ (a)

Gibbs energy of formation data (from Ag(s) and P(s, white))

$\Delta_f G^0(\text{AgP}_2\text{, s}) = 41\,385 + 38.244\,T + 1.565 \times 10^{-2}\,T^2 - 2.682\,T \ln T + 336\,000/T$ (a)

$\Delta_f G^0(\text{Ag}_3\text{P}_{11}\text{, s}) = -238\,000 + 250.6\,T + 8.218 \times 10^{-2}\,T^2 - 14.074\,T \ln T + 1\,764\,000/T$ (a)

Thermodynamic properties of the liquid solution

$\Delta H(\text{L}) = (15\,000 - 12\,000\,X_{\text{P}})\,X_{\text{Ag}}X_{\text{P}}$

$S^{ex}(\text{L}) = 0$

Note: Values given in J/mol.
(a) Based on formula weight as shown.

Figure A.5: Système Ag – P (Solubilité du phosphore dans l'argent) [137]

ANNEXE B. FICHES TECHNIQUES DES RÉACTIFS ET DU CREUSET DE GRAPHITE

RioTinto

ATOMET 1001HP

ATOMET 1001HP is a high purity iron powder for welding and chemical applications.

TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES

Apparent Density	Flow
2,94 g/cm^3	25,00 sec/50g

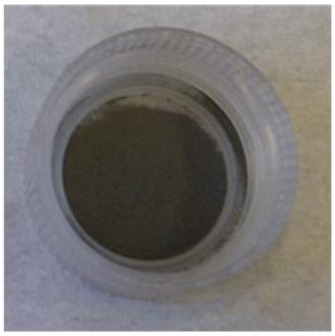
TYPICAL SCREEN AND CHEMICAL ANALYSIS

Chemical Analysis (wt %)	
Iron	>99
Carbon	0,004
Oxygen	0,06
Sulphur	0,004
Phosphorus	0,006
Manganese	0,045
Silicon	0,015
Vanadium	0,003
Chronium	0,05
Titanium	0,001
Calcium	0,001

Typical Screen Analysis		
U.S mesh	Microns	wt %
+ 60	>250	Trace
- 60 +100	150	16
-100 +200	75	41
-200 +325	45	25
-325	>45	18

Rio Tinto, Metal Powders
1655 Marie-Victorin
Sorel-Tracy, QC J3R 4R4 Canada

T: +1-450-746-5050
F: +1-450-746-5084



Fe (0) Atomet

FICHE TECHNIQUE DE L'ÉTAIN

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:
Tin - 99.8%, shot, 3 mm

Sn

Product Number:	**217697**
Batch Number:	**MKBP1347V**
Brand:	ALDRICH
CAS Number:	7440-31-5
MDL Number:	MFCD00133862
Formula:	Sn
Formula Weight:	118.71 g/mol
Quality Release Date:	10 APR 2013

Pearls of Tin (Sn)
(99.8% shot, 3mm ALDRICH)

Test	Specification	Result
Appearance (Color) Silver	Conforms to Requirements	Silver
Appearance (Form)	Beads	Beads
Size Approximately 3mm	Conforms	Conforms
ICP Major Analysis Confirms Tin Component	Confirmed	Conforms
Trace Metal Analysis	≤ 3000.0 ppm	301.8 ppm
Aluminum (Al)		1.0 ppm
Calcium (Ca)		1.3 ppm
Copper (Cu)		31.3 ppm
Iron (Fe)		11.1 ppm
Magnesium (Mg)		0.2 ppm
Lead (Pb)		211.8 ppm
Antimony (Sb)		44.4 ppm
Zinc (Zn)		0.7 ppm
Purity 99.8% Based on Trace Metals Analysis	Meets Requirements	Meets Requirements

Jamie Gleason

Jamie Gleason, Manager
Quality Control
Milwaukee, Wisconsin US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

FICHE TECHNIQUE DE L'ARGENT

umicore
Jewellery & Industrial Metals

CASTING GRAIN SPECIFICATIONS				
PART NO.	ALLOY	LIQUIDUS	SOLIDUS	DENSITY (g/cm^3 - dwt/in^3)
GR10YAMP000	10K Yellow	908°C/1666°F	881°C/1618°F	11.28-119.0
GR10RRED000	10K Red	982°C/1800°F	973°C/1783°F	11.44-120.7
GR10KW601000	10K Nickel-White	1073°C/1963°F	1030°C/1886°F	11.23-116.4
GR14YAMP000	14K Yellow	910°C/1670°F	870°C/1598°F	12.79-134.9
GR14GNB000	14K Green	912°C/1674°F	880°C/1616°F	14.02-147.9
GR14RRED000	14K Red	947°C/1737°F	937°C/1719°F	12.92-136.3
GR14KW601000	14K Nickel-White	1030°C/1886°F	1000°C/1832°F	12.73-132.7
GR14DWPD000	14K Palladium-White	1094°C/2001°F	1079°C/1974°F	14.22-150.0
GR18YY08000	18K Yellow	874°C/1605°F	854°C/1569°F	15.32-161.6
GR18W601000	18K Nickel-White	948°C/1738°F	916°C/1681°F	14.78-155.9
GR18GNGC000	18K Green	952°C/1746°F	935°C/1715°F	15.68-165.4
GR18RRED000	18K Red	920°C/1688°F	880°C/1616°F	15.10-159.3
GR18DWPD000	18K Palladium-White	1074°C/1965°F	1064°C/1947°F	15.80-166.7
GR19W601000	19K Nickel-White	920°C/1688°F	902°C/1656°F	15.20-160.4
GR22YY08000	22K Yellow	979°C/1794°F	950°C/1742°F	17.79-187.7
GR90WIR0000	90% Platinum-10% Iridium	1790°C/3254°F	1770°C/3218°F	21.54-227.2
GR95WIR0000	95% Platinum-5% Iridium	1825°C/3317°F	1800°C/3272°F	21.49-226.7
GR95WRU000	95% Platinum-5% Ruthenium	1795°C/3263°F	1780°C/3236°F	20.70-218.4
GRSSW000000	Sterling Silver	893°C/1639°F	810°C/1490°F	10.40-109.7
GRFSW000000	(99.9%) Fine Silver Grain	960°C/1760°F	960°C/1760°F	10.50-110.8
GRSSWANTI00	Arctic Fox™ Anti-tarnish Sterling Silver	867°C/1593°F	824°C/1515°F	10.25-108.2
GR24YFINE00	24K Fine Gold Grain	1064°C/1947.2 °F	1064°C/1947.2 °F	19.3-203.4

FICHE TECHNIQUE DU CREUSET UTILISÉ POUR LES SYNTHÈSES

graphit e store
your partner in industrial innovation

http://graphitestore.com/crucible-galloni-3013-2-285od-x-1-415id-x-3-05dp-bl001010

Crucible, Galloni 3013, 2.285"OD x 1.415"ID x 3.05"DP

SKU: BL001010

Grade: GR009G

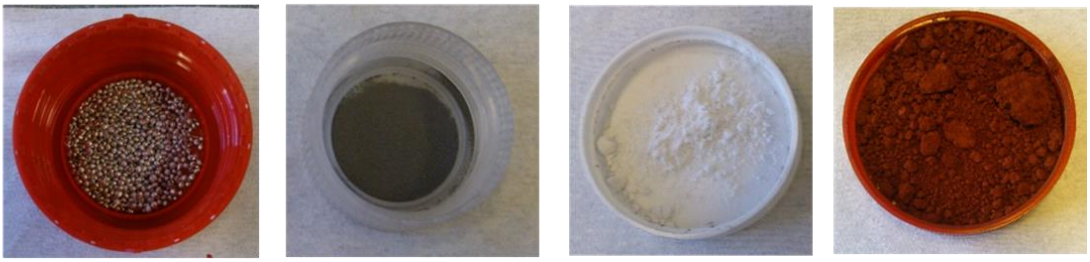
Grade: GR009G

Manufacturer:	Graphtek LLC
Method of Manufacturing:	Extruded
Description:	Superfine grain, high density extruded graphite rod
Comparable grades:	890S

PROPERTY	US VALUE		METRIC VALUE	
Particle Size	0.008	in	0.02032	cm
Density	0.063	lb/in^3	1.74	gr/cm^3
Flexural Strength	3200	psi	22.1	MPa
Compressive Strength	6200	psi	42.7	MPa
Resistivity	4.0	$ohmXinX10^{-4}$		
Thermal Conductivity	110	$BTU/(h.ft^2\ °F/ft)$	190	$W/(m^2 . K/m)$
CTE	1.3	$in/in\ °F \times 10^{-6}$	2.4	Microns/m °C
Temperature (Air)	750	°F	399	°C
Temperature (Inert)	5000	°F	2760	°C
Ash	0.1	%		%

ANNEXE C. PHOTOS DES SYNTHÈSES SÉLECTIONNÉES

SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'AU 21 DÉCEMBRE 2023



Perles d'étain (Sn) (99,8 %, 3 mm ALDRICH | Fe^0 Atomet 1001 HP | $LiPO_3$ | Minerai de fer

Figure A.6: Précurseurs et perles d'étain pour les synthèses du LFP

Figure A.7: Lingots du LFP et de Sn pour le test Sn-1100-18-1

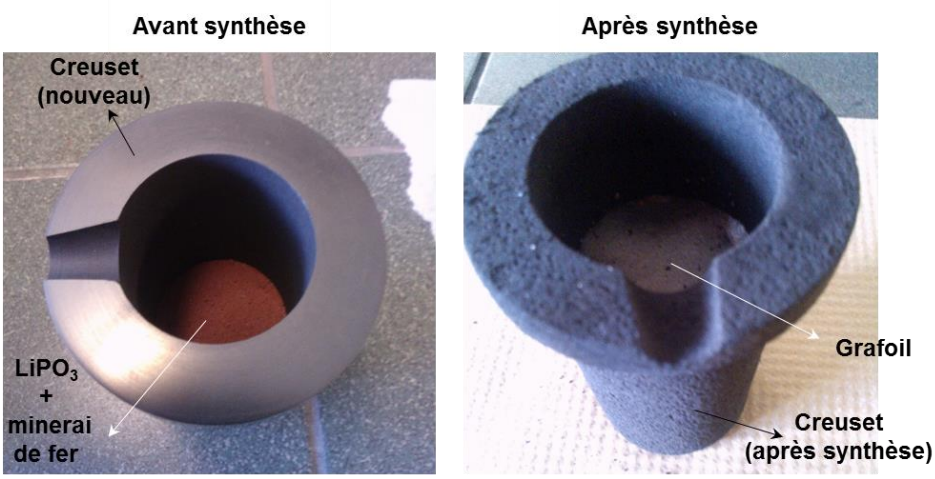


Figure A.8: Creuset neuf chargé avec les précurseurs (gauche). Creuset avec le grafoil après la synthèse (droite), test Sn-1150-23-1

TEST Ag-1100-0-0

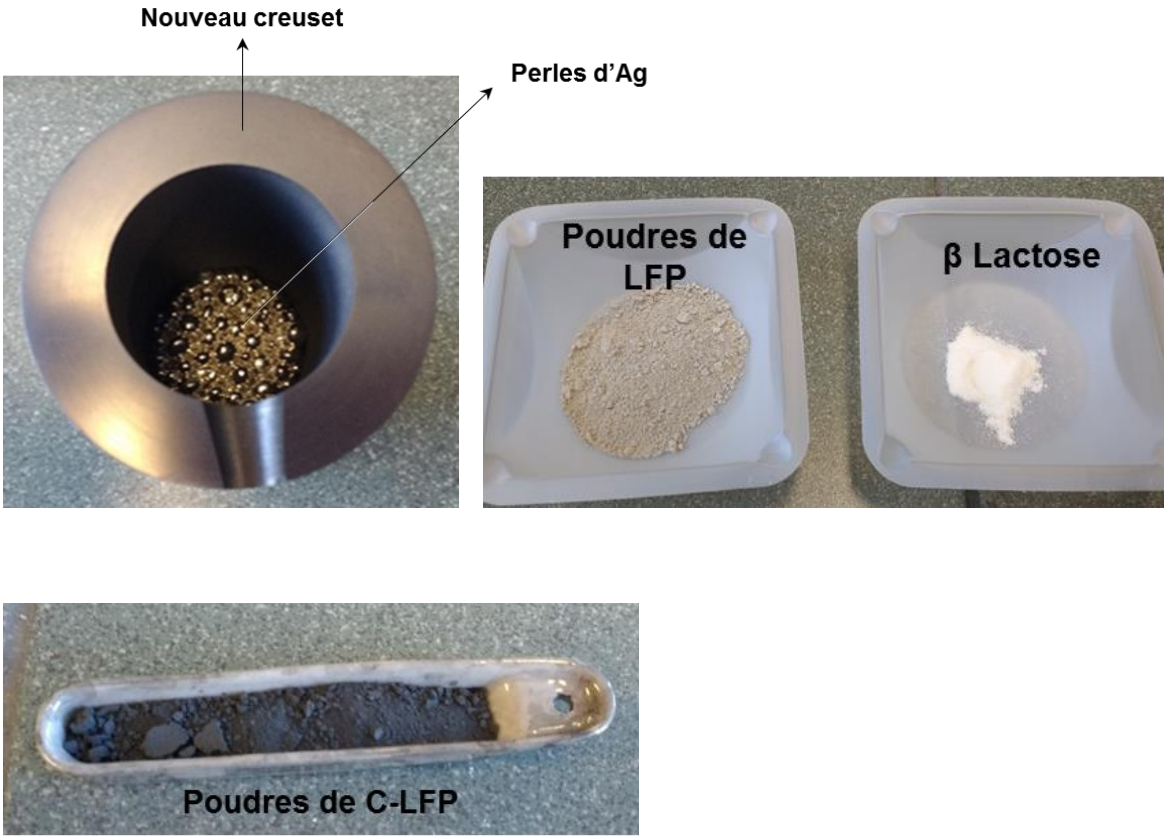


Figure A.9: Creuset neuf chargé avec les perles d'argent. Poudres de LFP et β-lactose. Poudres de C-LFP après la pyrolyse (revêtement de C)

ANNEXE D. COURBES GALVANOSTATIQUES (5e CYCLE À 0.1 C)

SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'AU 21 DÉCEMBRE 2023

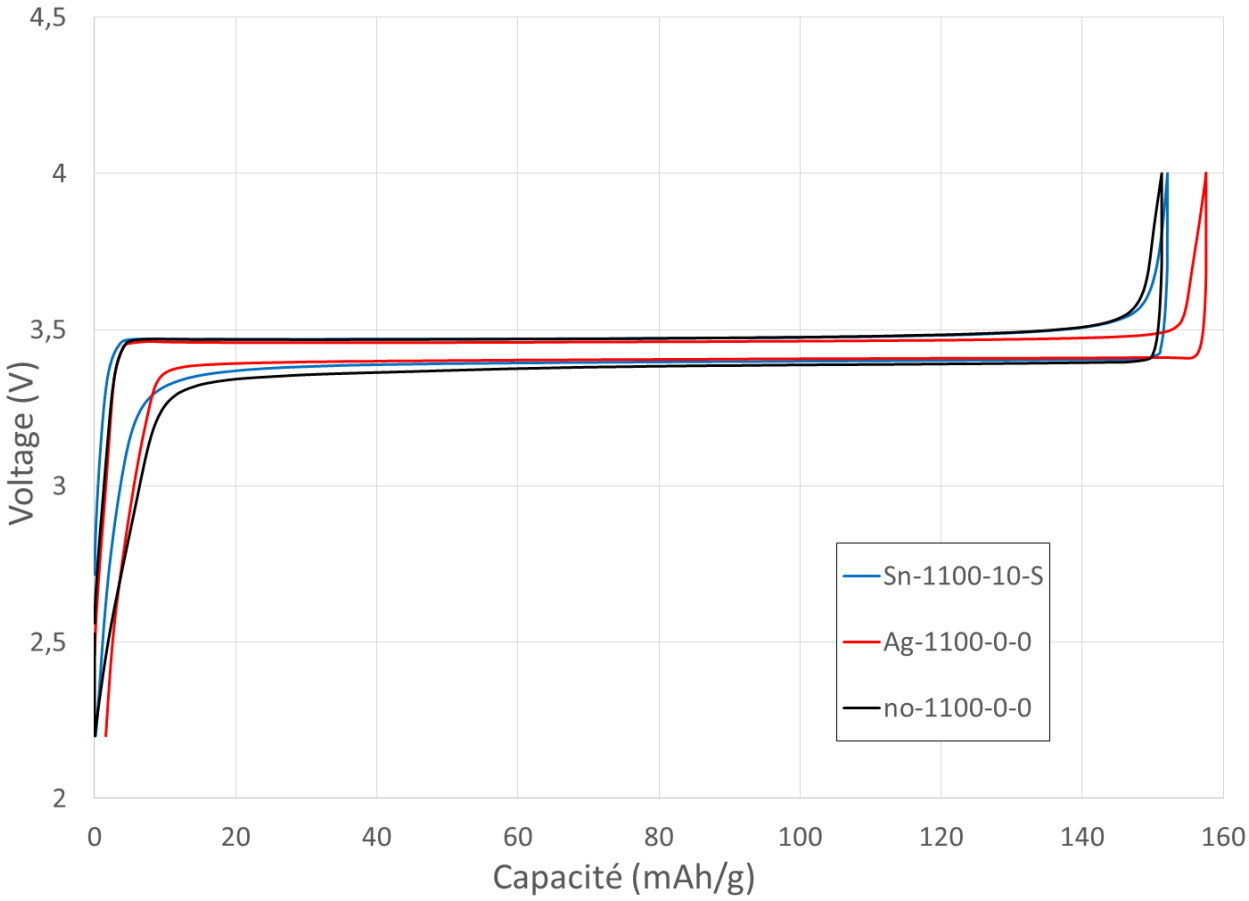
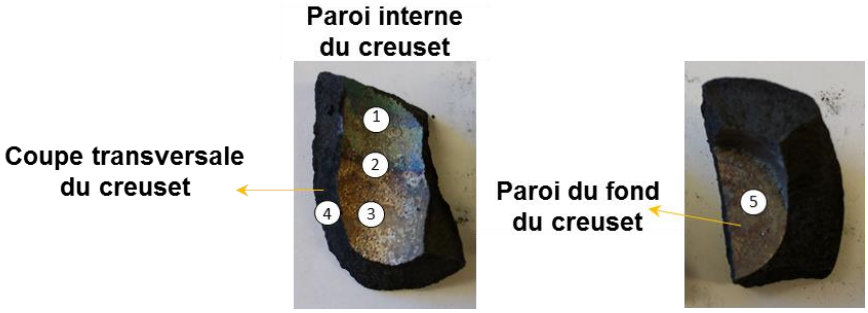


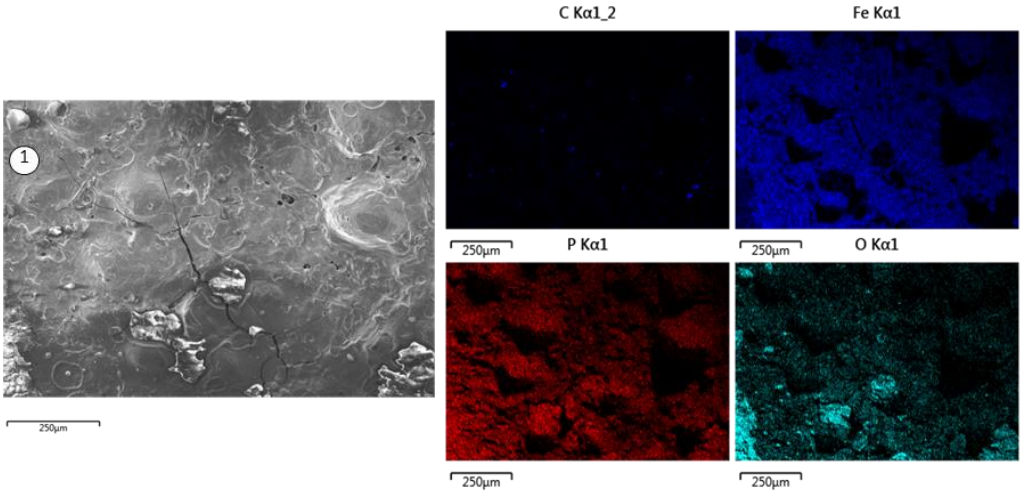
Figure A.10: Courbes galvanostatiques pour les tests no-1100-0-0, Sn-1100-10-S, et Ag-1100-0-0

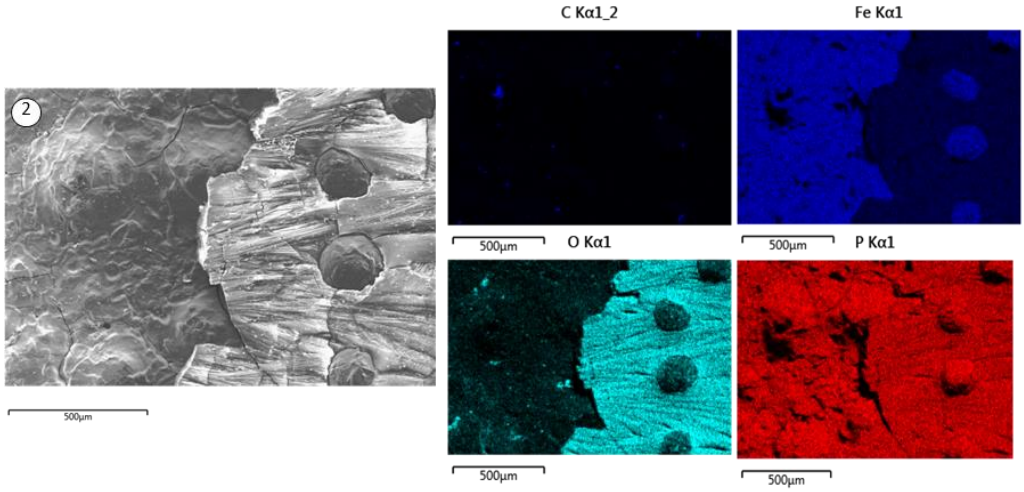
ANNEXE E. CARTOGRAPHIE (IMAGES SEM) DES PAROIS INTERNES DU CREUSET, TESTS no-1100-0-0 ET Ag-1100-0-0

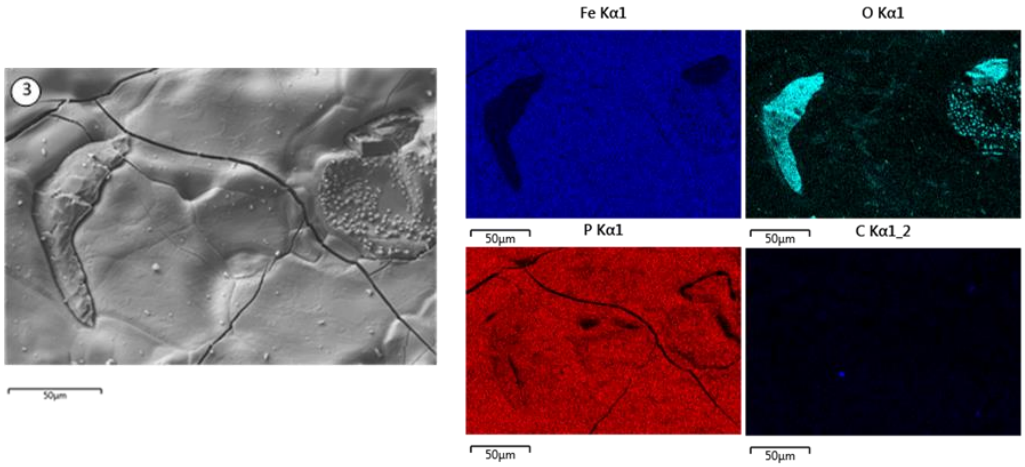
SECTION CONFIDENTIELLE JUSQU'AU 21 DÉCEMBRE 2023

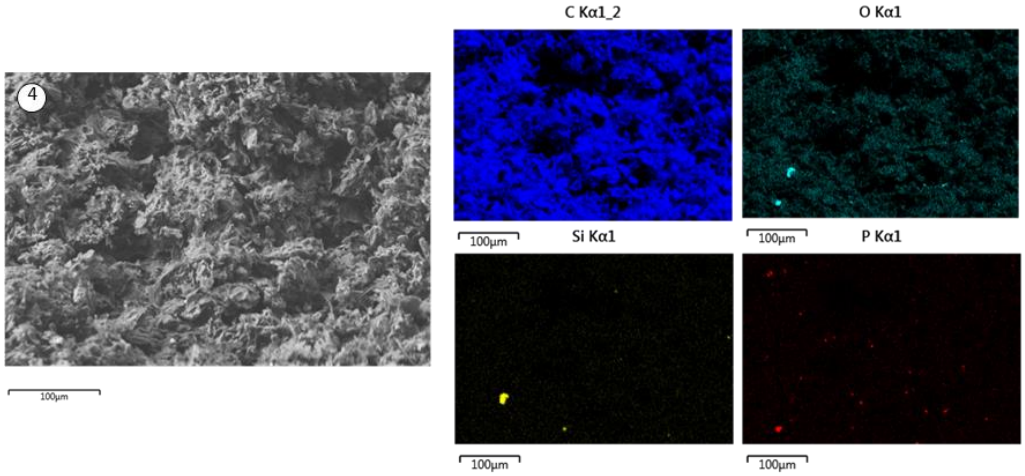
TEST no-1100-0-0

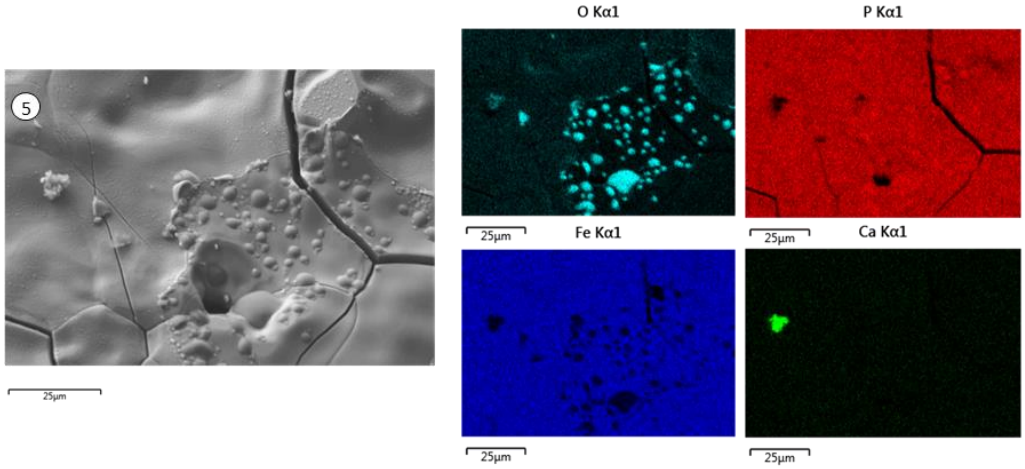




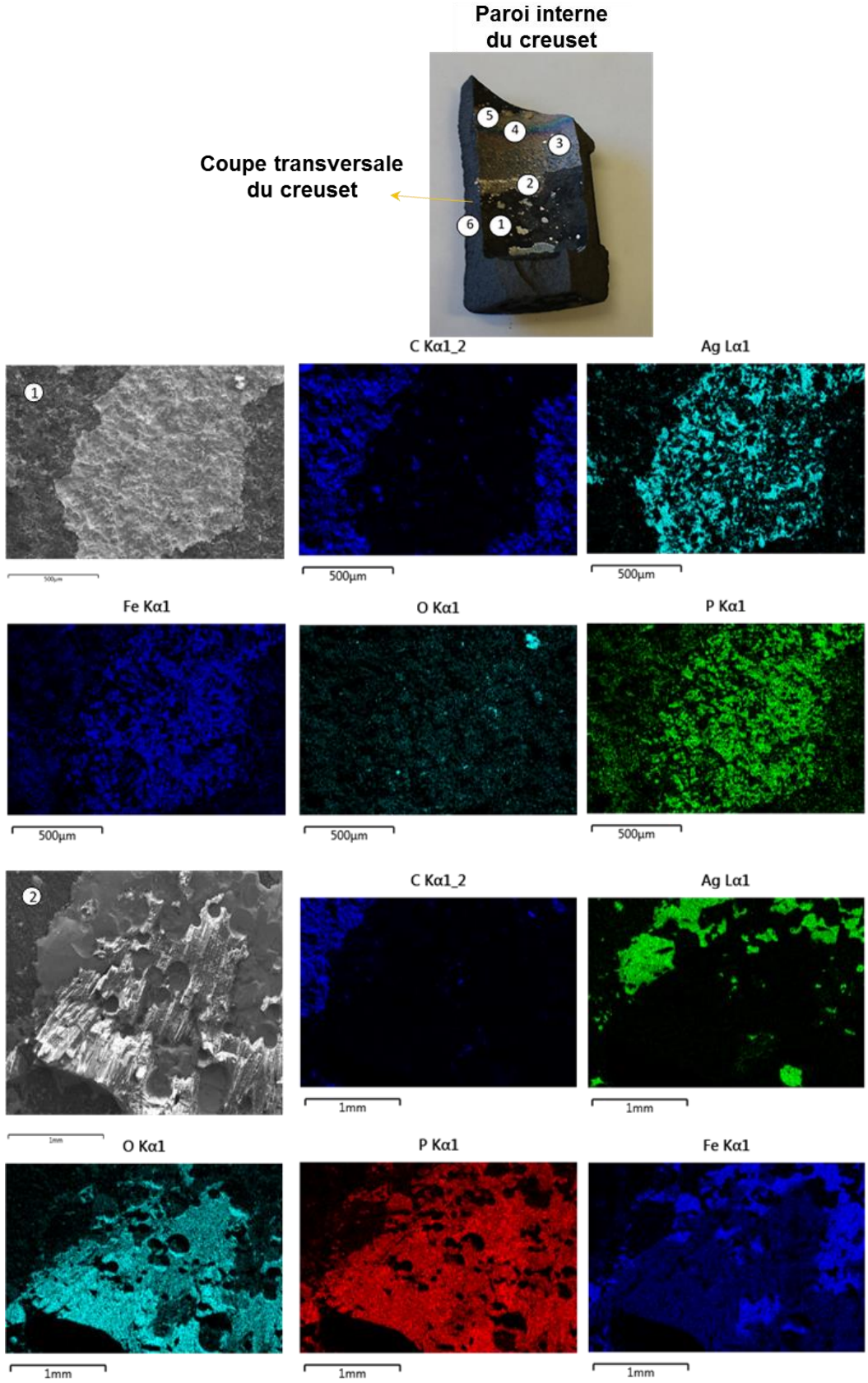

2
500µm
C Kα1_2
Fe Kα1
500µm
500µm
O Kα1
P Kα1
500µm
500µm

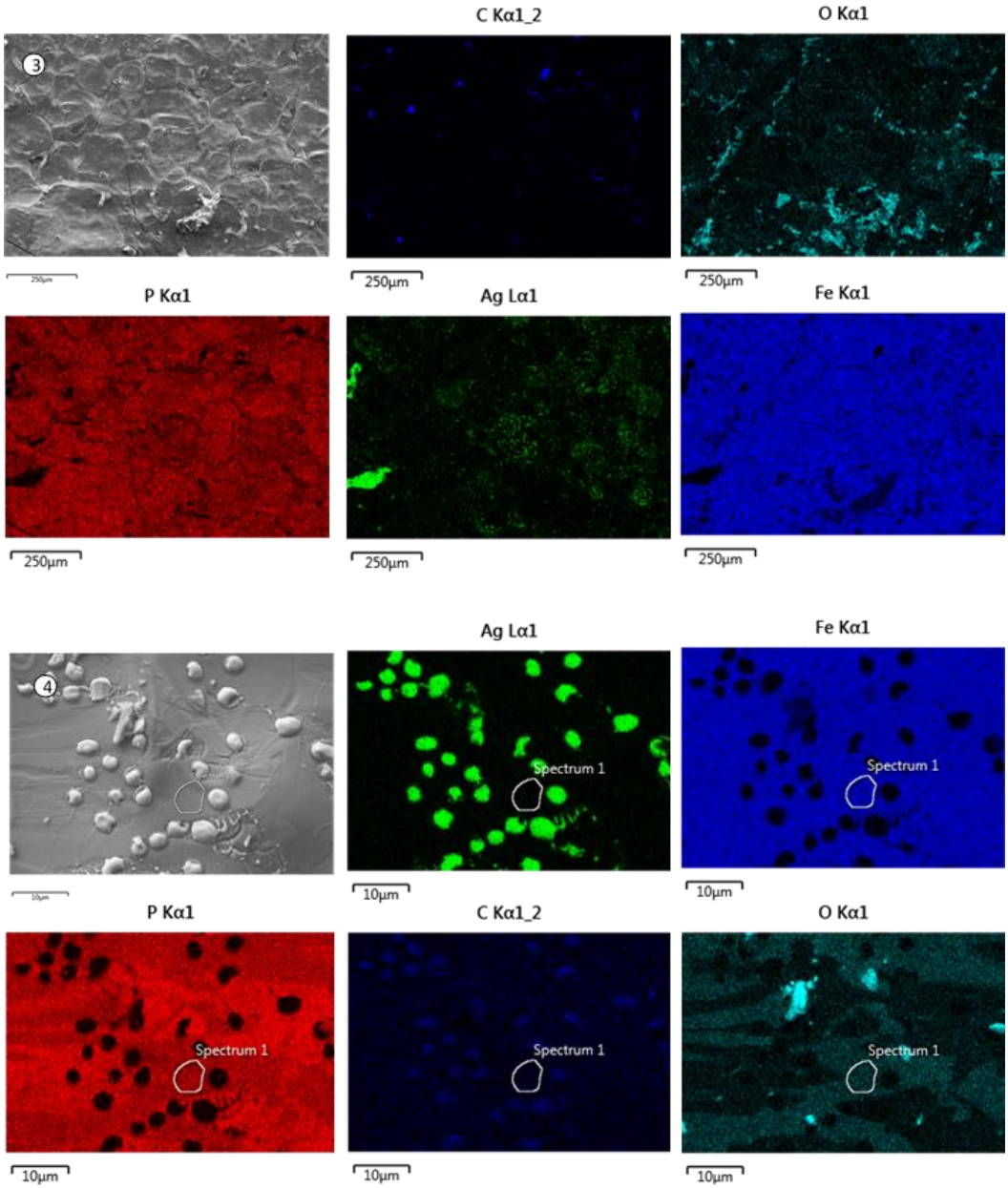

3
50µm
Fe Kα1
O Kα1
50µm
50µm
P Kα1
C Kα1_2
50µm
50µm

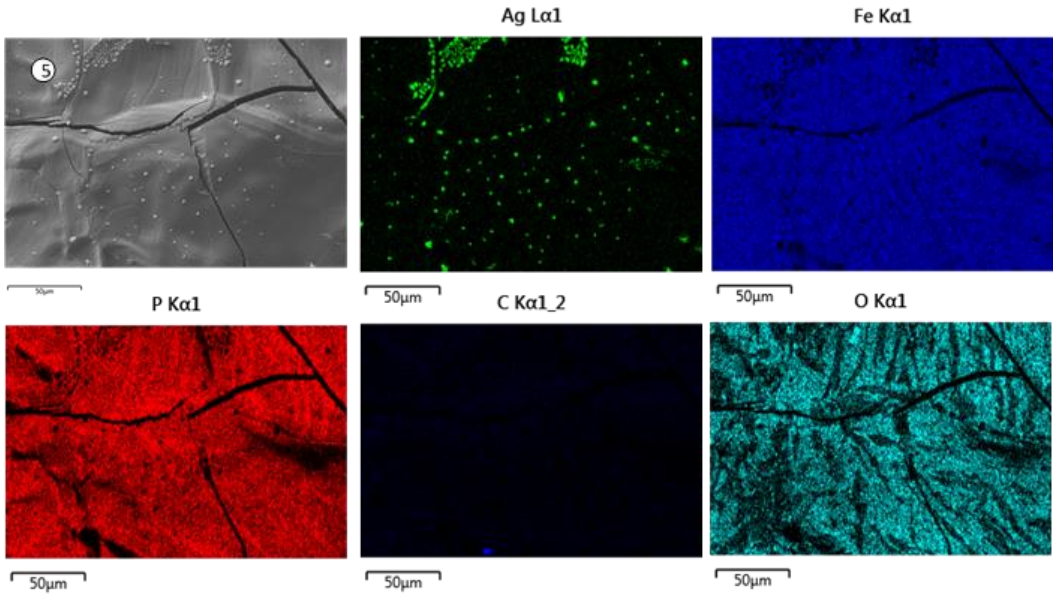

4
100µm
C Kα1_2
O Kα1
100µm
100µm
Si Kα1
P Kα1
100µm
100µm

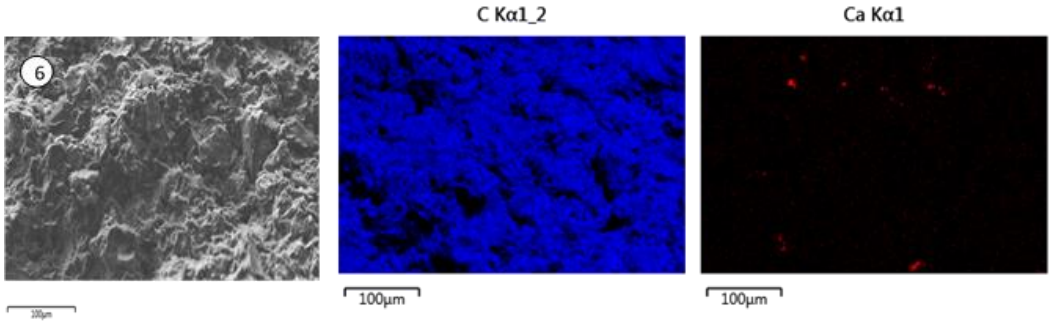

5
25µm
O Kα1
P Kα1
Fe Kα1
Ca Kα1
25µm
25µm
25µm
25µm

TEST Ag-1100-0-0




C Kα1_2
O Kα1
3
250µm
250µm
250µm
P Kα1
Ag Lα1
Fe Kα1
250µm
250µm
250µm
Ag Lα1
Fe Kα1
4
Spectrum 1
Spectrum 1
10µm
10µm
P Kα1
C Kα1_2
O Kα1
Spectrum 1
Spectrum 1
Spectrum 1
10µm
10µm
10µm


Ag Lα1
Fe Kα1
5
50µm
50µm
P Kα1
C Kα1_2
O Kα1
50µm
50µm
50µm


C Kα1_2
Ca Kα1
6
100µm
100µm